

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Цао Цзесян

УДК 539.264, 535.375.54, 535.4, 537.533.35

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ МОДИФІКУВАННЯ
ГЕТЕРОСИСТЕМ НА ТЕЛУРИДІ КАДМІЮ, ІНІЦІЙОВАНІ
НАНОСЕКУНДНОЮ ДІЄЮ ІНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ**

105 Прикладна фізика та наноматеріали
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Цао Цзесян Цао Цзесян

Наукові керівники:

Стронський Олександр Володимирович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

Левицький Сергій Миколайович, кандидат технічних наук, старший дослідник.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Цао Цзесян. Термодинамічні та кінетичні процеси модифікування гетеросистем на телуриді кадмію, ініційовані наносекундною дією інтенсивного лазерного випромінювання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Дисертаційні дослідження присвячені встановленню та опису закономірностей термодинамічних (нагрів, фазові переходи) та кінетичних (дифузія, масоперенос) процесів у телуриді кадмію та гетеросистемі плівка металу/CdTe при потужному наносекундному лазерному опроміненні у різних середовищах, і, відповідно, вирішенню проблеми формування та керованої зміни фізичних (електричних, фотоелектричних, оптичних) властивостей поверхневих шарів даних напівпровідників при реалізації умов істотного відхилення від термодинамічної рівноваги. При теоретичному описі експериментальних результатів буде враховано часова та просторова нелокальність у кінетичних явищах переносу.

На основі отриманих експериментальних даних і теоретичного аналізу будуть отримані принципово нові фундаментальні та науково-практичні результати щодо формування та модифікації нано- та мікро- розмірних шарів телуриду кадмію та кремнію, оскільки потужне наносекундне лазерне опромінення гетеросистем у різних середовищах (гази, рідини) дозволяє значно змінювати та варіювати в широкому діапазоні коефіцієнти сегрегації, дифузії і розчинності домішок, легуючих елементів та власних точкових дефектів. А також, що важливо, ефективно використовувати так званий ефект «замороження» активованих атомів та «нетепловий» процес введення заданого

легуючого елементу за механізмом бародифузії.

На основі даних досліджень в подальшому може бути створена широка гама високоефективних елементів інформаційної техніки.

Проблема формування та керованої зміни фізичних (в т.ч. електричних, оптичних) властивостей напівпровідникових гетероструктур і тонкоплівкових систем при дії потужного наносекундного лазерного випромінювання, при якому реалізуються умови істотного відхилення від термодинамічної рівноваги в умовах порушення принципу локальної термодинамічної рівноваги. Це, відповідно, потребує вивчення та опису процесів дифузії (масопереносу) та дефектоутворення в умовах порушення даного, одного з основних, принципів класичної термодинаміки. Такі умови, при яких відбуваються швидкі фазові перетворення та сублімація, реалізуються наприклад при наносекундному імпульсному лазерному опроміненні (ІЛО) напівпровідників в області фундаментального поглинання та металів.

Такий спосіб, на відміну від типових (квазірівноважних) методів вирощення та формування нано- та мікро- розмірних напівпровідникових шарів, дозволяє значно змінювати та варіювати в широкому діапазоні коефіцієнти сегрегації, дифузії і розчинності домішок, легуючих елементів, точкових дефектів у напівпровідниках та подавити ефект самокомпенсації домішкових центрів активації через так званий ефект «замороження».

Наближення локальної рівноваги справедливе, якщо час релаксації, протягом якого встановлюється рівновага у макроскопічно малих (але з великою кількістю частинок) областях, набагато менше характерного часу конкретного фізичного процесу (зокрема при ІЛО), тобто швидкість руйнування рівноваги, багато менше швидкості релаксації системи до локальної рівноваги.

Комплекс експериментальних та теоретичних досліджень дозволить отримати загальні закономірності термодинамічних та кінетичних процесів модифікування гетеросистем та оптимізувати параметри та режими лазерного опромінення для формування приповерхневих шарів у напівпровідникових

матеріалах із заданими електричними, фотоелектричними та оптичними характеристиками, що може бути використано для приладних функціональних структур різноманітного призначення (наприклад, детектування ІЧ, рентгенівського та гамма випромінювання).

Термодинамічні та кінетичні процеси модифікування гетеросистем на основі кремнію та телуриду кадмію, а саме встановлення та опис закономірностей дифузії легуючих атомів та генераційно-релаксаційних процесів у дефектній підсистемі при наносекундному лазерному опроміненні CdTe, Si та систем плівка металу/напівпровідник, коли реалізуються умови локальної часової та(або) просторової нерівноважності, зазнає сильного впливу фізичної та геометричної нелінійностей. Зокрема, відбуваються надшвидкі процеси фазових переходів – тверде тіло-газ, тверде тіло-розплав-тверде тіло з великою швидкістю поширення фазової границі (1-20 м/с). Тобто процеси переносу легуючих атомів, домішок, вакансій та міжвузлових атомів відбуваються в напівпровіднику при швидкості нагріву та охолодження $\sim 10^{10}$ К/с, швидкості плавлення-кристалізації ~ 10 м/с, що співмірне зі швидкістю поширення власне збурень концентрації. Це, з одної сторони, дозволяє отримати приповерхневі шари напівпровідників з унікальними фізичними, електричними, фотоелектричними та оптичними характеристиками, проте з другої сторони потребує кропіткого експериментального та теоретичного вивчення процесів дифузії та дефектоутворення в локально-нерівноважних умовах. Відповідно, на вирішення даної фундаментальної задачі і спрямовані дисертаційні дослідження. При цьому були виміряні та проаналізовані електричні, фотоелектричні та оптичні характеристики приповерхневих шарів CdTe після наносекундного лазерного опромінення.

Новизна дисертаційних досліджень базується на експериментальному та теоретичному описі процесів дифузії (масопереносу, дефектоутворення) з урахуванням часової та просторової нелокальностей при наносекундному лазерному опроміненні напівпровідників, які є базою функціональної фото- та оптоелектроніки - CdTe, систем плівка металу/CdTe, Si. Методи імпульсного

лазерно-індукованого твердофазного та рідкофазного легування на сьогодні інтенсивно використовуються для формування омичних та випрямляючих контактів, формування тонких бар'єрних, інверсійних та варізонних гомо- та гетеро- шарів із заданими електричними, фотоелектричними та фізичними характеристиками. Це необхідно при створенні структур для приладів фотоелектроніки, оптоелектроніки та сенсорної електроніки нового покоління.

Також, незважаючи на цілий напрямок робіт щодо наносекундної лазерно-індукованої модифікації приповерхневих шарів напівпровідників *CdTe*, *Si* та гетеросистем на їх основі, при описі фізичних процесів в них не було враховано просторову та (або) часову нелокальності. В той же час це просто необхідно для керування різноманітними фізичними параметрами при створенні напівпровідникових структур для функціональних елементів інформаційних систем.

Метою дисертаційної роботи є дослідження термодинамічних та кінетичних процесів модифікування гетеросистем на основі телуриду кадмію, ініційовані наносекундною дією інтенсивного лазерного випромінювання.

У дисертації було отримано *наступні наукові результати*:

Розроблена методика лазерно-індукованого легування і утворення *p-n* переходу в кристалах *CdTe*. Під дією лазерного випромінювання долається феномен самокомпенсації легуючих домішок і вводиться висока концентрація *In* в тонкий поверхневий шар *CdTe* і можна отримати мілкі та різкі *p-n* переходи. Підтверджена перевага лазерного легування з відносно товстою легуючою плівкою *In*. Вищенаведена методика забезпечує лазерно-індуковане легування без нагріву області товстої плівки *In* і кристалу *CdTe*, уникаючи термічноіндукованих змін та погіршення структури і характеристик напівпровідника.

Визначено коефіцієнти масопереносу індію в *CdTe* у різних областях при наносекундному опроміненні ексімерним лазером структури *In/CdTe*. Отримано профіль розподілу атомів індію в телуриді кадмію *p*- типу після однократного опромінення структури *In/CdTe* з боку плівки індію імпульсом

ексимерного ($\lambda = 248$ нм) лазера, визначена оптимальна величина густини енергії для формування інверсного приповерхневого шару (n - типу).

Було знайдено, що в діапазоні протяжності лазерних імпульсів в межах від 7 нс до 120 нс, поріг плавлення $CdTe$ значно залежить від коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$. Завдяки тому, що глибина теплової дифузії стає значно більшою ніж глибина проникнення лазерного випромінювання в $CdTe$ для імпульсів протяжністю, довше ніж 1 мкс, вона починає залежати від спектральної залежності коефіцієнта відбивної здатності $R(\lambda)$. Було встановлено, що поріг плавлення значно змінюється із зміною довжини хвилі випромінювання λ для більш коротких лазерних імпульсів τ_p .

Встановлено, що домінуючим механізмом масопереносу при наносекундному лазерному твердофазному легуванні $CdTe$ індієм є бародифузія. Відповідно, інтенсивне та швидке проникнення атомів індію в $CdTe$ при наносекундному лазерному опроміненні структури $In/CdTe$ обумовлене значними градієнтами термонапруг, що виникають за рахунок швидких процесів нагріву, плавлення, паро- і плазмоутворення з «ударними» швидкостями протікання. Тому при формуванні різкого p - n - переходу на малій глибині у $CdTe$ при створенні детекторів доцільним є забезпечення різкого градієнту тиску, а не значний нагрів матеріалу.

Показано, що механізми концентраційної дифузії індію в $CdTe$ і зтягування атомів In фронтом лазерно-ідукованої ударної хвилі при її виникненні та поширенні не є домінуючими та визначальними механізмами масопереносу індію в структурі $In/CdTe$ з товщиною плівки In 30-400 нм при наносекундному лазерному опроміненні.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у тому, що розроблена методика лазерноіндукованого легування і утворення p - n переходу в кристалах $CdTe$ була успішно використана для виготовлення детекторів рентгенівських та γ -рентгенівських променів, які були використані в приладах з питань моніторингу та безпеки навколишнього середовища.

Отримані результати показують можливість контрольованої модифікації

фізичних властивостей $CdTe$ при виготовленні структур і приладів різного призначення на їх основі шляхом зміни концентрації домішкових атомів і власних точкових дефектів у різних частинах об'єму $CdTe$ при ІЛО та були використані для оптимізації лазерностимульованої обробки поверхні і стимульованого легування кристалів $CdTe$.

У вступі дисертаційної роботи визначено об'єкт та напрями дослідження, сформульовано мету і завдання, визначено методи дослідження, обґрунтовано актуальність та наукову новизну роботи, практичну цінність одержаних результатів та наведено дані про публікації та апробацію дисертаційних досліджень.

Перший розділ присвячено огляду та аналізу літературних даних по темі дисертаційної роботи. Розглянуто та проаналізовано роботи стосовно модифікації фізичних властивостей $CdTe$ при виготовленні структур і приладів різного призначення на їх основі.

У другому розділі наведено основні методи досліджень властивостей та створення досліджуваних структур на основі $CdTe$: технологічні процеси підготовки кристалів $CdTe$ для досліджень і виготовлення діодних структур $In/CdTe/Au$; хіміко-динамічна обробка поверхні кристалів; формування електродів; формування легованого шару, люмінесценція, фотопровідність, дослідження вольт-амперних характеристик створених діодних структур $In/CdTe/Au$.

У третьому розділі наведено результати моделювання дифузійного руху наночастинок у кристалі $CdTe$ при лазерно-індукованому легуванні. Застосування лазерного випромінювання для легування кристалів $CdTe$ в аргоні доводить, що діоди $In/CdTe/Au$ вироблені при енергетичній густині: 170 мДж/см^2 мають дуже високі випрямні властивості. Зокрема, конструкція має дуже високий прямий струм при відносно малому струмі витоку. Це є проста і реалізуєма версія теорії технології легування кристалів і формування діодних структур. Підтверджено переваги лазерного легування кристалів $CdTe$.

Лазерне легування шляхом опромінення структури $In/CdTe$ за допомогою наносекундних лазерних імпульсів – це твердофазний процес без нагрівання великої кількості кристалів $CdTe$, що дозволяє уникнути пошкодження кристала. Під дією лазера долається феномен самокомпенсації легуючих домішок і вводиться висока концентрація In в тонкий поверхневий шар $CdTe$.

Отже, в області поверхні $CdTe$, можна отримати неглибокі і гострі p - n переходи. Підтверджена перевага лазерного легування з відносно товстою легуючою плівкою In . Однією з ключових особливостей лазерної технології для легування шару кристалічного $CdTe$ p -типу з дуже високою концентрацією домішок n -типу є використання відносно товстої легуючої плівки In .

Забезпечує лазерно-індуковане легування без нагріву області товстої плівки In і кристалу $CdTe$, уникаючи термічно індукованих змін та погіршення структури і характеристик напівпровідника. Розроблена методика лазерноіндукованого легування і утворення p - n переходу в кристалах $CdTe$ була успішно використана для виготовлення детекторів рентгенівських та γ -рентгенівських променів, які були використані в приладах з питань моніторингу та безпеки навколишнього середовища.

У четвертому розділі наведено результати досліджень механізмів масопереносу індію в $Cd(Zn)Te$ при дії наносекундних лазерних імпульсів. Отримано профіль розподілу атомів індію в телуриді кадмію p -типу після однократного опромінення структури $In/CdTe$ з боку плівки індію товщиною 30 нм імпульсом ексімерного ($\lambda = 248$ нм) лазера тривалістю $\tau_p = 20$ нс при густині енергії $E_{nad} = 100$ мДж/см². Дана величина густини енергії є оптимальною для формування інверсного приповерхневого шару (n -типу). Проведено аналіз спектрів пропускання фотопровідності та фотолюмінесценції.

Виявлено, що глибина дифузії становить 100 нм і спостерігається пік при 6 нм, що вказує на перевищення дрейфової складової швидкості атомів за дифузійну. Встановлено, що коефіцієнт масопереносу атомів In в $CdTe$ при наносекундному лазерному опроміненні структури плівка $In/CdTe$ залежить від відстані від поверхні $CdTe$ і зростає, що пов'язано зі швидкою зміною з часом

неоднорідної деформації кристалічної решітки (наростанням та спадом $gradP$) у процесі дифузії індію. Визначено коефіцієнти масопереносу індію в $CdTe$ у різних областях при наносекундному опроміненні ексимерним лазером структури $In/CdTe$ з товщиною плівки In 30 нм з боку металу при $E_{nad} = 100$ мДж/см²: $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $D_1 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $D_2 = 1,46 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_3 = 5,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

У п'ятому розділі представлено результати досліджень залежності порога плавлення $CdTe$ від довжини хвилі та часу дії імпульсу лазерного випромінювання. Було знайдено що в діапазоні протяжності лазерних імпульсів в межах від 7 нс до 120 нс, поріг плавлення $CdTe$ значно залежить від коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$. Завдяки тому що глибина теплової дифузії стає значно більше ніж глибина проникнення лазерного випромінювання в $CdTe$ для імпульсів протяжністю довше ніж 1 мкс, вона починає залежати від спектральної залежності коефіцієнта відбивної здатності $R(\lambda)$. Було встановлено що поріг плавлення значно змінюється коли довжина хвилі випромінювання λ змінюється для більш коротших протяжностей лазерних імпульсів τ_p . Було знайдено що зміни в параметрах нерівноважних надлишкових носіїв, таких як збільшення в швидкості поверхневої рекомбінації C від 10^3 м/с до 10^5 м/с і також в глибині дифузії L_D від 0,4 мкм до 2 мкм може змінювати поріг плавлення $CdTe$ щонайменше на 25%. Модуляція протяжності імпульсів рубінового лазера в межах (20 ± 5) нс приводить до 35% зміни відносного порога плавлення $\Delta I_{th}/I_{th}$. Обчислені значення порога плавлення $CdTe$ добре співвідносяться добре з експериментальними даними відомими з літератур. Отримані результати були використані для оптимізації лазерностимульованої обробки поверхні і стимульованого легування кристалів $CdTe$.

У шостому розділі наведено результати досліджень процесів масопереносу індукованих лазерними наносекундними імпульсами та формування сильнолегованих шару в твердих розчинах на основі телуриду кадмію. Було встановлено, що домінуючим механізмом масопереносу при наносекундному лазерному твердофазному легуванні $CdTe$ індієм є

бародифузія. Відповідно, інтенсивне та швидке проникнення атомів індію в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* обумовлене значними градієнтами термонапруг, що виникають за рахунок швидких процесів нагріву, плавлення, паро- і плазмоутворення з «ударними» швидкостями протікання. Тому при формуванні різкого *p-n*- переходу на малій глибині у *CdTe* при створенні детекторів доцільним є забезпечення різких градієнтів тиску, а не значний нагрів. Показано, що механізми концентраційної дифузії індію в *CdTe* і затягування атомів *In* фронтом лазерно-ідукованої ударної хвилі при її виникненні та поширенні не є домінуючими та визначальними механізмами масопереносу індію в структурі *In/CdTe* з товщиною плівки *In* 30-400 нм при наносекундному лазерному опроміненні. Встановлено, що середня дрейфова швидкість переміщення атомів *In* в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* при $E_{nad} = 100 \text{ мДж/см}^2$ становить за різними розрахунками 3...24 см/с. Атоми *In* дифундують під дією механічної сили градієнту деформацій. Зроблені теоретичні розрахунки в рамках даної роботи можуть бути застосовані до більшості структур плівка металу-напівпровідник для поведення аналізу масопереносу у поверхневих шарах та об'ємі структури при ІЛО в процесі виготовлення функціональних напівпровідникових структур різного роду застосування.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 5 статтях у фахових вітчизняних та міжнародних наукових журналах (2 статті - третій квартиль міжнародних науково-метричних баз SCOPUS та WoS; 1 стаття - четвертий квартиль міжнародних науково-метричних баз SCOPUS та WoS), 2 статті у фаховому вітчизняному журналі та 4 тезах доповідей на конференціях.

Ключові слова: *CdTe*, *CdZnTe*, *In/CdTe* лазерне опромінення, масоперенос, легування. лазерне легування, наносекундне лазерне опромінення, ударна хвиля, дифузія, детектори рентгенівського та γ -випромінювання.

SUMMARY

Cao Zexiang. Thermodynamic and kinetic processes of modification of heterosystems on cadmium telluride initiated by nanosecond action of intense laser radiation. – Qualifying scientific work on manuscript rights. Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural sciences in the specialty 105 Applied physics and nanomaterials. - National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2025.

Dissertation studies are devoted to establishing and describing regularities of thermodynamic (heating, phase transitions) and kinetic (diffusion, mass transfer) processes in cadmium telluride and the metal film/*CdTe* heterosystem under powerful nanosecond laser irradiation in various environments. and, accordingly, solving the problem of formation and controlled change of the physical (electrical, photoelectric, optical) properties of the surface layers of these semiconductors when implementing conditions of significant deviation from thermodynamic equilibrium. The theoretical description of the experimental results will take into account temporal and spatial non-locality in the kinetic transfer phenomena.

Based on the obtained experimental data and theoretical analysis, fundamentally new fundamental and scientific-practical results will be obtained regarding the formation and modification of nano- and micro-sized layers of cadmium and silicon telluride, because powerful nanosecond laser irradiation of heterosystems in various media (gases, liquids) allows to significantly change and vary in a wide range the coefficients of segregation, diffusion and solubility of impurities, alloying elements and intrinsic point defects.

And also, what is important, effectively use the so-called effect of "freezing" of activated atoms and the "non-thermal" process of introducing a given doping element by the barodiffusion mechanism.

On the basis of these studies, a wide range of highly effective elements of information technology can be created in the future.

The problem of the formation and controlled change of the physical (including electrical, optical) properties of semiconductor heterostructures and thin-film systems under the action of powerful nanosecond laser radiation, in which conditions of significant deviation from thermodynamic equilibrium are realized, and especially in conditions of violation of the principle of local thermodynamic equilibrium.

This, accordingly, requires the study and description of the processes of diffusion (mass transfer) and defect formation in conditions of violation of this, one of the main principles of classical thermodynamics. Such conditions, under which rapid phase transformations and sublimation occur, are realized, for example, during nanosecond (pulse) laser irradiation (PLI) of semiconductors in the field of fundamental absorption and metals. This method, in contrast to typical (quasi-equilibrium) methods of growing and forming nano- and micro-sized semiconductor layers, makes possible to significantly change and vary in a wide range the coefficients of segregation, diffusion and solubility of impurities, doping elements, point defects in semiconductors and suppress the effect of self-compensation impurity activation centers due to the so-called "freezing" effect.

The approximation of local equilibrium is valid if the relaxation time during which equilibrium is established in macroscopically small (but with a large number of particles) regions is much less than the characteristic time of a specific physical process (in particular, in the case of PLI), i.e., the rate of equilibrium destruction is much less than the rate of relaxation of the system to the local balance.

A complex of experimental and theoretical studies will allow to obtain general regularities of thermodynamic and kinetic processes of heterosystem modification and to optimize conditions and regimes of laser irradiation for the formation of near-surface layers of semiconductors with specified electrical, photoelectric and optical characteristics, which can be used for instrumented functional structures of various applications (for example, detection of *IR*, X-ray and gamma radiation).

Thermodynamic and kinetic processes of modification of heterosystems based on silicon and cadmium telluride, namely establishment and description of laws of diffusion of alloying atoms and generation-relaxation processes in the defective

subsystem during nanosecond laser irradiation of *CdTe*, *Si* and metal film/semiconductor systems, when conditions of local temporal and/or spatial imbalance, strong influence of physical and geometric nonlinearities are realized.

In particular, ultrafast processes of phase transitions occur - solid-gas, solid-melt-solid with a high speed of propagation of the phase boundary (1-20 m/s). That is, the transfer processes of dopant atoms, impurities, vacancies, and interstitial atoms occur in the semiconductor at a heating and cooling rate of $\sim 10^{10}$ K/s, a melting-crystallization rate of ~ 10 m/s, which is commensurate with the speed of propagation of concentration disturbances. This, on the one hand, makes it possible to obtain near-surface layers of semiconductors with unique physical, electrical, photoelectric and optical characteristics, but on the other hand, it requires detail experimental and theoretical study of diffusion processes and defect formation in locally non-equilibrium conditions. Accordingly, the dissertation research is aimed at solving this fundamental problem. At the same time, the electrical, photoelectric and optical characteristics of the near-surface *CdTe* layers after nanosecond laser irradiation were measured and analyzed.

The novelty of the dissertation research is based on a detailed experimental and theoretical description of diffusion processes (mass transfer, defect formation) taking into account temporal and spatial nonlocality during nanosecond laser irradiation of semiconductors, which are the basis of functional photo- and optoelectronics - *CdTe*, metal film/*CdTe*, *Si* systems, etc.

The methods of pulsed laser-induced solid-phase and liquid-phase doping are currently intensively used for the formation of ohmic and rectifying contacts, the formation of thin barrier, inversion and varizon homo- and hetero-layers with specified electrical, photoelectric and physical characteristics. This is necessary when creating structures for devices of photoelectronics, optoelectronics and sensor electronics of a new generation.

Also, despite a whole line of work on nanosecond laser-induced modification of the near-surface layers of *CdTe*, *Si* semiconductors and heterosystems based on them, spatial and (or) temporal non-locality was not taken into account when

describing physical processes. At the same time, it is simply necessary to control various physical parameters when creating semiconductor structures for functional elements of information systems.

The aim of the dissertation is to study the thermodynamic and kinetic processes of modification of heterosystems based on cadmium telluride, initiated by the nanosecond action of intense laser radiation.

The following scientific results were obtained in the dissertation:

The method of laser-induced doping and formation of a p-n junction in *CdTe* crystals has been developed. Under the influence of laser radiation, the phenomenon of self-compensation of alloying impurities is overcome and a high concentration of In is introduced into the thin surface layer of *CdTe*, and shallow and sharp p-n transitions can be obtained. The advantage of laser alloying with a relatively thick alloying film of In has been confirmed.

The developed technique provides laser-induced doping without heating the region of the thick In film and *CdTe* crystal, avoiding thermally induced changes and deterioration of the structure and characteristics of the semiconductor.

Mass transfer coefficients of indium in *CdTe* were determined in different regions during nanosecond irradiation of the *In/CdTe* structure with an excimer laser.

The distribution profile of indium atoms in *p*-type cadmium telluride was obtained after a single irradiation of the *In/CdTe* structure from the side of the indium film with an excimer ($\lambda = 248$ nm) laser pulse, and the optimal value of the energy density for the formation of the inverse near-surface layer (*n*-type) was determined.

It was found that in the laser pulse length range from 7 ns to 120 ns, the melting threshold of *CdTe* significantly depends on the absorption coefficient $\alpha(\lambda)$. Due to the fact that the depth of thermal diffusion becomes significantly greater than the penetration depth of laser radiation in *CdTe* for pulses longer than 1 μ s, it begins to depend on the spectral dependence of the reflectivity coefficient $R(\lambda)$. It was established that the melting threshold changes significantly when the radiation wavelength λ changes for shorter lengths of laser pulses τ_p . It was established that the dominant mechanism of mass transfer during nanosecond laser solid-phase doping of

CdTe with indium is baro-diffusion. Accordingly, the intense and rapid penetration of indium atoms into *CdTe* during nanosecond laser irradiation of the *In/CdTe* structure is due to significant gradients of thermal stresses arising due to rapid processes of heating, melting, vapor and plasma formation with "shock" flow rates. Therefore, when forming a sharp p-n junction at a shallow depth in *CdTe*, when creating detectors, it is advisable to provide sharp pressure gradients, rather than significant heating.

It is shown that the mechanisms of concentration diffusion of indium in *CdTe* and entrainment of In atoms by the laser-induced shock wave front during its occurrence and propagation are not the dominant and determining mechanisms of indium mass transfer in the *In/CdTe* structure with an In film thickness of 30-400 nm under nanosecond laser irradiation.

The practical value of the dissertation is that the developed technique of laser-induced doping and formation of a *p-n* junction in *CdTe* crystals was successfully used for the manufacture of X-ray and γ -ray detectors, which were used in devices for environmental monitoring and safety. The obtained results show the possibility of controlled modification of the physical properties of *CdTe* in the manufacture of structures and devices for various purposes based on them by changing the concentration of impurity atoms and intrinsic point defects in different parts of the *CdTe* volume during *PLI* and were used to optimize laser-stimulated surface treatment and stimulated doping of *CdTe* crystals .

The introduction defines the directions and object of research, formulates the goal and tasks, defines research methods, substantiates the relevance and scientific novelty of the dissertation work, the practical value of the obtained results, and provides data on the publication and approval of dissertation research.

The first chapter is devoted to the review and analysis of literary data on the topic of the dissertation. Works related to the modification of the physical properties of *CdTe* in the manufacture of structures and devices for various purposes based on them were considered and analyzed.

The second chapter presents the main methods of studying the properties and creating the studied structures based on *CdTe*: technological processes of preparing *CdTe* crystals for research and manufacturing of diode structures *In/CdTe/Au*; chemical-dynamic treatment of the surface of crystals; electrode formation; doped layer formation, luminescence, photoconductivity, study of volt-ampere characteristics of the created diode structures *In/CdTe/Au*.

The third chapter presents the results of modeling the diffusion movement of nanoparticles in a *CdTe* crystal during laser-induced doping. The use of laser radiation for doping *CdTe* crystals in argon proves that *In/CdTe/Au* diodes produced at an energy density of 170 mJ/cm^2 have very high rectifying properties. In particular, the design has a very high forward current with a relatively low leakage current. This is a simple and practical version of the theory of doping crystals and forming diode structures. The advantages of laser doping of *CdTe* crystals have been confirmed. Laser doping by irradiating the *In/CdTe* structure with nanosecond laser pulses is a solid-phase process without heating large amounts of *CdTe* crystals, which avoids crystal damage. Under the action of the laser, the phenomenon of self-compensation of doping impurities is overcome and a high concentration of In is introduced into the thin surface layer of *CdTe*. Therefore, in the area of the surface of *CdTe*, shallow and sharp p-n transitions can be obtained. The advantage of laser doping with a relatively thick doping film of In has been confirmed. One of the key features of the laser technology for doping a *p*-type crystalline *CdTe* layer with a very high concentration of *n*-type impurities is the use of a relatively thick In doping film. It provides laser-induced doping without heating the region of the thick In film and *CdTe* crystal, avoiding thermally induced changes and deterioration of the structure and characteristics of the semiconductor. The developed technique of laser-induced doping and formation of a p-n junction in *CdTe* crystals was successfully used for the manufacture of X-ray and γ -ray detectors, which were used in devices for environmental monitoring and safety.

The fourth chapter presents the results of studies of the mechanisms of indium mass transfer in *Cd(Zn)Te* under the action of nanosecond laser pulses. The

distribution profile of indium atoms in p-type cadmium telluride was obtained after a single irradiation of the *In/CdTe* structure from the indium film with a thickness of 30 nm by an excimer ($\lambda = 248$ nm) laser pulse with a duration of $\tau_p = 20$ ns at an energy density $E_{pad} = 100$ mJ/cm². This value of the energy density is optimal for the formation of an inverse near-surface layer (*n*-type). The analysis of transmission, photoconductivity and photoluminescence spectra has been carried out.

It was found that the depth of diffusion is 100 nm and a peak is observed at 6 nm, which indicates that the drift component of the speed of atoms exceeds the diffusion one. It was established that the mass transfer coefficient of In atoms in *CdTe* during nanosecond laser irradiation of the *In/CdTe* film structure depends on the distance from the CdTe surface and increases, which is associated with a rapid change over time in the inhomogeneous deformation of the crystal lattice (rise and fall of *gradP*) in the process of indium diffusion. The mass transfer coefficients of indium in *CdTe* were determined in different regions during nanosecond irradiation with an excimer laser of the *In/CdTe* structure with an In film thickness of 30 nm from the metal side at $E_{pad} = 100$ mJ/cm²: $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, $D_1 = 3.9 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, $D^2 = 1.46 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, $D_3 = 5.2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

The fifth chapter presents the studies results of the *CdTe* melting threshold dependence on the wavelength and duration of the laser radiation pulse. It was found that in the laser pulse length range from 7 ns to 120 ns, the melting threshold of *CdTe* significantly depends on the absorption coefficient $\alpha(\lambda)$. Due to the fact that the depth of thermal diffusion becomes significantly greater than the penetration depth of laser radiation in *CdTe* for pulses longer than 1 μ s, it begins to depend on the spectral dependence of the reflectivity coefficient $R(\lambda)$. It was established that the melting threshold changes significantly when the radiation wavelength λ changes for shorter lengths of laser pulses τ_p . It was established that the melting threshold changes significantly when the radiation wavelength λ changes for shorter lengths of laser pulses τ_p . It was found that changes in non-equilibrium excess carrier parameters, such as an increase in the surface recombination rate of C from 10^3 m/s to 10^5 m/s

and also in the L_D diffusion depth from 0.4 μm to 2 μm can change the melting threshold of CdTe by at least 25% .

Modulation of the ruby laser pulse length within (20 ± 5) ns leads to a 35% change in the relative melting threshold $\Delta I_{th}/I_{th}$. The calculated values of the melting threshold of CdTe correlate well with the experimental data known from the literature. The obtained results were used to optimize laser-stimulated surface treatment and stimulated alloying of CdTe crystals.

The six chapter presents the results of studies of mass transfer processes induced by laser nanosecond pulses and the formation of inversion and varison layers in solid solutions based on cadmium tellride. It was established that the dominant mechanism of mass transfer during nanosecond laser solid-phase doping of CdTe with indium is baro-diffusion. Accordingly, the intense and rapid penetration of indium atoms into CdTe during nanosecond laser irradiation of the In/CdTe structure is due to significant gradients of thermal stresses arising due to rapid processes of heating, melting, vapor and plasma formation with "shock" flow rates. Therefore, when forming a sharp p-n junction at a shallow depth in CdTe , during detectors fabricaton, it is advisable to provide sharp pressure gradients, rather than significant heating.

It is shown that the mechanisms of concentration diffusion of indium in CdTe and entrainment of In atoms by the laser-induced shock wave front during its occurrence and propagation are not the dominant and determining mechanisms of indium mass transfer in the In/CdTe structure with an In film thickness of 30-400 nm under nanosecond laser irradiation.

It was established that the average drift speed of movement of In atoms in CdTe during nanosecond laser irradiation of the In/CdTe structure at $E_{\text{pad}} = 100 \text{ mJ/cm}^2$ is, according to various calculations, 3...24 cm/s. In atoms diffuse under the influence of the mechanical force of the deformation gradient. The calculations made in the framework of this work can be applied to most metal-semiconductor film structures for the analysis of mass transfer (diffusion processes) in different parts of

the volume of the structure during PLI in the manufacturing process of various functional semiconductor structures.

The main results of the dissertation were published in 5 articles in specialized domestic and international scientific journals (2 papers - the third quartile of the SCOPUS and WoS international scientific and metric databases; 1 paper - the fourth quartile of the SCOPUS and WoS international scientific and metric databases), 2 articles in a specialized national collection of papers and 4 abstracts of reports at conferences.

Keywords: *CdTe*, *CdZnTe*, *In/CdTe*, laser irradiation, mass transfer, doping, laser induced doping, nanosecond laser irradiation, shockwave, diffusion, X/γ-ray detectors.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. S.M. Levytskyi, T. Zhao, Z. Cao, A.V. Stronski. Modeling of Diffusion Motion of in Nanoparticles in a *CdTe* Crystal during Laser-Induced Doping Physics and Chemistry of Solid State V. 22, No. 2 (2021) pp. 301-306 DOI: [10.15330/pcss.22.2.301-306](https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.301-306) (Web of Science Core Collection, SCOPUS Q4).

Здобувачем отримано експериментальні результати, проведено аналіз лазерно-індукованого легування при поверхневого шару, проведено розрахунок температурного профілю при поверхневого шару, проведено аналіз та моделювання спектрів фотопровідності, проведено аналіз існуючих методів виготовлення детекторних структур.

2. С.М. Левицький, Ц. Цао, О.В. Стронський Механізми масопереносу індію в Cd(Zn)Te при дії наносекундних лазерних імпульсів. Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка, 2023, вип. 58 С.178-186/. doi: <https://doi.org/10.15407/iopt.2023.58.178>

Здобувачем отримано експериментальні результати, проведено аналіз механізмів масоперененосу при імпульсному лазерному опроміненні (ІЛО)

напівпровідникових матеріалів, проведено розрахунок теплових процесів, що виникають при ІЛО, проведено аналіз та моделювання механізмів масопереносу у при поверхневій області метал/напівпровідник.

3. LEVYTSKYI Serhii, CAO Zexiang, KOBA Alexander, KOBA Maria Dependence of the Melting Threshold of CdTe on the Wavelength and Pulse Lifetime of Laser Radiation Materials Reports 2024, Vol. 38, No. 7 22120127-1 - 22120127-6 DOI:[10.11896/cldb.22120127](https://doi.org/10.11896/cldb.22120127) . (Web of Science Core Collection, SCOPUS Q4).

Здобувачем отримано експериментальні результати, проведено аналіз процесів, що протікають під час впливу лазерного випромінювання на приповерхневі шари структури метал/напівпровідник, проведено розрахунок ударної та теплової хвиль, термодифузії, проведено аналіз та моделювання процесів легування та формування діод них структур.

4. С.М. Левицький, Ц. Цао, О.В. Стронський. Лазерно-індуковані наносекундними імпульсами процеси масопереносу та формування інверсійних і варізонних шарів в твердих розчинах на основі телуриду кадмію. Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка, 2024, вип. 59, С.124-132 <https://doi.org/10.15407/iopt.2024.59.124>

Здобувачем отримано експериментальні результати, проведено аналіз спектрів пропускання та фотолюмінесценції, проведено розрахунок порогу плавлення при поверхневого шару напівпровідникового матеріалу, проведено аналіз існуючих методів виготовлення детекторних структур.

5. S. Levytskyi, Z. Cao, O. Koba, M. Koba Change of the Optoelectronic Properties of Semiconductor Compounds Induced by Nanosecond Laser Irradiation Pulses / *Physics and Chemistry of Solid State* V. 25, No. 4 (2024) pp. 892—902. (Web of Science Core Collection, SCOPUS Q3). DOI:[10.15330/pcss.25.4.892-902](https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.892-902)

Здобувачем отримано експериментальні результати, проведено аналіз спектрів пропускання та вольтамперних характеристик отриманих діод них структур, проведено розрахунок параметрів процесу легування при поверхневого шару, запропоновано метод твердофазного легування при поверхневого шару.

Тези наукових конференцій:

6. Cao Z., Levytskyi S. , Stronski A. Features of the origin and propagation of a shock wave in semiconductors during nanosecond laser irradiation Proceedings of the XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics” / Edited by Ihor Stolyarchuk. – Drohobych : Publishing Department of Ivan Franko DSPU, 2024. P.80.
7. Цао Цзесян, Дмитро Гнатюк, Сергій Левицький. Особливості фотоелектричних та електричних властивостей діодів на основі CdTe 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Ужгород: ТОВ "Рік-У", 2023. – С.342.
8. Ц. Цао, С.М. Левицький, О.В. Стронський. Лазерно-стимульована модифікація напівпровідників / VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи», м. Луцьк, 18.10.2024 – 19.10.2024 р. м. Луцьк: ІВВ ЛНТУ, 2024. С.147.
9. Ц. Цао, С.М. Левицький, О.В. Стронський. Акустичний відгук в напівпровідниках при лазерному опроміненні / Матеріали VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи», м. Луцьк, 18.10.2024 – 19.10.2024 р., м. Луцьк: ІВВ ЛНТУ, 2024. С.148-149.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	11
Список публікацій здобувача за темою дисертації	19
Зміст	22
Перелік умовний скорочень	25
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1 <i>Cd(Zn)Te</i> та його властивості	32
Вступ	32
1.1. Властивості матеріалів <i>CdTe</i> і <i>CdZnTe</i>	33
1.2. Структура	34
1.3. Фізичні властивості <i>CdTe</i>	36
1.3.1. Оптичні властивості	36
1.3.2. Електричні властивості	37
1.3.3. Дефекти	38
1.4. Застосування	39
1.4.1. Фотовольтаїка	39
1.4.2. Сенсорика	41
Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. Методики досліджень властивостей та створення	
досліджуваних структур на основі <i>CdTe</i>	46
Вступ	46
2.1. Технологічні процеси підготовки кристалів <i>CdTe</i> для досліджень і	
виготовлення діодних структур <i>In/CdTe/Au</i>	47
2.1.1. Хіміко-динамічна обробка поверхні кристалів	48
2.1.2. Формування електродів	49
2.1.3. Формування легованого шару	49
2.2. Фотолюмінесценція	52

	23
2.3. Методологія досліджень фотопровідності	53
2.4. Методи виготовлення діодних структур <i>In/CdTe/Au</i>	55
2.4.1. Технологічний процес виготовлення детекторів на основі <i>M-p-n</i> діодів <i>In/CdTe/Au</i>	56
Висновки до розділу 2	59
РОЗДІЛ 3. Моделювання дифузійного руху наночастинок у кристалі <i>CdTe</i> при лазерно-індукованому легуванні	60
Вступ	60
3.1. Теорія	61
3.2. Результати моделювання	65
Висновки до розділу 3	69
РОЗДІЛ 4. Залежність порога плавлення <i>CdTe</i> від довжини хвилі та часу дії імпульсу лазерного випромінювання	70
Вступ	70
4.1. Розрахунок порогу плавлення.	72
4.2. Експериментальні залежності $R(\lambda)$ і $\alpha(\lambda)$ та результати вимірювань порога плавлення	75
4.3. Теоретичний розрахунок термонапружень при імпульсному лазерному опроміненні	82
4.4. Фотолюмінесценція	84
4.5. Фотопровідність	85
Висновки до розділу 4	89
РОЗДІЛ 5. Лазерно-індуковані наносекундними імпульсами процеси масо переносу та формування інверсійних і варізонних шарів в твердих розчинах на основі телріді кадмію	90
Вступ	90
5.1. Процеси масопереносу	91
5.2. Розрахунок глибини утворення ударної хвилі	97
Висновки до розділу 5	102

РОЗДІЛ 6. Механізми масопереносу індію в $Cd(Zn)Te$ при дії наносекундних лазерних імпульсів	103
Вступ	103
6.1. Вивчення масо переносу	104
6.2. Вольт-амперні характеристики структури $In/CdTe/Au$	113
Висновки до розділу 6	115
ВИСНОВКИ.....	116
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	118

Перелік умовний скорочень

ІЛО	— імпульсне лазерне опромінення (PLI – pulse light irradiation)
ІЧ	— інфрачервоний
УФ	— ультрафіолетовий
ФЛ	— Фотолюмінесценція
ФП	— фотопровідність
NEC	— нерівноважні надлишкові носії
k_B	— стала Больцмана
УХ	— ударна хвиля
МА	— міжвузловий атом
В	— вакансії
D	— коефіцієнт дифузії
H _v	— мікротвердість
C	— теплоємність
G	— модуль зсуву
α_T	— коефіцієнт лінійного термічного розширення
R	— газова стала
η	— теплота випаровування одиниці об'єму речовини
k	— коефіцієнт теплопровідності
a	— теплопровідність

ВСТУП

Актуальність роботи. Сучасні технології в оптиці, фотоніці, оптоелектроніці та сенсоріці потребують нових та ефективних рішень, де ключовим напрямом є розробка нових функціональних матеріалів з необхідними властивостями, тому однією з актуальних задач в цьому напрямку є розробка та створення нових матеріалів із наперед заданими фізичними властивостями. *CdTe* є перспективним матеріалом для детекторів та сонячних елементів. Для виготовлення детекторів використовується високоомний напівпровідник *CdTe*. Характеристики матеріалу такі як атомний номер елементів сполуки (48, 52), густина матеріалу ($7,3 \text{ г/см}^3$) та заборонена зона (1,5 eV) сприяють сильному поглинанню високоенергетичних фотонів і, відповідно, високу ефективність детектування. Цьому також сприяють такі електронні властивості сполуки (час життя носіїв заряду, рухливість). Вищенаведенні характеристики матеріалу і є тими перевагами, які роблять *CdTe* перспективним матеріалом для детекторних та сенсорних застосувань.

Одним з ефективних методів управління властивостями напівпровідників є метод лазерної обробки, використання якого дозволяє в залежності від співвідношення величини кванта лазерного випромінення $\hbar\omega$ та ширини забороненої зони E_g трансформувати його при поверхневій ($\hbar\omega > E_g$) чи об'ємній ($\hbar\omega < E_g$) властивості. При лазерностимульованій модифікації поверхні напівпровідників є актуальним точне визначення порогу плавлення для оптимального контролю і керування фотоелектричними властивостями.

Дисертаційні дослідження присвячені встановленню та опису закономірностей термодинамічних (нагрів, фазові переходи) та кінетичних (дифузія, масоперенос) процесів у телурид кадмію та гетеросистемі плівка металу/*CdTe* при потужному наносекундному лазерному опроміненні у різних середовищах, і, відповідно, вирішенню проблеми формування та керованої зміни фізичних (електричних, фотоелектричних, оптичних) властивостей поверхневих шарів даних напівпровідників при реалізації умов істотного

відхилення від термодинамічної рівноваги. При теоретичному описі експериментальних результатів було враховано часову та просторову нелокальність у кінетичних явищах переносу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі прикладної фізики Фізико-технічного інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України у відділах фізики оптоелектронних приладів та оптоелектроніки у рамках:

держбюджетної науково-дослідної теми «Електричні, оптичні та фотоелектричні характеристики систем з наноструктурованими поверхнями та нанокристалами, фізичні механізми перетворення випромінювання в сучасних оптоелектронних структурах для розроблення новітніх пристроїв оптоелектроніки, сенсорики, енергоощадних засобів освітлення, засобів реєстрації і збереження інформації» (ІІІ-04-21), державний реєстраційний номер 0121U107979; а також у рамках співпраці з підрозділом «Матеріали для енергетики та оптоелектроніка» лабораторії Сонгхан лейк матеріалс, Донггуан, Гуандонг 523808, Китай (Energy Materials and Optoelectronics Unit, Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan, Guangdong 523808, China), договору про співпрацю Фізико-технічного інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (кафедра прикладної фізики) та Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України у відділах фізики оптоелектронних приладів та оптоелектроніки.

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є дослідження термодинамічних та кінетичних процесів модифікування гетеросистем на основі телуриду кадмію, ініційовані наносекундною дією інтенсивного лазерного випромінювання.

Реалізація поставленої мети передбачала розв'язання таких наукових завдань:

- 1) Розроблення методу формування електричних контактів, які є

електрично-стабільними і забезпечують хороший електричний бар'єр, або ж омічність, що є ключовою вимогою при виготовленні детекторів.

2) Встановлення та опис закономірностей термодинамічних (нагрів, фазові переходи) та кінетичних (дифузія, масоперенос) процесів у телуриді кадмію та гетеросистемі плівка металу/*CdTe* при потужному наносекундному лазерному опроміненні у різних середовищах.

3) Вирішення проблеми формування та керованої зміни фізичних (електричних, фотоелектричних, оптичних) властивостей поверхневих шарів даних напівпровідників при реалізації умов істотного відхилення від термодинамічної рівноваги.

4) Теоретичний опис експериментальних результатів з врахування часової та просторової нелокальності у кінетичних явищах переносу.

Об'єкт дослідження – властивості телуриду кадмію та гетеросистем на основі телуриду кадмію після наносекундної дії інтенсивного лазерного випромінювання.

Предмет дослідження – термодинамічні та кінетичні процеси модифікування гетеросистем на основі телуриду кадмію, ініційовані наносекундною дією інтенсивного лазерного випромінювання.

У ході виконання дисертаційної роботи були проведенні технологічні процеси підготовки кристалів *CdTe* для досліджень і виготовлення діодних структур *In/CdTe/Au*, що в себе включали: механічну та хіміко-динамічну обробку кристалів; формування електродів; формування легованого шару.

Методи досліджень властивостей отриманих структур на основі *CdTe*: люмінесценція, фотопровідність, дослідження вольт-амперних характеристик створених діодних структур *In/CdTe/Au*.

Наукова новизна одержаних результатів

Новизна дисертаційних досліджень базується на детальному експериментальному та теоретичному описі процесів дифузії (масопереносу, дефектоутворення) з урахуванням часової та просторової нелокальностей при наносекундному лазерному опроміненні напівпровідників, які є базою

функціональної фото- та оптоелектроніки – $CdTe$, систем плівка металу/ $CdTe$, Si .

У дисертації було отримано *наступні наукові результати*:

Розроблена методика лазерно-індукованого легування і утворення p - n переходу в кристалах $CdTe$. Під дією лазерного випромінювання долається феномен самокомпенсації легуючих домішок і вводиться висока концентрація In в тонкий поверхневий шар $CdTe$ і можна отримати неглибокі і гострі p - n переходи. Підтверджена перевага лазерного легування з відносно товстою легуючою плівкою In . Розроблена методика забезпечує лазерно-індуковане легування без нагріву області товстої плівки In і кристалу $CdTe$, уникаючи термічно індукованих змін та погіршення структури і характеристик напівпровідника.

Визначено коефіцієнти масопереносу індію в $CdTe$ у різних областях при наносекундному опроміненні ексімерним лазером структури $In/CdTe$. Отримано профіль розподілу атомів індію в телуриді кадмію p -типу після однократного опромінення структури $In/CdTe$ з боку плівки індію імпульсом ексімерного ($\lambda = 248$ нм) лазера, визначена оптимальна величина густини енергії для формування інверсного приповерхневого шару (n -типу).

Знайдено, що в діапазоні протяжності лазерних імпульсів в межах від 7 нс до 120 нс, поріг плавлення $CdTe$ значно залежить від коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$. Завдяки тому, що глибина теплової дифузії стає значно більше, ніж глибина проникнення лазерного випромінювання в $CdTe$ для імпульсів протяжністю довше ніж 1 мкс, вона починає залежати від спектральної залежності коефіцієнта відбивної здатності $R(\lambda)$. Було встановлено що поріг плавлення значно змінюється коли довжина хвилі випромінювання λ змінюється для коротших протяжностей лазерних імпульсів τ_p .

Встановлено, що домінуючим механізмом масопереносу при наносекундному лазерному твердофазному легуванні $CdTe$ індієм є бародифузія. Відповідно, інтенсивне та швидке проникнення атомів індію в $CdTe$ при наносекундному лазерному опроміненні структури $In/CdTe$

обумовлене значними градієнтами термонапруг, що виникають за рахунок швидких процесів нагріву, плавлення, паро- і плазмоутворення з «ударними» швидкостями протікання. Тому при формуванні різкого р-п- переходу на малій глибині у *CdTe* при створенні детекторів доцільним є забезпечення різких градієнтів тиску, а не значний нагрів.

Показано, що механізми концентраційної дифузії індію в *CdTe* і затягування атомів *In* фронтом лазерно-ідукованої ударної хвилі при її виникненні та поширенні не є домінуючими та визначальними механізмами масопереносу індію в структурі *In/CdTe* з товщиною плівки *In* 30-400 нм при наносекундному лазерному опроміненні.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у тому, що розроблена методика лазерноіндукованого легування і утворення р-п переходу в кристалах *CdTe* була успішно використана для виготовлення детекторів рентгенівських та γ -рентгенівських променів, які були використані в приладах з питань моніторингу та безпеки навколишнього середовища.

Отримані результати показують можливість контрольованої модифікації фізичних властивостей *CdTe* при виготовленні структур і приладів різного призначення на їх основі шляхом зміни концентрації домішкових атомів і власних точкових дефектів у різних частинах об'єму *CdTe* при ІЛО та були використані для оптимізації лазерностимульованої обробки поверхні і стимульованого легування кристалів *CdTe*.

Особистий внесок здобувача – У даній дисертаційній роботі узагальнені результати експериментальних досліджень, що були виконані автором одноосібно або разом з співробітниками Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та іншими співавторами робіт. Постановка завдань та визначення напрямів дослідження, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків здійснювались разом з науковими керівниками д. ф.-м. н. Стронським О.В. та к.т.н. Левицьким С.М.

Підготовка наукових статей та тез конференцій проводилась разом із

співавторами. Автор особисто приймав участь у конференціях і представляв наукові результати у формі усних та стендових доповідей.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень доповідались та обговорювались на наступних всеукраїнських та міжнародних конференціях: XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics” / Edited by Ihor Stolyarchuk. – Drohobych 2024; 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Ужгород, 2023; *VIII Міжнародна науково-практична конференція «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»*, м. Луцьк, 2024.

Публікації

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 5 статтях у фахових вітчизняних та міжнародних наукових журналах (3 з них включені до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS , (2 статті у 3 квартилі, 1 – стаття у 4 квартилі), 2 статті у збірнику наукових праць) та 4 тези доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота містить 136 сторінок у тому числі: 117 сторінок основного тексту, 26 рисунків, 7 таблиць, список використаних джерел із найменувань на 18 сторінках.

Розділ 1 Cd(Zn)Te ТА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

Вступ

Складні напівпровідникові матеріали отримали величезної уваги як базові поглинаючі матеріали для фотоелектричних застосувань. Фундаментальна характеристика та дослідження кристалів телуриду кадмію почалися близько 60 років тому, завдяки перспективним потенційним застосуванням в оптичних та електричних полях [1-3]. Цей матеріал належить до складних напівпровідників бінарної системи II–VI. *CdTe* є одним з технологічно важливих напівпровідникових матеріалів, що мають області застосування, які вимагають високої якості і бездефектних підкладок. *CdTe* також використовується в якості детектора випромінювання через велике середнє атомне число, $Z = 50$, і високий питомий опір при кімнатній температурі [4]. Поряд з цим, телурид кадмію є достатньо економічним, що сприяє його цінності в електронних, а також фотонних системах [5, 6]. Як матеріал для сонячних елементів, *CdTe* має оптимальну ширину забороненої зони (1,49 eV) і високий коефіцієнт поглинання біля краю смуги і, таким чином, є відмінним матеріалом для фотоелектричної техніки [7]. *CdTe* є міцним і високохімічно стабільним матеріалом і тому його можна наносити з використанням великої різноманітності доступних методів, і це робить його придатним для отримання зразків з великою площею. Поряд з цим, *CdTe* має широку область застосування; однак слід визначити, що синтез цього матеріалу з високою якістю і стехіометрією все ще утруднений. Складність у вирощуванні хімічно однорідних великогабаритних кристалів перешкоджає швидкій розробці багатьох пристроїв на основі підкладки *CdTe*. Тому багато зусиль прикладається для вдосконалення синтезних технологій для вирощування високоякісного *CdTe* та споріднених сполук [8]. Для виробництва матеріалів *CdTe* були розроблені різні методи вирощування кристалів, як сублімація, вертикальний метод Бріджмена, метод горизонтального рухомого нагрівача, та ін. [9-15].

Кристали *CdTe* з прямою забороненою зоною (E_g) опинилися в центрі уваги у фотоелектричному застосуванні (PV), оскільки повідомляється про такі оптико-електронні властивості: E_g (1,49 eV), коефіцієнт поглинання ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), провідність *p*-типу, концентрація носіїв ($6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) та рухливість ($1040 \text{ см}^2/(\text{V s})$) які є оптимальними для сонячних батарей. Крім того, сполуки на основі *Cd*, такі як *CdTe* і *CdZnTe* також є широко вивченими в області α - і γ -детекторів випромінювання, завдяки їх надзвичайній переваги, такої як великий атомний номер, мала вага, висока механічна твердість, гнучкість і наявність складових матеріалів.

1.1. Властивості матеріалів *CdTe* і *CdZnTe*

Загалом, основним фактором, що впливає на ефективність практичних використань (сонячні елементи, сенсори, є якість матеріалу телуриду кадмію. Вихід бездефектних кристалів *CdTe* обмежений, що обумовлено дуже високими іонними енергіями зв'язку останніх, що також призводить до утворення *Te*-кластерів в розплаві. Це особлива властивість матеріалів II–VI групи [16]. Отже чиста фаза, хороша кристалічність та великий розмір зерен є критеріями для використання напівпровідникових матеріалів у фотоелектричному застосуванні. Високий коефіцієнт поглинання зразка забезпечує ефективне поглинання великої кількості світлової енергії і тим самим генерації великої кількості фотогенерованих носіїв перед їх рекомбінацією. Високе внутрішнє електричне поле в *p-n* області забезпечує розділення електронно-діркових пар. Таким чином підбір відповідного активного матеріалу поглинача для поглинання світла покладається не тільки на значення ширини забороненої зони, а також, на інших властивостях матеріалів, таких як *p*- або *n*- тип провідності, рухливість і час життя носіїв заряду, концентрація носіїв, діелектрична проникність. Фізико-хімічні властивості кристалів *CdTe* представлені в Таблиці 1.1 [3].

1.2 Структура

Валентні електронні конфігурації кадмію (*Cd*, атомний номер – 48) і атомів телуру (*Te*, атомний номер – 52) – $4d^{10}5s^2$ та $4d^{10}5s^25p^4$, відповідно. Оскільки електронегативність атомів *Te* є набагато сильнішою, ніж атомів *Cd*, *Te* захоплює два електрони з атома *Cd*, що призводить до зміни електронної конфігурації *Cd* від $4d^{10}5s^2$ до $4d^{10}5s^0$ і для *Te* до $4d^{10}5s^25p^6$. Фізико-хімічні параметри кристалів *CdTe* вирощених з розплаву, також були представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Фізико-хімічні властивості кристалів *CdTe* [3].

Властивість матеріалу	Символ	Значення
Хімічна формула		<i>CdTe</i>
Молекулярна вага	W	240.1
Група		Кадмій – 12, Телур - 16
Кристалічна структура		Кубічна [13]
Постійна ґратки	A	6.482 Å [13]
Діелектрична стала		10.2
Рухливість дірок	μ_h	65 $\text{cm}^2/(\text{В с})$
Рухливість електронів	μ_e	700 $\text{cm}^2/(\text{В с})$
Концентрація носіїв	P	$6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [2]
Рухливість носіїв	μ	1040 $\text{cm}^2/(\text{В с})$ [2]
Густина	D	5.85 г/см^3
Точка плавлення	M.P	1092°C [17]
Точка кипіння	B.P	1130°C
Модуль Юнга	Y	3.7×10^{11} дин/ см^2
Модуль розриву		2.2×10^8 дин/ см^2
Показник заломлення		2.67
Заборонена зона	E_g	1.5eВ (кімнатна температура) [18]
Тип забороненої зони		Пряма оптична заборонена зона [18]
Коефіцієнт поглинання	A	$>10^5 \text{ cm}^{-1}$ [19]
Коефіцієнт термічного розширення		$5.9 \times 10^{-6}/\text{K}$
Питома теплоємність	H	0.21 Дж/(г К)
Термічна провідність		$5.9 \times 10^{-6}/\text{K}$

Великорозмірні стехіометричні кристали CdTe були в основному отримані з використанням методу росту з розплаву (Bridgman- Stockbarger). Є кілька повідомлень про використання методу Чохральського (CZ), методу рухливого обігрівача (THM), методу вертикального градієнтного заморожування (VGF), та методу вертикального Бріджмена (LPVB) метод [4, 7, 10, 13–15, 19–23].

Телурид кадмію є складним напівпровідниковим матеріалом групи II–VI із кристалом із структурою цинкової обманки і відноситься до кубічних нецентросиметричних просторових груп $F\bar{4}3m(T_d^2)$. Схема атомної структури кристалів CdTe показана на рисунку 1.1.

По даним [3, 24, 25] параметр решітки кристала CdTe складає $a = 6,47832$ Å. Напівпровідникові матеріали CdTe , вирощені методом LPVB мають кристалічну структуру типу цинкової обманки [14].

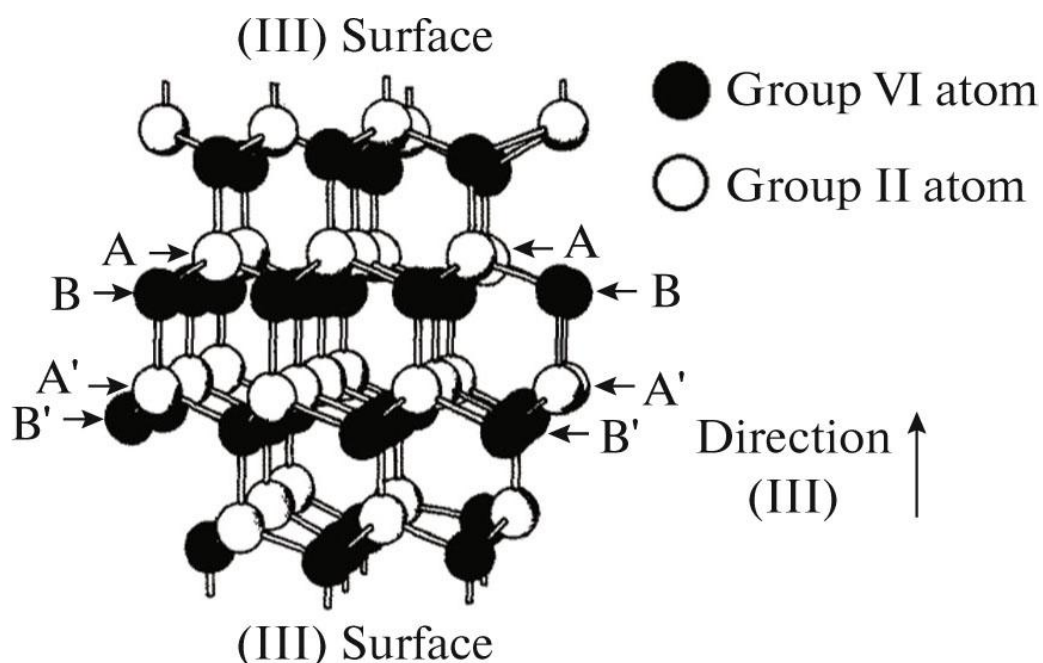


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура (цинкова обманка) сполук II–VI [13]

Шаабан та ін. [29] повідомляли, що полікристалічні тонкі плівки CdTe мають структуру цинкової обманки (кубічну). Вони також розраховували мікро-

параметри структури, розміри кристалітів і мікродеформації і прийшли до висновку, що кристалічний розмір збільшується, а мікродеформація зменшується із збільшенням товщини плівки. У більшості оптоелектронних застосувань дослідники та промисловість використовують монокристалічні зразки, оскільки належне розташування атомів, міцність зв'язку є параметрами які визначають функціонування пристрою. Ретельне визначення площин та визначення параметрів ґратки, густини, об'єм комірки, розміру частинок, щільності дислокацій, мікродеформацій тощо, щоб судити про кристал, можна отримати з даних XRD.

1.3 Фізичні властивості CdTe

1.3.1. Оптичні властивості

Монокристали телуриду кадмію мають пряму заборонену зону (1,43 eV), це дозволяє досягти максимального поглинання фотонів сонячного світла в невеликій товщини поглинача, у порівнянні з непрямозонними напівпровідниковими матеріалами, такими як кремній і германій. Хоча *CdTe* має високу токсичність і високу температуру плавлення, дослідники все ще стоять за цим кристалом в силу вищезазначених причин і оптимальних Електричні параметри відповідають потрібним для застосування в сонячних батареях. Кристали *CdTe* проявляють різкий екситонний пік на рівні 1,59 eV, ці піки свідчать про низьку концентрацію носіїв [14]. В [26] були досліджені оптичні властивості полікристалічних тонких плівок *CdTe*. Плівки осаджувалися з різними товщинами і для них були виміряні заборонені зони, при товщині плівки 700 нм ширина забороненої зони становила 1,56 eV. З іншого боку, для менших товщин плівок маємо дуже високу E_g , в межах 1,62–1,94 eV. Мікронапруження таких плівок виявляються дуже високими, у порівнянні з характерними для плівок з товщиною 700 нм. Кристали *CdTe* ефективно поглинають сонячне випромінювання у видимій області. Оптична заборонена зона і коефіцієнт поглинання є оптимальними для застосування у

сонячних батареях. Вивчалися також залежність оптичних констант від умов осадження тонких плівок кристалів, а також характер легування [27-28].

1.3.2. Електричні властивості

У загальному випадку оптико-електронні властивості є основними для підбору поглинача (абсорбера) а також віконних шарів для сонячних батарей. Для ефективного фотоелектричного пристрою електричні параметри повинні бути високими, тобто це стосується рухливості і концентрації носіїв. З іншого боку, питомий опір активного або прозорого шару повинен бути низьким, щоби підсилювати рух носія без будь-якого розсіювання або рекомбінації.

Кристали *CdTe* мають електропровідність *p*-типу, концентрації носіїв в діапазоні 10^{12} – 10^{14} /см³, рухливість варіювалася від 50-100 см²/(В с) і питомий опір порядку 10^2 – 10^5 Ом см. З вищенаведених результатів випливає, що висока мобільність посилить ефективність збирання носіїв до їх рекомбінації. Крім того, низький питомий опір зменшує розсіювання фотогенерованих носіїв в процесі транспортування в сонячних батареях [2].

Електричні властивості кристалів *CdTe* були вивчені при їх легуванні *Ge* і *Sn* [29]. Кристали вирощували вертикальним і горизонтальним методом Бріджмена відповідно, зміна електричних властивостей по відношенню до вихідних матеріалів представлена в таблиці 2. Спостерігалось, що щільність носіїв для кристалів вирощених по Бріджмену і для кристалів, вирощених з розчину, того ж порядку, але леговані кристали *CdTe* мають нижчу концентрацію носіїв, ніж чисті (нелеговані).

Ямада [27] повідомляв, що вирощені з розплаву кристали *CdTe* демонструють *p*-тип електропровідності з високим питомим опором при підвищеній температурі.

Таблиця 1.2. Електричні властивості кристалів $CdTe + Ge(Sn)$ при кімнатній температурі [29]

Метод отримання	Тип провідності	Домішка	Концентрація носіїв, $см^{-3}$	Рухливість, $см^2/(В \cdot с)$
Метод Бріджмена	p	Ge	$10^8 - 10^{10}$	70
Метод Бріджмена	p	Ge	$10^7 - 10^8$	70–80
Метод Бріджмена	n	Sn	1.5×10^6	850
Метод Бріджмена	n	Sn	2.4×10^7	710
Метод Бріджмена	n	Sn	4.7×10^6	610

1.3.3. Дефекти

Дислокації, дефекти та дефекти упаковки можуть негативно вплинути на придатність кристалів для будь-якого застосування. Таким чином, бездефектні кристали є потреба часу для проведення фундаментальних досліджень та виготовлення пристроїв у різноманітних сферах [1]. В [13] повідомили про щільність дислокацій для кристалів $CdTe$ вирощених з використанням методу Бріджмена в межах від 8×10^3 до $2 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$. Цікаво відзначити, що для будь-якого методу росту важлива якість вихідних матеріалів, особливо у випадку кристалів $CdTe$ низька чистота матеріалів призводить до намокання в ампулі. Вихідний матеріал має бути належним чином очищений і чисті ампули необхідно висушити, і тому що навіть атмосфера може постачати кисень на Cd і Te під час процесу кристалізації. Структурні дефекти, домішки, дислокації, тощо на поверхні кристалів негативно впливають на фотоелектричні характеристики пристрою. З цього приводу інформація/дослідження щодо форми дефектів у кристалі $CdTe$ є важливою/ми. Процеси утворення дефектів у вигляді двійників, зерен тощо в кристалах $CdTe$ і $CZT (Cd(Zn)Te)$ мають різні механізми.

Утворення кластерів Te є основною причиною полікристалічної структури структура, як повідомляє Fiederle, et al. [30]. Ці автори також припускають, що перегрів в матеріалі допоможе подолати цю проблему. Низька теплопровідність ($0,06 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$) кристалів $CdTe$ є наступним основним

джерелом для двійників і зерен. Якість вихідних кристалів $CdTe$ визначає їх ефективність у фотовольтаїчних та сенсорних застосуваннях.

1.4. Застосування

1.4.1. Фотовольтаїка

Повідомляється про ефективність 16,5% сонячний елемент $CdTe$ для комерційних модулів коефіцієнт корисної дії (ККД) становить 11%. Типова структура сонячної комірки $CdTe$ включає: скляну підкладку, яка є прозорим провідним оксидом (TCO), $n-CdS$, $p-CdTe$ і, підкладку $InSb$ [31], це схематично показано на рисунку 1.2.

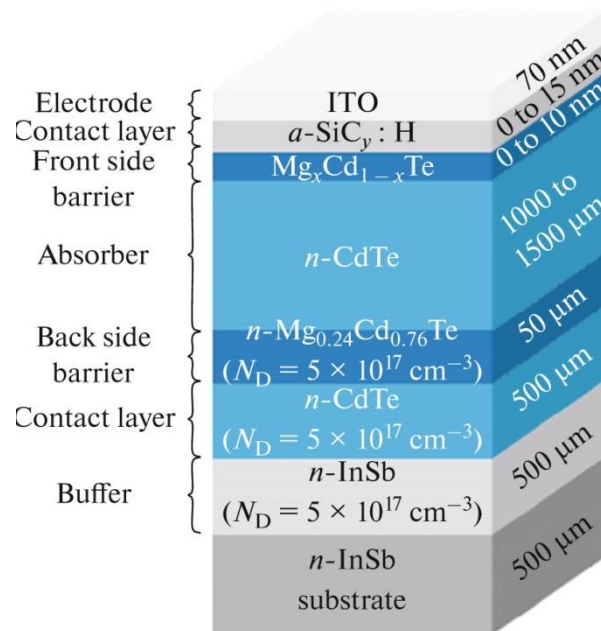


Рисунок 1.2 – Структура сонячної комірки $CdTe/Mg_xCd_{1-x}Te$ [3, 31]

Після сонячних батарей на основі Si , $CdTe$ є найбільш широко вивченим і популярним матеріалом для виготовлення сонячних елементів. Але все одно відсутній повний банк даних щодо функціональних параметрів кристалів телуриду кадмію для застосувань в цьому напрямку. Основні знання про кристали, фізичні властивості та технологічні процеси полегшують виготовлення на основі $CdTe$ транзисторів, а також сонячних елементів.

При виготовленні сонячних елементів використовують MOCVD нанесення $CdTe$ на монокристалі $GaAs$. Як домішки використовують миш'як (As) і йод (I) для отримання $CdTe$ p -типу та n -типу, відповідно. З іншого боку, структура сонячних елементів була виготовлена шляхом вирощування $CdTe$ n -типу безпосередньо на об'ємних монокристалічних підкладках $CdTe$ p -типу, як повідомлялося в [32]. На рисунку 1.3 показана схематично полікристалічна пластина з довільно розташованою кількістю зерен і монокристалічної пластини $CdTe$.

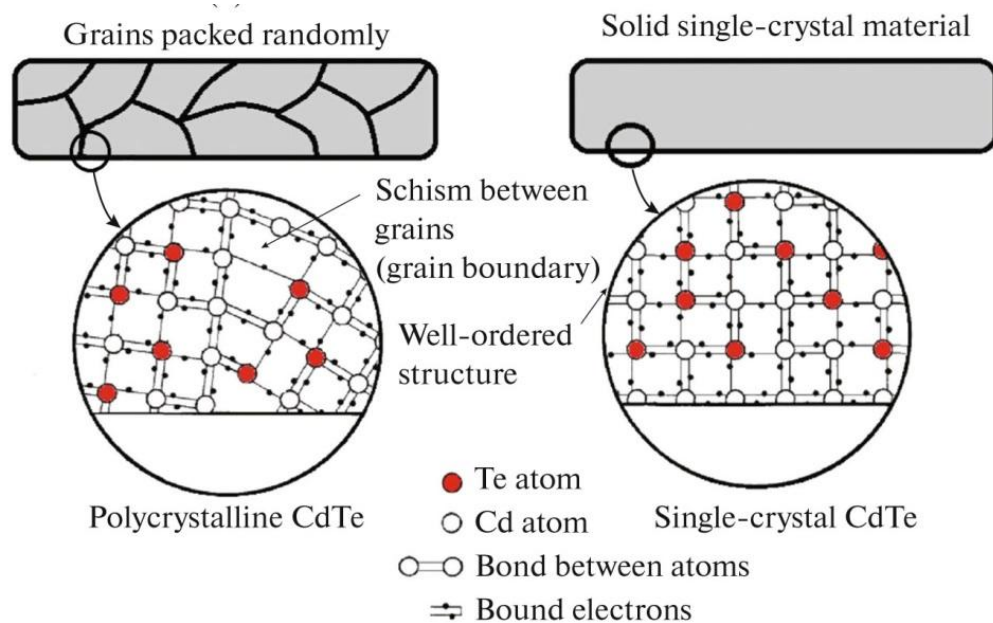


Рисунок 1.3 – Схема полікристалічного та монокристалічного кристалів $CdTe$ [32]

В [33] повідомили, що, сонячні елементи $CdTe$ показали покращення ефективності (η) завдяки розвитку можливість ефективного зворотного контакту або заднього відбивача, зміною забороненої зони шляхом легування $CdSe_xTe_{1-x}$ в поглинанні $CdTe$, заміщенням сульфід кадмію прозорим буферним шаром $MgZnO$ та іншою переробленою структурою сонячної комірки (рис. 1.4).

В [34] повідомлялось про 15,8% ККД для сонячного елементу на основі $CdTe$. Підвищення ефективності було отримано в модифікованій конструкції пристрою сонячної батареї $CdTe$, видаленням буферного шару CdS , враховуючи нові функції наприклад, введенням міді в кристали $CdTe$ і більш прозорим n -

шаром та іншими змінами в технологічних процесах. Ці зміни допомогли досягти ефективності пристроїв до 21,5%, і пізніше покращили ся до 22,1% [35, 36].

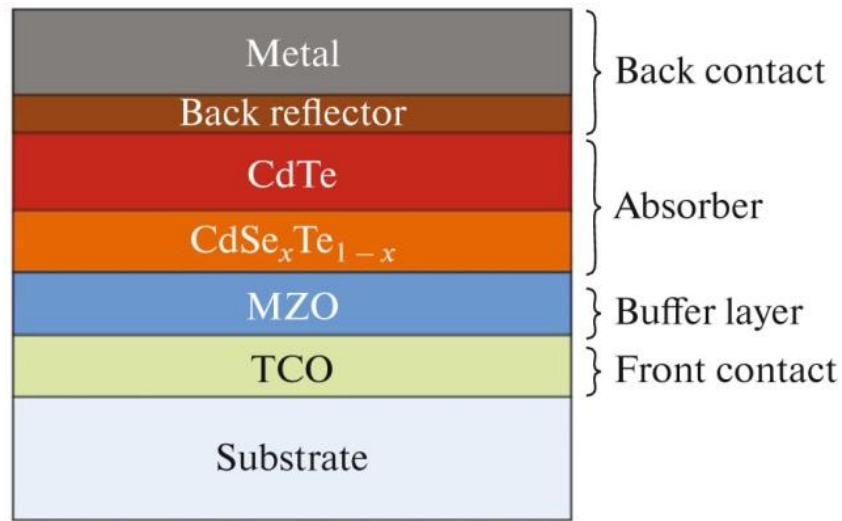


Рисунок 1.4 – Схема сонячної комірки $ITO/TCO/MZO/CdSe_xTe_{1-x}/CdTe$ /задній відбивач/металева структура пристрою [33]

Введення $CdSe$ збільшує квантову ефективність як у синій області (висока енергія) так і в довгохвильовій області (825–930 нм) [37]. Тому відповідне необхідне змішування $CdSe$ і $CdTe$ шарів шляхом активаційної обробки утворює фотоактивну $CdSe_xTe_{1-x}$ сполуку, яка має вузьку заборонену зону, ніж чистий (нелегований) $CdTe$, отже, фотони з меншою енергією також поглинається цим напівпровідником. $CdTe$ є перспективним матеріалом у фотовольтаїці [3].

1.4.2. Сенсорика

$CdTe$ є перспективним матеріалом в багатьох сенсорних застосуваннях [1, 38-47]. Напівізоляційний напівпровідник $CdTe$ пропонує сприятливе поєднання фізичних властивостей, що робить його привабливим в якості матеріалу для детекторів високоенергетичного випромінювання у широкому спектрі застосувань: систем візуалізації в безпеці та медицині, моніторингу промислових процесів, ядерної безпеки, астрономії тощо [38-47]. Напівпровідникові твердотільні детектори $CdTe$ з високим атомним числом (Z)

мають вищу квантову ефективність, ніж детектори на основі інших чутливих до рентгенівських променів та γ променів матеріалів (на основі фосфору та емульсії) або напівпровідників з низьким рівнем Z (Si , $GaAs$ тощо) [41-43]. Детектори $CdTe$ дають найкращі результати перетворення падаючих рентгенівських фотонів безпосередньо в електронно-діркові пари і отримання сигналів. Велика величина енергії забороненої зони напівпровідника дозволяє працювати детекторам при кімнатній температурі. Це дуже важливо для використання матриць піксельних детекторів для багатьох застосувань, зокрема для розробки систем зображення ядерного випромінювання.

Працездатність напівпровідникових детекторів $CdTe$ при кімнатній температурі визначається транспортом заряду і структурними властивостями наявних кристалів [39-46]. Властивості транспорту заряду визначають ефективність збирання вільних носіїв, індукованих падаючими високоенергетичними фотонами і різними джерелами шуму в кристалах. Структурні властивості матеріалів контролюють рівномірність транспорту зарядів. Нерівномірний розподіл структурних дефектів спричиняє нерівномірне перенесення заряду через нерівномірне захоплення заряду та розподіл електричного поля [43, 44].

При кімнатній температурі ядерні напівпровідникові детектори часто піддаються впливу неповного збирання фотонів, що генеруються носіїв, і це обмежує роботу датчика. У детекторах $CdTe$ це в основному пов'язано з поганим транспортом дірок, які можуть бути захоплені до досягнення катода [39-42]. Інші можливі причини погіршення функціональних характеристики детекторів (фотонно-пікова ефективність, енергетична роздільна здатність, та ефективність збирання заряду) можна пояснити суттєвими неоднорідностями матеріалу і перетворенням (зміною) системи точкових дефектів в напівпровіднику під час роботи [44, 45].

Для того, щоб досягти низького струму витоку, детектори кімнатної температури зазвичай розробляються у вигляді діодних структур з контактами Шотткі або електричними переходами ($p-n$ або $p-i$). [39-52]. Перевага віддається

діодам на основі вбудованого p - n переходу діодів Шотткі завдяки кращим можливостям формувати протяжний шар збіднення і покращувати збір заряду в p - n переході, а також для досягнення стабільності електричних і спектральних характеристик $CdTe$ детекторів.

Однак у в даному випадку існує проблема сильного легування p -подібного $CdTe$ з високим питомим опором через самокомпенсацію легуючими парами вакансій (так званий центр A) [53-55]. Легування $CdTe$ з In (що є сприятливим легуючим елементом n -типу) шляхом використання стандартних методів зазвичай супроводжуються спонтанним утворенням компенсуючих протилежно заряджених дефектів або комплексів (переважно пари $V_{Cd}-In_{Cd}$). Це значно обмежує концентрацію носіїв заряду до значення менше концентрації домішок [53, 54].

Для того щоб подавити механізм самокомпенсації легуючої домішки, вводять і активують атоми In з високою концентрацією в тонкий поверхневий шар і таким чином формуючи неглибокий і різкий p - n перехід можна ефективно застосовувати лазерно-індуковане легування [43-46]. Застосування візуалізаційних детекторів висуває високі вимоги до однорідності електричних і спектральних характеристик $CdTe$ діодів. Однак дія лазера супроводжується утворенням рідних точкових дефектів або комплексів, а також протяжних дефектів [43-46, 55-56].

Дефекти структури впливають на струм витоку, який протікає через зміщений детектор у відсутність сигналу і який є основним джерелом електронного шуму і нестабільності параметрів пристрою. Перетворення дефектної структури кристалів $CdTe$ також змінює властивості переносу заряду діодів і може призводити до зниження енергетичної роздільної здатності та погіршення роботи датчика. Таким чином, дуже важливо вивчати та контролювати процеси утворення дефектів при лазерно-індукованому легуванні в кристалах $CdTe$ та виготовленні діодних структур на основі $CdTe$. Природні та домішкові дефекти, комплекси та дефекти, які утворюються при вирощуванні кристалів $CdTe$ та виготовленні діодних структур, є ключовими для

рентгенівських та гамма-детекторів на основі CdTe, викликають погіршення параметрів та обмежують широке практичне застосування [47]. Тому контроль дефектоутворення в кристалах *CdTe* і структурах пристрою важливий для досягнення ефективності збору заряду і високої роздільної здатності. В [47] для різних умов вивчалися фотоелектричні, електричні та спектральні властивості *M-p-n* структурованих *CdTe* діодів, виготовлених за методикою оптимізованого ексімерного лазерного легування. Для виготовлення діодів на поверхню кристала *CdTe* осаджували відносно товсту плівку In, яку потім опромінювали лазерним імпульсом. Плівка слугувала джерелом легуючої добавки n-типу, а також електродом після лазерного опромінення. Контакт Шотткі наносився на протилежному боці кристалів *CdTe*. Детектори *In/CdTe/Au* показали перспективність для пристроїв ядерного випромінювання. Однак варіації характеристик *I-V* і *C-V*, коливання часових залежностей струму витоку і деградація спектральних характеристик свідчили про те, що електричноактивні дефекти викликають нерівномірне захоплення носіїв і викликають надмірний шум, погіршуючи роботу детектора.

Висновки до розділу 1

На основі вищенаведеного огляду можна зробити висновок, що для модифікації поверхні $CdTe$ та інтерфейсу метал-напівпровідник, зручно використовувати імпульсну лазерну обробку. Опромінення напівпровідників лазерними імпульсами наносекундної тривалості може успішно використовуватися для очищення поверхні, легування, формування бар'єру і т.д. Серед проблем легування $CdTe$ In і формування p - n переходу можна виділити наступні: забезпечення малої глибини p - n переходу; уникнення пошкодження кристалічної структури і запобігання утворення точкових і протяжних дефектів у кристалі упродовж процесу формування; забезпечення відтворюваності і технологічної ефективності процесу легування.

На основі цього розгляду у дисертаційній роботі були поставлені наступні завдання:

1) Розроблення методу формування електричних контактів, які є електрично-стабільними і забезпечують хороший електричний бар'єр, або ж омичність, що є ключовою вимогою при виготовленні детекторів.

2) Встановлення та опис закономірностей термодинамічних (нагрів, фазові переходи) та кінетичних (дифузія, масоперенос) процесів у телуриді кадмію та гетеросистемі плівка металу/ $CdTe$ при потужному наносекундному лазерному опроміненні у різних середовищах.

3) Вирішення проблеми формування та керованої зміни фізичних (електричних, фотоелектричних, оптичних) властивостей поверхневих шарів даних напівпровідників при реалізації умов істотного відхилення від термодинамічної рівноваги.

4) Теоретичний опис експериментальних результатів з врахуванням часової та просторової нелокальності у кінетичних явищах переносу.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СТВОРЕННЯ ДОСЛІДЖУВАНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ CdTe

Вступ до розділу

Для виготовлення детекторів високоенергетичного випромінювання використовують високоомний *CdTe*. Проте питомий опір промислових кристалів ($\rho \sim 10^9$ Ом·см) все-таки недостатньо високий, щоб досягнути необхідного низького струму протікання в детекторі. Для зменшення струму протікання, при застосуванні у високих електричних полях, детектори *CdTe* виготовляють як діодні структури (бар'єр Шоткі або *p-n* перехід).

Індію один із сприятливих і найбільш інтенсивно вивчених легуючих домішок *n*-типу в *CdTe*, тому що In_{Cd} має дуже малий рівень енергії переходу донора (0,04 eV) і відносно мале енергію дефектоутворення (1,23 eV).

Проблеми легування *CdTe* *In* і формування *p-n* переходу – потрібно забезпечення:

- малої глибини *p-n* переходу;
- уникнення пошкодження кристалічної структури і запобігання утворення точкових і протяжних дефектів у кристалі упродовж процесу формування;
- відтворюваності і технологічної ефективності процесу легування.

Для модифікації поверхні *CdTe* та інтерфейсу метал-напівпровідник, в дисертаційній роботі була використана імпульсна лазерна обробка, яка дозволяє вирішення зазначених проблем легування *CdTe* індієм і забезпечити створення різкого *p-n* переходу.

Імпульсне лазерно-індуковане легування *CdTe* забезпечує наступні переваги:

- швидке нагрівання, плавлення і охолодження тонкого поверхневого шару (час взаємодії лазерної дії із напівпровідником дуже малий $\tau = 7 - 20$ нс);
- збільшення сегрегації, дифузії і розчинності домішки; швидке

охолодження тонкого поверхневого шару і замороження великої кількості нерівноважних електричноактивних точкових дефектів (температурний градієнт $\sim 10^{10}$ K/c);

- модифікація тільки тонкого поверхневого шару (відхід від нагрівання об'єму кристалу, глибина поглинання лазерного опромінення в *CdTe* дуже мала $d \sim 10\text{-}100$ нм);
- технологічність лазерного легування.

Опромінення напівпровідників лазерними імпульсами наносекундної тривалості може успішно використовуватися для очищення поверхні, легування, формування бар'єру і т.д.

Як було зазначено вище, для розробки не охолоджуваних детекторів рпдйацийного випромінювання використовується високоомний напівпровідник *CdTe*. При виготовленні електродів до високоомних кристалів існує не тільки проблема створення ефективного бар'єру, а й також, що важливо, формування омичного контакту. Такий контакт необхідний як у випадку резистивного детектора на основі однорідних кристалів *CdTe* (без електричного бар'єру), так і для другого електроду у випадку детектора з *p-n* переходом [58-66].

2.1. Технологічні процеси підготовки кристалів *CdTe* для досліджень і виготовлення діодних структур *In/CdTe/Au*

Для підготовки кристалів *CdTe* для досліджень і виготовлення діодних структур *In/CdTe/Au* проводились наступні технологічні операції:

- на першому етапі проводили хіміко-динамічну підготовку пластин *CdTe*, що включає очистку, полірування, промивку зразка та сушка зразка у потоці інертного газу;
- лазерне легування приповерхневого шару кристалів *CdTe* індієм та формування індієвого контакту на стороні, де створений *p-n* перехід: вакуумне напылення $\sim 10^{-5}$ Па на поверхню кристалу *CdTe(111)* легуючої плівки *In* товщиною 300-400 нм без нагріву кристалу;

- однорідне опромінення усієї поверхні зразка зі сторони напиленої плівки *In* поодинокими імпульсами неодимового або рубінового лазера тривалістю імпульсу 20 нс та енергією 90-100 мДж/см²;
- напилення у вакуумі $\sim 10^{-5}$ Па на поверхню кристалу *CdTe* плівки *Au* товщиною 300-400 нм для формування другого електроду.

2.1.1. Хіміко-динамічна обробка поверхні кристалів

Основним в процесі хімічного травлення лежить процес окислення при поверхневого шару зразка із подальшим видаленням оксидних плівок, що утворилися. Таким чином травники складаються з окислювача, розчинника і речовин, які прискорюють або сповільнюють процеси окислення або розчинення.

При підготовці експериментальних зразків процес травлення напівпровідників *CdTe* проводили у наступній послідовності. На першому етапі проводили промивання *CdTe* після різки від домішок на поверхні. Було використано хімічну суміш ацетону ((CH_3)₂CO) + толуолу ($C_6H_5CH_3$) + чотирьоххлорного вуглецю (CCl_4). Відповідний розчин доводився до кипіння і промивалися зразки продовж 4-7 хв. Після чого проводили безпосереднє травлення зразка *CdTe*. Для цього використовувався 3 %-ний розчин бром у бромній кислоті *HBr*. При цьому швидкість травлення складає 50 мкм/хв. Для знімання пошкодженого шару в 200 мкм зразок перебував у розчині продовж 4 хв. Третім етапом – знімання плівки телуру (Te_2). У даному випадку використовується нормальний розчин гідроксиду калію (*KOH*) в метанолі (CH_3OH) промивання триває 3-6 хв. На останньому етапі травлення провели промивання зразка у метиловому спирті.

У загальному, у склад будь якого поліруючого травника входять ті ж компоненти, що і для хімічного трвлення: окислювач, розчинник та стабілізатор (прискорювач або сповільнювач) реакції. Їх характер і вміст у розчині для травлення, а також режим травлення визначаються вимогами до якості поверхні.

2.1.2. Формування електродів

Для напилення плівок контактного матеріалу на поверхню напівпровідникового матеріалу $Cd(Zn)Te$ використовували вакуумні універсальні пости (ВУП-4/ ВУП-5). Плівки In та Au наносили на поверхню методом термічного напилення. При використанні коміркової технології, як правило, у випарник, поміщають матеріал (In або Au , високого ступеня чистоти (не нижче 99,999 % основного компоненту)). Кристали (зразки) $Cd(Zn)Te$ розміщували на відстані 0,20-0,25 м від джерела випаровування і вся система відкачується до залишкового тиску 10^{-4} Па. На даному етапі комірка із вихідним матеріалом закрита відповідно до зразку. Відкачавши систему крок за кроком збільшуємо температуру випарника до початку випаровування речовини з випарника. Відкриваємо комірку – розпочинаємо процес напилення лійки металу. Досягнувши відповідної товщини плівки випарник закривається та знижуємо його температуру.

Під час нанесення контактного матеріалу на кристали ми використовували маски, щоб уникнути попадання на бічні грані кристалів.

У результаті виконання відповідних технологічних циклів бул отримано серію експериментальних зразків із поперед заданими товщина ми електродів.

2.1.3. Формування легованого шару

Кристали із попередньо напиленою півкою In на грань із розмірами 5×5 мм² опромінювалися з боку плівки індію одиночним імпульсом лазера і, тим самим, відбувалося легування тонкого поверхневого шару $CdTe$. Для сторони, із попередньо легованим шаром, використовували індієвий електрод, а на протилежну грань кристалу наносився електрод із золота. На рисунку 2.1. схематично показано установку для лазерного опромінення та легування кристалів $CdTe$

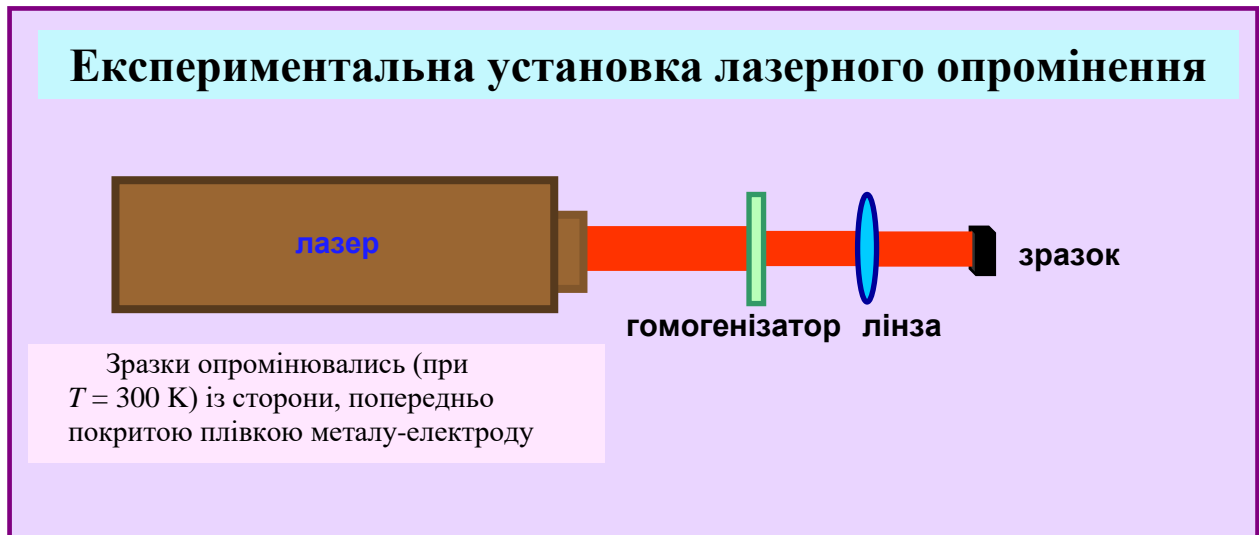


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної устаноовки для лазерної обробки і легування кристалів $CdTe$

Були проведені дослідження впливу лазерного опромінення на властивості $CdTe$ і характеристики контактів.

При опроміненні напівпровідників рубіновим лазером була використана наступна методика експерименту. використовувався рубіновий лазер, що працював в режимі модульованої добротності за допомогою модулятора, виготовленого на основі суміші спирту і синтетичної сполуки криптоціаніну міді [69*]. Енергія кванту випромінювання $\hbar\omega = 1.78\text{ eV}$ (довжина хвилі $\lambda = 693,25\text{ nm}$), тривалість імпульсу $\tau_{imn} = 20\text{ ns}$, причому форма імпульсу наближалась до гаусової. В якості зразків виступали $CdTe$ ($E_g = 1,42$), і таким чином виконувалась умова $E_g < \hbar\omega$ лазера, тобто лазерне випромінювання поглиналось в приповерхневому шарі $0.1 - 1\text{ мкм}$. Зразки $CdTe$ являли собою монокристали p - типу, орієнтація – $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ (пластинчатий $CdTe$). Опір зразків становив 1 МОм та $1,5\text{ ГОм}$. Характерні розміри зразків становили $CdTe$ $1\text{ мм} - 3\text{ мм}$.

В експериментах по опроміненні (рис. 2.2.) лазерна пляма фокусувалась на поверхні зразка у квадрат розміром $1\text{ чи }2\text{ мм}^2$, потужність лазерного імпульсу змінювалась дискретно за допомогою поглинаючих фільтрів з дискретністю $\Delta I = 1,5 - 2\text{ МВт/см}^2$. Тривалість і відповідно потужність імпульсу лазера контролювалась за допомогою запам'ятовуючих осцилографів С8-

12 / Tektronix TBS1022.

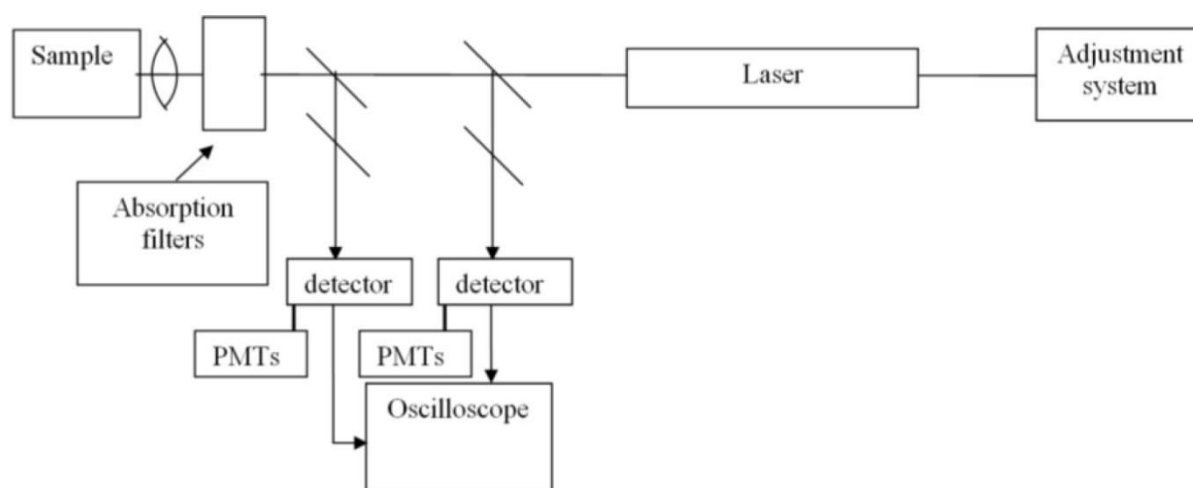


Рисунок 2.2 – Блок-схема установки по опроміненні напівпровідників рубіновим лазером. [69*]

Раніше було виявлено [70-72], що існує три області інтенсивності лазерного випромінювання в експериментах по опроміненні *CdTe*: 1) Допорогова область (до плавлення) – поступово з певного значення інтенсивності відбувається виділення на поверхні зразка плівки телуру *Te*, поверхня очищається – всі поверхневі домішки випаровуються чи іонізуються. 2) Порогова область. Відбувається острівкове плавлення поверхні, іонізація та випаровування першого моно атомного шару. 3) Післяпорогова область – плавлення приповерхневого шару, (глибина – $1/\alpha$, де $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$ - коефіцієнт поглинання випромінювання на довжині хвилі 693,25 нм). Час існування розплаву та характер плавлення визначається тривалістю та потужністю імпульсу. В даному випадку час існування розплаву приблизно становить десятки наносекунд [73*, 14]. При інтенсивності більше 40 МВт/см^2 починається утворення плазми, причому відбувається також таке явище як абляція – випаровування з поверхні значної кількості речовини, яка поглинає падаюче випромінювання. Після затвердіння розплаву на поверхні утворюється аморфна плівка з відмінними від основного об'єму фотоелектричними властивостями, що з часом кристалізується. Опромінення здійснювалось також набиранням дози (доза $D = I \cdot N \cdot \tau_{imp}$, де N – кількість імпульсів).

2.2. Фотолюмінесценція

Одним з ефективних неруйнівних методів контролю стан приповерхневого шару $CdTe$ – фотолюмінесценція (PL-ФЛ) при $T = 80$ К. Для контролю порогу плавлення були досліджені спектри фотолюмінесценції (PL-ФЛ) монокристалів $p-CdTe(111)$ з Cl -компенсацією та розмірами $5\text{ мм} \times 5\text{ мм} \times 0.5\text{ мм}$ виготовлених і відшліфованих компанією AcroRad Co [73]. По змінам спектрів ФЛ можна контролювати зміну дефектного стану зразків $CdTe$ (пік при $E = 1,45$ еВ) після опромінення зразка $CdTe$ з $I = 8.6\text{ МВт/см}^2$, який відповідає розплавленню тонкого (l/α) шару $CdTe$. Спектри фотолюмінесценції $p-CdTe$ були отримані при 80 К для наступних станів: початковий (1), після травлення (2) і після опромінення $YAG:Nd$ лазером (3-5), $\lambda = 532\text{ нм}$, $\tau_p = 7\text{ нс}$. Криві були нормалізовані по інтенсивності власної смуги.

2.3. Методологія досліджень фотопровідності

Фотопровідність (ФП) – збільшення електропровідності речовини під дією електромагнітного опромінення видимого, інфрачервоного (ІЧ) чи ультрафіолетового (УФ) спектру. Явище фотопровідності спостерігається в багатьох напівпровідниках і діелектриках. Фотострумом називають приріст струму, що виникає у замкненому колі з джерелом напруги при освітленні напівпровідника. Величина фотострум може на багато порядків перевищувати темновий струм. Природа фотопровідності пов'язана з передачею енергії фотонів, що поглинаються електронам, які знаходяться у повністю заповненій валентній зоні чи в зв'язаних станах у твердому тілі, в результаті чого електрони набувають можливість переміщуватись, тобто дрейфувати під дією прикладеної напруги. В залежності від знаку заряду носіїв струму, виникаючих під дією світла (так званих фотоносіїв) розрізняють монополярну (електронну чи діркову) та біполярну фотопровідність. Якщо фотозбудження переводить

електрон з валентної зони в зону провідності, фотопровідність називається власною фотопровідністю, якщо збудження виникає з локального електронного рівня – домішковою фотопровідністю. Величина та часова залежність фотопровідності визначаються інтенсивністю I та спектральним складом збуджуючого світла, а також процесами релаксації фотоносіїв. Енергія збуджуючих фотонів повинна бути достатньо великою для переводу електронів у зону провідності (чи в стан вільних поляронів) з валентної зони чи з різних зв'язаних електронних рівнів; кожному такому переходу відповідає лінія чи смуга довжин хвиль, що збуджують фотопровідність. Встановлене при постійній підсвітці значення концентрації фотоносіїв $n = \eta \alpha I \tau$, де α – коефіцієнт поглинання (для однорідного поглинання необхідна умова $\alpha d \ll 1$, d – товщина зразка); η – квантовий вихід фотопровідності (доля поглинутих фотонів, що відповідає фотозбудженню рухомих носіїв заряду), τ – ефективний час життя носіїв у вільному стані, що визначається механізмами релаксації. Утворені світлом носії струму (електрони, дірки, полярони) мають кінцевий час життя та захоплюються на різні дефекти (пастки) або рекомбінують. Є також «негативна» фотопровідність – зменшення σ). Але вона спостерігається нечасто і пов'язана додатковим захопленням вільних носіїв, ініційованих поглинанням світла. Основні формули для провідності і приросту провідності:

$$\sigma = en(\mu_n + \mu_p), \quad (2.1)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{\phi n} = e\mu_n \Delta n + e\mu_p \Delta p \quad (2.2)$$

Оскільки Δn і Δp виникають при поглинанні світла, то фотопровідність прямо відноситься до поглинання світла. Тому можна розрізнити власну фотопровідність (область краю поглинання) і домішкову фотопровідність. Є також екситонна фотопровідність. Хоча екситон заряду не переносить, річ у тому, що екситон може бути ефективно зруйнований з утворенням електрона і дірки. У спектрі фотопровідності спостерігаються екситонні піки, що корелюють із спектрами екситонного поглинання. З боку великих енергій фотопровідність зменшується внаслідок того, що глибина проникнення світла зменшується ($\alpha = 10^5 - 10^6$ 1/см, $d = 1/\alpha = 0,1 - 0,01$ мм).

Внаслідок цього суттєвим стає вплив поверхні на провідність відносно впливу об'єму. До того ж на поверхні зосереджена велика кількість дефектів.

Рівняння, що описує поглинання випромінювання в речовині напівпровідника:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (2.3)$$

де, I – інтенсивність.

Кількість фотонів, що поглинаються, дорівнює $\frac{\alpha I}{h\nu}$. Кількість електронно-діркових пар, що генеруються світлом $G = \frac{\alpha I}{h\nu} \beta$, де $\beta \equiv \beta(h\nu)$ – коефіцієнт фотоіонізації (скільки електрон-діркових пар виникає на 1 фотон).

Рівняння буде виглядати як

$$\Delta\sigma = \frac{e\alpha I}{h\nu} \beta(\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p). \quad (2.4)$$

Рівняння для темпу генерації – рекомбінації збуджених носіїв:

$$-\frac{d\Delta n}{dt} = R_n - G_n, \quad (2.5)$$

де R_n - темп рекомбінації, а G_n - темп генерації носіїв заряду.

Блок-схема основного варіанту установки для вимірювання спектрів фотопровідності приведена на рис. 2.3. Як видно з рисунку, в основу роботи установки покладено принцип синхронного детектування, реалізація якого досягається встановленням в оптичному каналі модулятора світлового потоку M , (частота обертання 400 об/хв.) використанням підсилювача постійного струму та синхронного детектора. Опорна напруга збуджувалась датчиком опорної напруги, який суміщений з модулятором M .

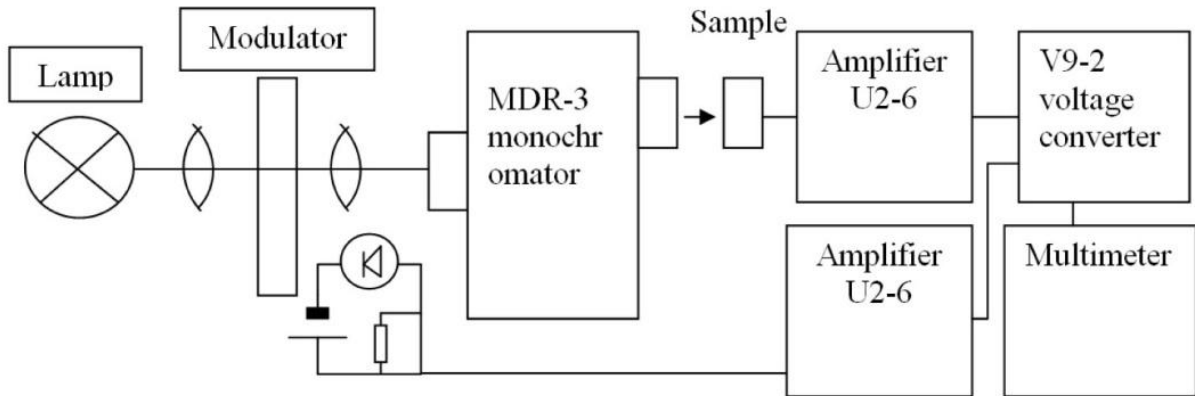


Рисунок 2.3 – Блок-схема установки для вимірювання спектрів фотопровідності [69*]

Остаточний сигнал реєструвався самописцем. В якості джерела випромінювання виступала лампа L , світло якої системою лінз фокусувалось на входну щілину монохроматора $МДР-3$. З виходу монохроматора світло певної довжини хвилі попадало на зразок, збуджуючи фотострум, який далі підсилювався підсилювачем $U2-6$ і через перетворювач $B9-2$ надходив на ПК. Випромінювання з світлодіоду попадало на фотодіод $\Phi Д 1$ (оптопара) для формування опорної напруги для перетворювача $B9-2$ [69*].

2.4. Методи виготовлення діодних структур $In/CdTe/Au$

За результатами ряду експериментів з визначення оптимальних режимів обробки кристалів $CdTe$, умов лазерно-індукованого легування та виготовлення діодних структур $In/CdTe/Au$, було використано методику легування напівпровідникових кристалів, створення $p-n$ переходу і формування $M-p-n$ діодів (рис. 2.4).

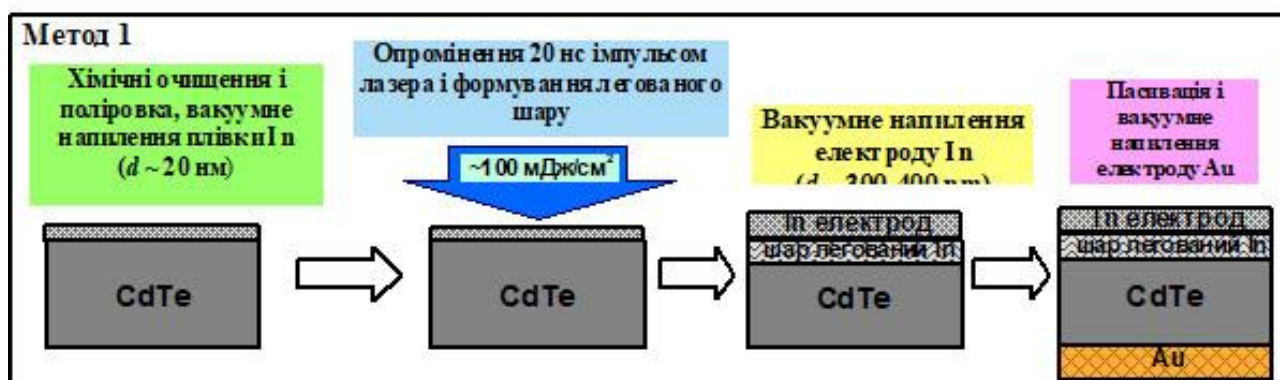


Рисунок 2.4 – Блок-схематичне зображення методики процесу легування кристалів $CdTe$ і формування на їх основі $M-p-n$ діодних структур $In/CdTe/Au$

За допомогою даного методу, було виготовлено експериментальні $M-p-n$ діодні структури $In/CdTe/Au$ з характеристиками, які дозволяють використовувати діоди для реєстрації рентгенівського і гама випромінювання. Основна відмінність між методами полягала у товщині напиленого шару індію і, відповідно, механізмі входження атомів In у напівпровідник при легуванні. Було встановлено, що за першою методикою індій входить у поверхневий шар $CdTe$ внаслідок розплаву індію і поверхневого шару напівпровідника, перемішування рідких фаз матеріалів і взаємного розчинення [75-76]. При використанні другої методики відбувається твердофазне легування, основну роль в якому відіграють лазерно-індуковані пружні та ударні хвилі [77]

2.4.1. Технологічний процес виготовлення детекторів на основі $M-p-n$ діодів $In/CdTe/Au$

Процес та етапи виготовлення $M-p-n$ діодів на основі структур $In/CdTe/Au$ показано на рис. 2.4. До лазерно-індукованого легування і нанесення електродів поверхня кристалів $CdTe$ попередньо очищувалися у ацетоні, метанолі, хімічно полірувалися у 3% розчині бром у метанолі. Потім зразки промивалися в метанолі і їх поверхня висушувалася потоком аргону. Як альтернативний, також використовувався метод лазерно-стимульованого очищення і

полірованого травлення поверхні.

Раніше було встановлено вплив полярності (орієнтації) кристалу $CdTe$ на випрямляючі властивості виготовлених діодів [78]. Було показано, що кращі результати отримуються коли плівка легуючого елементу In наноситься на B -сторону (Te -terminated), тоді як Au електрод формується на протилежній – A -сторону (Cd -terminated).

$M-p-n$ структуровані діоди $In/CdTe/Au$ були створені лазерно-індукованим легуванням, використовуючи відносно товсту (~ 400 нм) плівку індію (рис. 2.4). Джерелом лазерного випромінювання був неодимовий лазер ($\lambda = 532$ нм) або рубіновий лазер ($\lambda = 694$ нм). Уся поверхня кристалу, покрита індієм, опромінювалася одиночним імпульсом лазера тривалістю $\tau = 7 \div 20$ нс у відповідному середовищі. Із використанням «товстої» плівки, яка не випаровувалась при процесі легування в подальшому використовувалась як електрод. Проте, певна кількість атомів індію проникала у поверхневу область кристалу $CdTe$ в результаті дії лазерно-індукованої ударної та пружної хвилі [76]. Параметри лазерного опромінення підбиралися такі, щоб сформувати у поверхневій області різкий $p-n$ -перехід. Встановлено оптимальну густину енергії лазерного імпульсу $W \sim 100$ мДж/см² (для неодимового лазера). Для формування бар'єру Шоттки з боку золотого електроду, зменшення струму протікання (зворотнього струму, тобто струму при прикладанні зворотнього зміщення) і стабілізації параметрів діоду, перед нанесенням другого електроду Au зразки ополіскувалися у водному розчині перекису водню (H_2O_2) з метою оксидації поверхні $CdTe$.

Виготовлений $p-n$ діод $In/CdTe/Au$ є складною багатошаровою приладною структурою, яка складається із таких елементів: електрод Au , Шотки бар'єр $Au/CdTe$, об'ємна частина напівізолюючого кристалу $p-CdTe$, різкий $p-n$ перехід, тонкий низькоомний сильнолегований шар $n-CdTe$, омичний контакт $In/n-CdTe$ та електрод In . Товщина різних шарів показана на рис. 2.5.

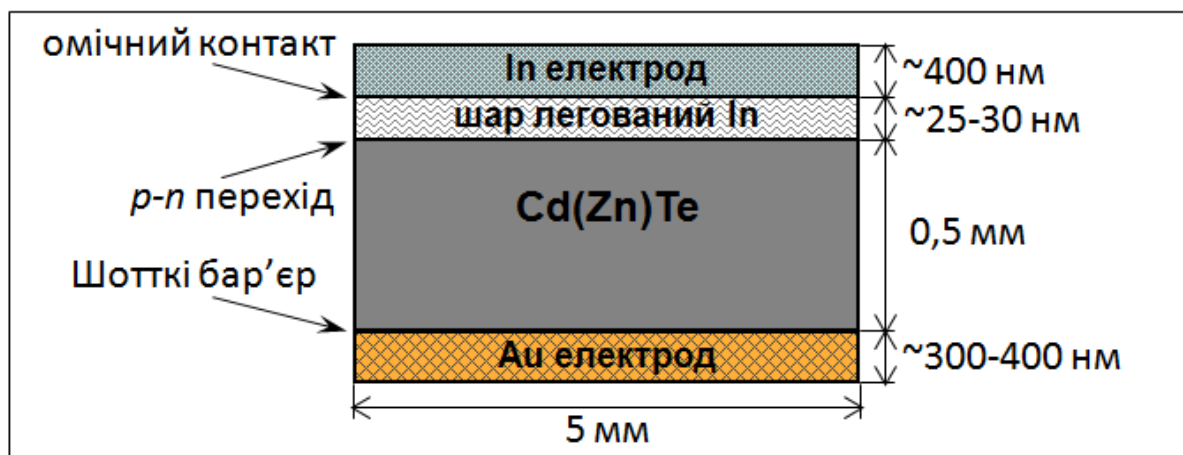


Рисунок 2.5 – Структура *p-n* діоду *In/CdTe/Au*, виготовленого за допомогою лазерно-індукованого легування

На наступному етапі проводили експериментальні дослідження електричних характеристик отриманих структур *In/CdTe/Au* при температурах $T = 77$ К і $T = 300$ К, а тестування їх щодо чутливості до рентгенівського і гамма випромінювання – при $T = 300$ К.

Висновки до розділу 2

У цьому розділі було описано:

1. Методики досліджень властивостей та створення досліджуваних структур на основі *CdTe*: технологічні процеси підготовки кристалів *CdTe* для досліджень і виготовлення діодних структур *In/CdTe/Au*; хіміко-динамічна обробка поверхні кристалів; формування електродів; формування легованого шару
2. Використану люмінесцентну методику.
3. Методику дослідження фотопровідності
4. Методи виготовлення діодних структур *In/CdTe/Au* і технологічний процес виготовлення детекторів на основі *M-p-n* діодів *In/CdTe/Au*.

РОЗДІЛ 3. МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНОГО РУХУ НАНОЧАСТИНОК У КРИСТАЛІ CdTe ПРИ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНОМУ ЛЕГУВАННІ

Вступ

Телурид кадмію є важливим II-VI напівпровідниковим матеріалом, він має пряму заборонену зону (1,5 eV), постійна решітки становить 0,6481 нм, рухливість електрона при кімнатній температурі становить $1050 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, рухливість дірок при кімнатній температурі становить $80 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, ефективна маса дорівнює 0,096. CdTe ($Z_{\text{Cd}} = 48$, $Z_{\text{Te}} = 52$) можна легувати різними домішками для отримання напівпровідникових матеріалів n-типу або p-типу [79-81].

Коли Cd замінюється на In, утворюється напівпровідник n-типу. Коли Cu, Ag, Cl використовуються для заміни Cd, утворюється напівпровідник p-типу [81].

Кристал CdTe p-типу, експериментально досліджений у цьому розділі, є легований елементом Cl, а питомий опір становить ($> 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$). CdTe має дуже високий коефіцієнт світлопоглинання ($> 5 \times 10^5/\text{cm}$).

Плівка CdTe товщиною всього 2 мкм має оптичний коефіцієнт поглинання більше 90% під стандартні умови AM 1.5, і найвища теоретична ефективність перетворення досягає 28 % [82]. По-друге, телурид кадмію (CdTe) з високим опором є основним матеріалом для виготовлення детекторів прямого перетворення високоенергетичних випромінювань, що працюють при кімнатній температурі і який охоплює широкий діапазон енергій від декількох кеВ до багатьох МеВ [79-80].

В даному розділі розглянуті результати вивчення впливу дефектної структури CdTe легovanого In на властивості приповерхневої області напівпровідника. Наносекундне лазерне опромінення було використано для легування і було досліджено індій як джерело легуючої добавки та анодний електрод для кристалів CdTe p-типу.

Лазерна обробка $CdTe$ успішно використовується для модифікації структури і властивості поверхневих наночарів і зміни різних характеристик напівпровідника. Особливий інтерес представляє полягає в застосуванні методики лазерного легування для пригнічення механізму самокомпенсації легуючої добавки і досягнення введення та ефективною електричною активації атомів In в $CdTe$ [83-88]. Було продовжено розвиток та оптимізацію методів хімічної обробки поверхні, обробки кристалів $CdTe$, методу лазерного легування для створення вбудованого $p-n$ переходу, методом наносекундного лазерного опромінення кристалів $CdTe$, попередньо покритих відносно товстою плівкою In , яка служить одночасно джерелом легуючої добавки n -типу та електричним контактом (електродом) після легування і осадження другого електрода [85-88].

В даному розділі наведені результати досліджень формування поверхневого наночару високолегованого In в напівізоляційних детекторних кристалах $p-CdTe$ і створення $In/CdTe/Au$ діодів з неглибоким і різким $p-n$ переходом і проаналізовано механізм лазерного легування [73*].

3.1. Теорія

Електричні властивості монокристалів $CdTe$ сильно залежать від процесів дефектоутворення, які зазвичай трактуються за теорією квазіхімічних дефектних реакцій (QCDR) [89], де концентрація кожного дефекту дається константою реакції, енергією дефектоутворення і відхиленням від стехіометрії. Крім того, концентрація невласних дефектів залежить від хімічного потенціалу легуючого елемента. При високих температурах під час росту кристалів або відпалу під надтиском певного компонента хімічна дифузія швидка і рівновага між процесами дефектоутворення встановлюється швидко. Потім швидко заморожування деякої рівноважної дефектної структури призводить тільки до перерозподілу електронів, що дозволяє визначити кореляцію між електричними властивостями при кімнатній температурі і початковим спектром дефектів.

Основне завдання, яке потрібно вирішити, - це рішення про домінуючі точкові дефекти в $CdTe$, які контролюють статистику дефектів. Була широка дискусія про те, чи вакансії Te (V_{Te}) домінують в якості донора або між вузлові Cd (CdI) домінують як донорні дефекти, в умовах близьких до умов насичення Cd [90-91]. Це питання не може бути вирішене за допомогою електричних вимірювань, тому що залежності концентрації дефектів від температури і тиску формально ідентичні.

Для Te -збагачених $CdTe$ були запропоновані різні моделі структури дефектів з урахуванням вакансій Cd (V_{Cd}), Te антицит (Te_{Cd}) або між вузлового Te [92]. Експериментальні результати електричних вимірювань в Te -збагачених $CdTe$ відрізняються [90-91]. Таким чином, існують протиріччя щодо енергій утворення та іонізації дефектів у різних джерелах [90-91].

У нашій випадку, були використані значення енергій утворення та іонізації дефектів, отримані з *ab initio* розрахунку [91], які добре узгоджуються з нашими експериментальними результатами. Звідси випливає, що Cd_I домінує поблизу умов насичення Cd і Te_{Cd} і V_{Cd} переважають поблизу до умов насичення Te .

Використовуючи формалізм QCDR, рівноважні концентрації нейтральних дефектів можуть бути записані за формулою наступні рівняння:

$$[Cd_I^X] = n_0(P_{Cd}/K)exp[-(E_{Cd_I} + U_{Cd_I}^{vib})/K_bT + S_{Cd_I}^{vib}], \quad (3.1)$$

$$[V_{Cd}^X] = n_0(K/P_{Cd})exp[-(E_{V_{Cd}} + U_{V_{Cd}}^{vib})/K_bT + S_{V_{Cd}}^{vib}], \quad (3.2)$$

$$[Te_{Cd}^X] = n_0(K^2/P_{Cd}^2)exp[-(E_{Te_{Cd}} + U_{Te_{Cd}}^{vib})/K_bT + S_{Te_{Cd}}^{vib}], \quad (3.3)$$

де E – відповідна енергія утворення дефекту, P_{Cd} – фіксований надлишковим тиском Cd , енергія U^{vib} і ентропія S^{vib} позначають внески в коливальну вільну енергію, n_0 є щільність атомів Cd або Te , постійна K задається формулою:

$$K = (K_b T)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{m_{Cd}}{2Ph^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.4)$$

K_b – постійна Больцмана, а T – температура в кельвінах; h – постійна Планка, а m_{Cd} – маса атомів Cd , для нейтральних дефектів використовується мітка X . In поводить себе амфотерно в $CdTe$ і створює донорні (In_{Cd}) і акцепторні (In_{Te}) дефекти шляхом включення в Cd і Te підґратки, відповідно.

За рахунок механізму самокомпенсації [93], сімейство відповідних точкових дефектів є значно розширеним комплексами між власними і невластими дефектами:

$$[In_{Cd}^X] = [V_{Cd}^X] \exp[(\mu_{In} - E_{In_{Cd}} - U_{In_{Cd}}^{Vib})/K_b T + S_{In_{Cd}}^{Vib}], \quad (3.5)$$

$$[In_{Te}^X] = [V_{Te}^X] \exp[(\mu_{In} - E_{In_{Te}} - U_{In_{Te}}^{Vib})/K_b T + S_{In_{Te}}^{Vib}], \quad (3.6)$$

$$[In_I^X] = n_0 \exp[(\mu_{In} - E_{In_I} - U_{In_I}^{Vib})/K_b T + S_{In_I}^{Vib}], \quad (3.7)$$

$$[In_{Cd} V_{Cd}^X] = (12 [In_{Cd}^X]^2 [V_{Cd}^X] / n_0) \exp[-(E_{In_{Cd} V_{Cd}} + U_{In_{Cd} V_{Cd}}^{Vib})/K_b T + S_{In_{Cd} V_{Cd}}^{Vib}], \quad (3.8)$$

$$[2 In_{Cd} V_{Cd}^X] = (66 [In_{Cd}^X]^2 [V_{Cd}^X] / n_0) \exp[-(E_{2 In_{Cd} V_{Cd}} + U_{2 In_{Cd} V_{Cd}}^{Vib})/K_b T + S_{2 In_{Cd} V_{Cd}}^{Vib}], \quad (3.9)$$

$$[In_{Cd} In_{Te}^X] = (4 [In_{Cd}^X] [In_{Te}^X] / n_0) \exp[-(E_{In_{Cd} In_{Te}} + U_{In_{Cd} In_{Te}}^{Vib})/K_b T + S_{In_{Cd} In_{Te}}^{Vib}], \quad (3.10)$$

де хімічний потенціал μ_{In} In визначається щільністю легування In .

Концентрацію множинно (багатократно) іонізованих дефектів розраховують для акцепторів і донорів за співвідношеннями:

$$[X^{Z-}] = [X^X] (g_{X^{Z-}} / g_{X^X}) \exp[(Z\mu_F - E_a^1 - \dots - E_a^Z) / K_b T], \quad (3.11)$$

$$[X^{z+}] = [X^x](g_{xz+}/g_{xx})\exp[(E_d^1 + \dots + E_d^z - Z\mu_F)/K_bT], \quad (3.12)$$

де E_a і E_d – акцепторна і донорна одноелектроні енергії іонізації, а μ_F – енергія Фермі; g_{xz+} (g_{xz-}) – виродження дефекту, а z позначає ступінь іонізації.

Експериментально визначена температурна залежність забороненої зони задається за формулою [94]:

$$E_g = 1.622 - 3.5 \cdot 10^{-4}T - 1.1 \cdot 10^{-7}T^2. \quad (3.13)$$

При високих температурах необхідно враховувати ускладнену структуру зони провідності, що включає як G_{IC} , так і L_{IC} долини в зоні Бріллюена. Експериментальні дані по рухливості Холла μ_H електронів демонструють значно сильніше зниження вище 600 °С в порівнянні з теоретичним передбаченням [95].

Цей ефект пояснюється в моделі багатодолинної провідності, де припускається параболічна долина L_{IC} з ефективною масою $m_L = 0,35 m_0$ і розділення долин $G_{IC}-L_{IC}\Delta E$ (eВ) = $0,29 \cdot 10^{-4}T$ (К) отримується з підгонки високотемпературної μ_H [96].

Рівноважна дефектна структура легованого матеріалу визначається енергією Фермі μ_F , хімічним потенціалом кадмію μ_{Cd} і хімічним потенціалом In μ_F . Для чисельного розв'язку, квазіхімічний набір виразів (1) ~ (12) повинен доповнюватися рівнянням електричної нейтральності та рівняння балансу In , які забезпечують, що сумарний заряд дорівнює нулю, а загальна густина In постійна.

Енергії утворення і коливань власних дефектів були розраховані ab initio в [91]. Було встановлено, що розраховані енергії утворення добре узгоджуються з нашими експериментальні значення для нелегованих зразків. За винятком донорних In_{Cd} і акцепторних In_{Te} [93], електричний характер інших In споріднених дефектів поки достовірно не відомий.

Щоб виготовити структуру діода $In/CdTe/Au$, були використані

промислові високоомні кристали $CdTe$ p -типу, пластина монокристалу, отримана методом мобільного нагрівання, має розмір $5 \times 5 \times 0,5$ мм³ і питомий опір $(2-4) \cdot 10^9 \Omega \text{ см}$ при кімнатній температурі. Поверхня кристала механічно обробляється (різання, шліфування, полірування), потім хімічно обробляється (промивання, травлення, полоскання) і зразок висушують. Металеві електроди (In і Au) наносять шляхом термічного випаровування у вакуумі.

3.2. Результати моделювання [73*]

При опроміненні потужним лазером кристалічного матеріалу, частина його випромінення буде відбиватися від поверхні матеріалу, частина його буде проходити через поверхню матеріалу, частина його буде розсіяна, а більша його частина буде поглинута поверхнею матеріалу. Поверхня кристалу поглинає енергію лазера за допомогою різних механізмів, які можна умовно розділити на п'ять категорій: інверсне індуковане випромінювання, фотоіонізація, багатофотонне поглинання, поглинання домішок і поглинання дірок.

Серед них відіграють провідну роль два типи: зворотне випромінювання і фотоіонізація. Після поглинання матеріалом енергії лазерного випромінювання, частинки в ньому будуть отримувати надлишок енергії. Ці частинки отримають надлишок передача енергії за рахунок зіткнення одна з одною, а макроскопічна температура матеріалу буде значно збільшуються. Коли застосовується досить висока інтенсивність лазерного світла, а густина енергії лазерного світла перевищує поріг руйнування матеріалу, поверхня матеріалу і випарований матеріал будуть утворювати пару матеріалу і продовжувати поглинати енергію. Від кількох пікосекунд (ps) до кількох наносекунд (ns), температура пари матеріалу далі зростає, ступінь іонізації також зростає, і утворюється плазма під високим тиском і температурою. Плазма продовжує поглинати лазерну енергію, що надходить, змушуючи свою енергію швидко концентруватися в зоні фокусування, так що високотемпературна і під високим тиском плазма розширюється адіабатично назовні з надзвуковою швидкістю і утворює

хвильовий фронт високого тиску. Коли температура пари зменшується, швидкість розширення плазми буде знижуватися, і, нарешті, хвильовий фронт високого тиску відокремитися від неї, утворюючи ударну хвилю.

Схема деформації матриці атомами *In* імплантованими з різною енергією лазерного удару. Рисунок 3.1(а) [73*] показує деформацію матриці атомами *In*, імплантованими при енергії лазера 60 мДж/см^2 . Атоми *In* імплантуються всередину матриці, але глибина імплантації матриксу неглибока, і ступінь дисперсності *In* частинок також мала.

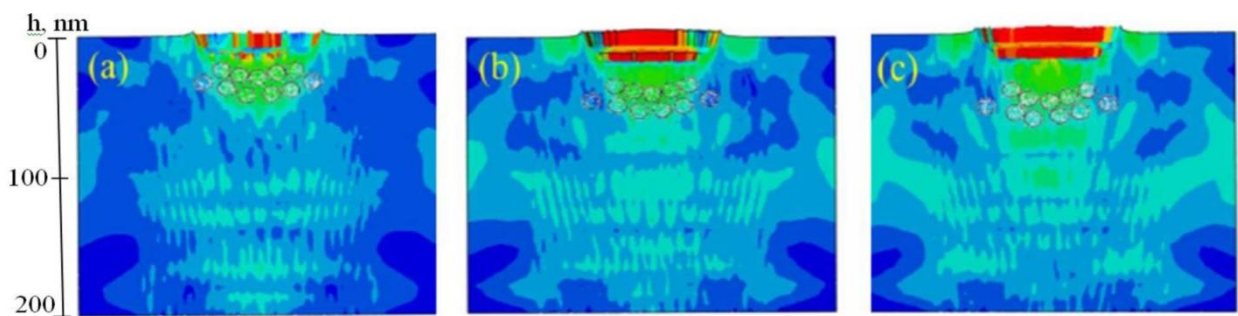


Рисунок 3.1 – Змодельовані умови легування при різній густині енергії лазера (кульки представляють атоми *In*, зелена область представляє ударну хвилю, червона область – плазму, що генерується під дією лазера, синя область представляє кристалічний блок *CdTe*; Густина енергії лазера: (а) 60 мДж/см^2 , (б) 110 мДж/см^2 , (с) 170 мДж/см^2). [73*]

На рисунку 3.1 (б) [73*] показана деформація матриці атомами *In*, імплантованими з лазерною енергією 110 мДж/см^2 . Глибина атомів *In*, імплантованих в матрицю збільшується. На рисунку 3.1 (в) [73*] показана деформація матриці частинками *In* імплантованими при енергії лазера 170 мДж/см^2 . Вони досягають найглибше, пластична деформація матриці найбільша, і ступінь дисперсії також більша. *Cl* компенсує атомарне структуру поверхневого шару кристала *CdTe* (а), а також зміна структури його точкового дефекту після (б) і після лазерно-індукованого легування (с) показана на рисунку 3.2 [73*].

Високоомні напівпровідники $CdTe:Cl$ містять велику кількість власних дефектів і точкових дефектів домішок, особливо вакансій кадмію (V_{Cd}) і хлору як замінник домішки для міжвузлових (Cl^i) або телурієвих (Cl_{Te}) місць.

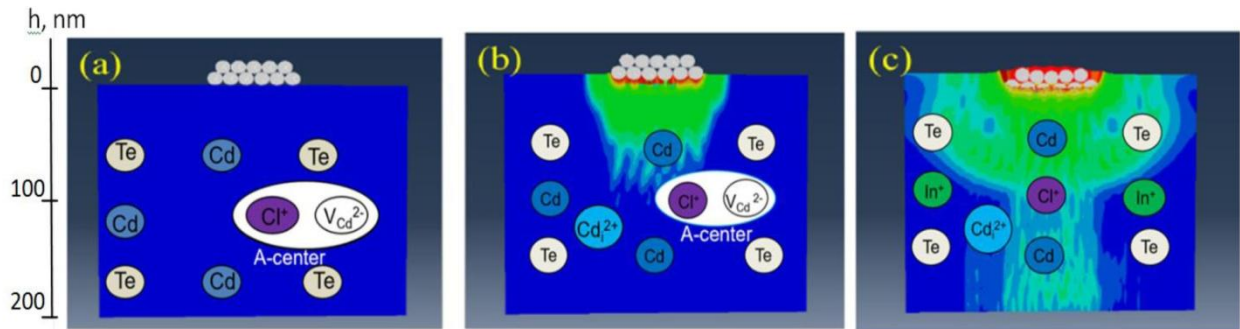


Рисунок 3.2. – (а) - Змодельоване зображення перед лазерним опроміненням (кульки представляють In атоми в наночарі, зелена область являє собою ударну хвилю, а вся синя область представляє кристалічний блок $CdTe$); (б) - Змодельована дифузійна діаграма наночастинок In при лазерному опроміненні; (с) - Змодельована діаграма дифузії наночастинок In після лазерного опромінення. [73*].

Ці дефекти зазвичай є сукупними складними дефектами ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$) або ($V_{Cd}-Cl_i$) [94, 97]. В детектор $CdTe:Cl$ або $CdTe:In$ напівпровідники, а типові композитні акцепторні дефекти, які називаються A -центрами ($[In_{Cd}^+ \cdot V_{Cd}^{2-}]$ - , ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), ($V_{Cd}-In_{Cd}$)) і нейтральний дефектні комплекси $[2In_{Cd}^+ \cdot V_{Cd}^{2-}]$ та $[In_{Cd}^+ (In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})]$. Це дефект визначає p -тип провідності матеріалу (Рис.3.2а) [73*]. Як було сказано вище, у випадку лазерно-індукованої модифікації структури і властивостей $CdTe$, у випадку опромінення кристалів $CdTe$, попередньо покритих відносно товстим (набагато товстішим, ніж випромінювання глибина поглинання) плівкою In , була дія викликаною лазерним випромінюванням ударної хвилі, яку можна розглядати як потік фононів, які розсіювалися існуючими точковими і протяжними дефектами структури $CdTe$.

Ця дія стимулювала дисоціацію дефектних комплексів, ультра-швидку дифузію домішок *In* (дифузія під тиском), десорбцію та сегрегацію міжвузлевих атомів [97]. У випадку прямого опромінення *CdTe* ефект наносекундних лазерних імпульсів полягає у відпалі області поверхні напівпровідника. Внаслідок дисоціації комплексу ($V_{Cd}-X$) утворюється велика кількість V_{Cd} і Cd_i (X – дефекти), і атоми *Cd* просуваються в результаті десорбції в решітці *CdTe* (рис. 2б) [97].

Однак деякі прості точкові дефекти утворюють комплекси (особливо центр А ($V_{Cd}-Cl_{Te}$).) У разі наносекундного лазерного опромінення структура *In/CdTe*, спричинена лазером напруга та ударна хвиля, пов'язані з атомами *In*, проникають у область поблизу інтерфейсу метал-напівпровідник [95, 98].

Завдяки тому що лазер збуджує процес дифузії тиску і міграції *In* атомів у V_{Cd} , а потім дуже швидко «заморожує» тверде тіло відбувається фазове легування наночастиці *CdTe* високою концентрацією *In*. Велика кількість електроактивних точкових дефектів (донори) In_{Cd} , Cd_i і Cl_{Cd} утворюються без утворення компенсаторних акцепторних комплексів ($V_{Cd}-X$), особливо в центрі А, наприклад ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) і ($V_{Cd}-In_{Cd}$) (рис. 2.2в) [96-99].

Висновки до розділу 3

Застосування лазерного випромінювання для легування кристалів *CdTe* в аргоні доводить, що діоди *In/CdTe/Au* вироблені при енергетичній густині: 170 мДж/см² мають дуже високі випрямні властивості. Зокрема, конструкція має дуже високий прямий струм при відносно малому струмі витоку. Це є простою і реалізуєма версія теорії технології легування кристалів і формування діодних структур. Підтверджено переваги лазерного легування кристалів *CdTe*.

Лазерне легування шляхом опромінення структури *In/CdTe* за допомогою наносекундних лазерних імпульсів – це твердофазний процес без нагрівання великої кількості кристалів *CdTe*, що дозволяє уникнути пошкодження кристала. Під дією лазера долається феномен самокомпенсації легуючих домішок і вводиться висока концентрація *In* в тонкий поверхневий шар *CdTe*.

Отже, в області поверхні *CdTe*, можна отримати неглибокі і гострі *p-n* переходи.

Підтверджена перевага лазерного легування з відносно товстою легуючою плівкою *In*. Однією з ключових особливостей лазерної технології для легування шару кристалічного *CdTe* *p*-типу з дуже високою концентрацією домішок *n*-типу є використання відносно товстої легуючої плівки *In*. Забезпечує лазерно-індуковане легування без нагріву області товстої плівки *In* і кристалу *CdTe*, уникаючи термічно індукованих змін та погіршення структури і характеристик напівпровідника.

Розроблена методика лазерно-індукованого легування і утворення *p-n* переходу в кристалах *CdTe* була успішно використана для виготовлення детекторів рентгенівських та γ -рентгенівських променів, які були використані в приладах з питань моніторингу та безпеки навколишнього середовища.

РОЗДІЛ 4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОРОГА ПЛАВЛЕННЯ CdTe ВІД ДОВЖИНИ ХВИЛІ ТА ЧАСУ ДІЇ ІМПУЛЬСУ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Вступ

Телурид кадмію є фундаментальним матеріалом для розробок детекторів рентгенівського і γ випромінювання [100-109]. Одним з ефективних підходів до обробки поверхні напівпровідникових кристалів під час створення бар'єрних структур для детекторів ядерного випромінювання діодного типу на основі *CdTe* є застосування наносекундного лазерного опромінення.

Це забезпечує формування і оптимізацію необхідних параметрів поверхні *CdTe*, таких як концентрація носіїв заряду, поверхневих станів, швидкість поверхневої рекомбінації, і т.д. нанесенням контактного металу (*In*, *Au*, *Ag*, *Ni*, *Cr*, etc.) або високобар'єрного *p-n*-перехіду в області поверхні напівпровідника [101-107].

Імпульсне лазерне опромінення (ІЛО - PLI) напівпровідників може забезпечити унікальні умови для очищення поверхні кристалів, відпал морфології і структурних недосконалостей, модифікація компонентних складових поверхні, і інші зміни необхідні для в приладових структур що дуже важливо в розробці детекторів високоенергетичного випромінювання діодного типу на основі *CdTe*. Проблемою є також створення впорядкованих наноструктури на поверхні *CdTe* під дією імпульсного лазерного ір-випромінювання [108].

Опромінення короткими лазерними імпульсами є ефективним для багатьох технологічних операції з обробки поверхні напівпровідників в тому числі чистка, полірувальне травлення, видалення оксидної плівки і зняття напружень, місцевий відпал, і епітаксійна перекристалізація. Для ІЛО-PLI напівпровідників і метал-напівпровідник систем, використовується лазери з різною протяжністю імпульсів (τ_p) і довжиною хвилі випромінювання (λ): рубін (694 нм) і YAG:Nd (1-3-тя гармоніки: 1064 нм, 532 нм, 355 нм) лазери, також і

ексимерні KrF (248 нм), $XeCl$ (308 нм) і XeF (351 нм) лазери, в основному використовуються для модифікації поверхні напівпровідників. Найбільш часто використовують лазерні імпульси з наступною протяжністю: 7 нс, 15 нс, 20 нс, 80 нс, 120 нс, 1 мкс і 1 пс. В нашому випадку дослідження були сконцентрованими в основному на діапазоні $\tau_p = 7-120$ нс.

Літературні джерела, надають інформацію по експериментальних вимірюваннях і числових обчисленнях і містять інформацію про поріг плавлення I_{th} $CdTe$ тільки для деяких значень λ і τ_p . Крім того, деякі існують деякі розходження стосовно значень порога плавлення $CdTe$ і, отже, різні інтерпретації змін фотоелектричних характеристик під дією наносекундного лазерного опромінення. Наприклад, в роботах [110-111], поріг плавлення для кристалів $CdTe(111)$ під дією опромінення імпульсного рубінового лазера з $\tau_p = 20$ нс був знайдений на рівні 2 МВт/см^2 на основі експериментальних спостережень і обчислень.

Для $CdTe(111)$ в однакових умовах є наступні значення: $I_{th} = 8 \text{ МВт/см}^2$ посилення [112], 4 МВт/см^2 посилення [113] і $10-12 \text{ МВт/см}^2$ посилення [114]. Було продемонстровано експериментально і теоретично що, коли експонування робиться ексимерним KrF лазером ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 20$ нс), $I_{th} = 2.5 \text{ МВт/см}^2$ [103-104, 115]. I_{th} для $CdTe$ з плівкою Al задній стороні дорівнює 15 МВт/см^2 коли опромінюється випромінювання неодимового ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 20$ нс) лазера [116].

Як результат є багато невирішених і незрозумілих питань стосовно PLI для $CdTe$. Для розробки приладових структур на основі $CdTe$ часто є необхідно знати поріг плавлення поверхневого шару напівпровідника в залежності від протяжності імпульсу τ_p лазерного випромінювання, довжину хвилі (оптичний коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$), і також параметри поверхні кристалу $CdTe$, зокрема швидкість поверхневої рекомбінації S і час життя нерівноважних надлишкових носіїв (NEC). Ці параметри залежать від процесів обробки поверхні і характеристик напівпровідника, в тому числі концентрацій домішок і легуючої добавки [104, 109]. Відповідні експериментальні дослідження є часом і праце

витратні. Як результат, розрахунки I_{th} для $CdTe$ як функцій λ і τ_p лазерів і параметрів напівпровідника стали надзвичайно актуальними як з фундаментальної так і з практичної точки зору. Відповідні дані і повідомляються в даному розділі [69*], [74*].

4.1. Розрахунок порогу плавлення [74*]

Очевидно, що швидкий процес ($\tau_p = 7\text{-}120$ нс) нагрівання і охолодження напівпровідників під дією наносекундного лазерного опромінення є цілком складним для математичний опису коли розглядаються в динамічній зміні всі параметри які залежать від температури, такі як теплові і оптичні параметри і в концентрація фотозбуджених нерівноважних надлишкових носіїв (NEC).

Глибини теплової дифузії $L_T = \sqrt{k\tau_p}$ і світлопоглинання $d \propto \alpha^{-1}$, де α є коефіцієнт поглинання і k є коефіцієнт теплової дифузії, визначають значення лазерно-індукованого порога плавлення поверхні напівпровідникового кристалу. Поріг плавлення для поверхні $CdTe$ під дією PLI теоретично встановлюється, як правило, вирішенням нестационарного рівняння теплової провідності з відповідними граничними умовами на границях розділу (Задача Штефана – Stefan problem).

Математичне моделювання фазових переходів викликаних в кадмій телурид дією PLI на основі рівнянь теплопровідності [103, 114-117] є складним через необхідність розглядати ті частки енергії випромінювання що споживаються на миттєву термалізацію ($\tau \approx 10^{-12}$ с) і збудження електронно-діркової плазми з наступними дифузією і рекомбінацією.

В роботі [115], це було зроблено коригуванням часток енергій що були звільнені в термалізація надлишку носіїв зразу після їх збудження і рекомбінації в безрадіаційному об'ємі і на поверхні. Глибина теплопроникнення в кристал і, відповідно, поріг плавлення визначалися цими частками. Іншими словами, були прийняті до уваги параметри «напівпровідникового» кристалу (Таблиця 4.1).

Тому математичне моделювання лазерно-індукованого процесу нагрівання повинно пропонувати точні специфікації для дифузної і параметрів NEC і температурних залежностей оптичних і теплофізичних параметрів. У випадку однорідного опромінення поверхні напівнескінченний кристалу, лазерна потужність необхідна для нагрівання поверхні напівпровідника від початкової температури T_0 до кінцевої температура T_f , дається наступним стандартним виразом [115, 118]:

$$I = \rho c(T_0) \Delta T L_H / [1 - R(T_0)] \tau_p, \quad (4.1)$$

де ρ є густина, c є питома теплоємність, R є відбивна здатність, τ_p є протяжність лазерного імпульсу, і $\Delta T = T_f - T_0$. Вираз в рівнянні (1) дає глибину проникнення тепла в матеріал, приймаючи до уваги параметри NEC [115]. Це є відмінним від простого рівняння $\sqrt{k\tau_p}$.

Таблиця 4.1. Параметри *CdTe* [74*]

<i>Параметр</i>	<i>Значення</i>
Густина ρ_0 (кг/м ³)	5860
Температура плавлення /°C	1092
Питома теплоємність c /[Дж/(кг· K)]	209 [103]
Коефіцієнт теплової дифузії k /(м ² /с)	$7.1(5.8) \times 10^{-6}$ [103]
Температурна залежність густини, ρ /(кг/м ³)	$5.887 - 0.1165T$ [100, 102]
Температурна залежність питомої теплоємності c /[Дж/(кг· K)]	$205 + 3.6 \times 10^{-2} T$ [116-117, 119]
Температурна залежність теплової дифузії k /(м ² /с)	$2.16 \times 10^{-3} / T$ [118]
Температурна залежність теплопровідності k /[Дж/(м· с · K)]	$1.507 / T$ [118-119]
Амбіполярий коефіцієнт дифузії	3.9×10^{-4} (300 K)

$D/(m^2/c)$	$5.7 \times 10^{-4} (1000 K) [102, 118]$
Час рекомбінації об'ємних носіїв $\tau_B(p\text{-}CdTe) / c$	$(10-30) \times 10^{-9} [108, 118]$
Час життя поверхневих носіїв τ_S / c	$(0.5-1) \times 10^{-9} [108]$
Коефіцієнт Оже рекомбінації $\gamma_{Aug}/cm^6/c$	$1.7 \times 10^{-30} [118]$
Швидкість поверхневої рекомбінації $S/(m/c)$	$10^3 - 10^5 [108, 110]$
Енергія рекомбінації E_g/eV	1.5
Мобільність електронів $\mu_e/[cm^2/(V \cdot c)]$	1000-1100 (300 K) [116-118]
Мобільність дірок $\mu_h/[cm^2/(V \cdot c)]$	80-100 (300 K) [116-118]
Довжина дифузії електронів L_D/m	$(0.4 - 2) \times 10^{-6} [117]$

$$L_H = \frac{1-R(T_0)}{c(T_0)\Delta T} \int_{T_0}^{T_f} \frac{dTc}{(1-R)\alpha} \left[\frac{\chi_T}{(L_T\alpha+1)} + \frac{\chi_B^{NR}}{(L_T\alpha+L_D\alpha+1)} + \frac{\chi_S^{NR}}{L_T\alpha} \right] +]^{-1} \quad (4.2)$$

де $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{FC}$ є загальний коефіцієнт оптичного поглинання, α_1 і α_2 є одно- і двофотонний коефіцієнти поглинання зона-зона, α_{FC} є поглинання вільними носіями, $L_D = \sqrt{D\tau_B}$ є глибина дифузії вільних носіїв, $D = \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_n \mu_p}{\mu_n + \mu_p}$ є амбіполярний коефіцієнт дифузії носіїв, k_B – стала Больцмана; τ_B є час рекомбінації носіїв в об'ємі, μ_n і μ_p є мобільності електронів і дірок, відповідно.

Глибина теплової дифузії дається:

$$L_T(T) \approx \pi^{\frac{1}{2}} [k(T)\tau_p]^{\frac{1}{2}} (T - T_0)/\Delta T \quad (4.3)$$

Параметри χ_T , χ_B^{NR} , і χ_S^{NR} представляють долі лазерної енергії що відповідають різним процесам в кристалі. Зокрема, χ_T відповідає за відсоток енергії що використовується для термолізації надлишкових носіїв після збудження, χ_B^{NR} представляє частину енергії залученій в безвипромінювальну

рекомбінацію в об'ємі кристала і χ_S^{NR} позначає частину енергії зв'язану з безвипромінювальною рекомбінацією на поверхні кристала. Відповідні їм рівняння позначаються як рівняння (4.4) до рівняння (4.6).

$$\chi_T = 1 - \frac{\eta_Q E_R}{h\nu} \alpha_1 + 1 - \frac{E_R}{2h\nu} \alpha_2 + \alpha_{FC}/\alpha, \quad (4.4)$$

$$\chi_B^{NR} = (\tau / \tau_B^{NR}) (1 - \chi_T), \quad (4.5)$$

$$\chi_S^{NR} = (\tau / \tau_S^{NR}) (1 - \chi_T) L_D \alpha / (L_D \alpha + 1), \quad (4.6)$$

де η_Q є безрозмірний параметр, і ця кількість визначає частку фотонної енергії що термалізує в глибині поглинання на противагу до частки що виявляється як рекомбінаційна енергія в дифузійній глибині. λ , η_Q є близькими до одиниці в деяких напівпровідниках [117]. $h\nu$ є енергія фотона, E_R є енергія рекомбінації, $\tau = (\tau_B^{-1} + \tau_S^{-1})^{-1}$ є ефективний час рекомбінації носіїв, $\tau_S = L_D/S$ є ефективний поверхневий час життя, S швидкість поверхневої рекомбінації, τ_B^{NR} і τ_S^{NR} є безрадіаційними компонентами часів життя двох NEC.

4.2. Експериментальні залежності $R(\lambda)$ і $\alpha(\lambda)$ та результати вимірювань порога плавлення [74*]

В рівняннях (4.1) – (4.6), необхідно приймати до уваги NEC параметри і температурні залежності теплофізичних властивостей, відповідні значення для *CdTe* наведені в Таблиці 4.1, і залежності $\alpha(\lambda)$, $R(\lambda)$ показані на Рис. 4.1.

Температурна залежність оптичного коефіцієнта поглинання, викликана зсувом смуги пропускання та зміною концентрації NEC добре описується апроксимаційною формулою: $\alpha(\lambda) = \alpha_0 + A(\lambda) \cdot T_m^{-1}$ [114, 119].

Але слід зазначити, що коливання коефіцієнтів поглинання і відбивної здатності R *CdTe* при нагріванні є слабкими [104]. α_{FC} для напівізоляційного *CdTe* значно менше α_I , а двофотонне поглинання α_2 для області фундаментального поглинання $\lambda = 300-800$ нм – це незначна величина.

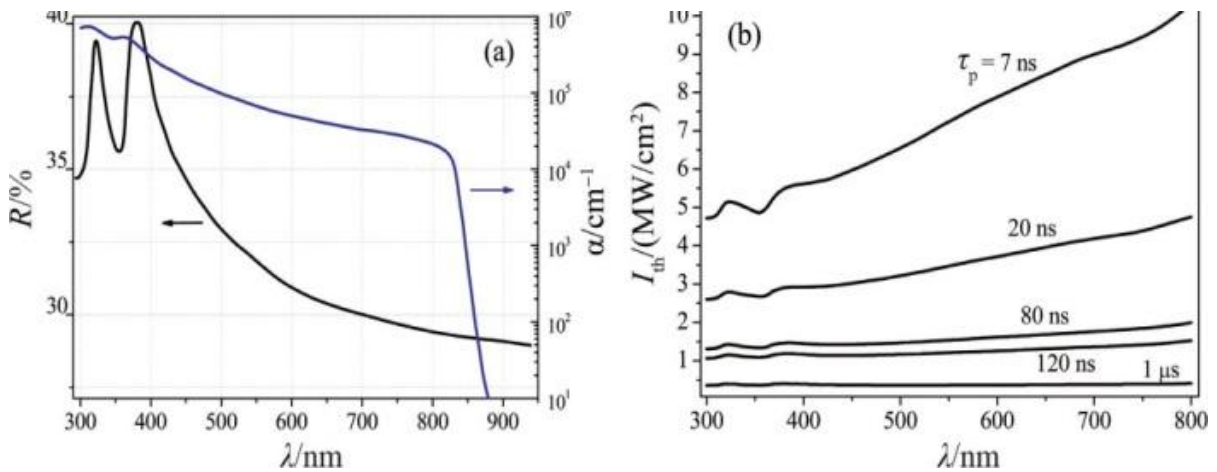


Рисунок 4.1 – (а) для CdTe [118-119] і (б) розрахована залежність порога плавлення на лазерній довжині хвилі $I_{th}(\lambda)$ для різних τ_p [74*]

Важливо знати час життя NEC на поверхні і в об'ємі CdTe під час PLI. Час життя NEC в об'ємі CdTe в загальному випадку дає вираз:

$$1/\tau_B = 1/\tau_{SR} + 1/\tau_{Rad} + 1/\tau_{Aug} \quad (4.7)$$

де τ_{SR} , τ_{Rad} , τ_{Aug} є Шоклі-Рід-Холл (Shockley-Read-Hall), радіаційний, і Оже рекомбінаційний час життя носія, відповідно. Оже-рекомбінація [104, 118] переважає при високих рівнях збудження NEC, які виникають при густинах потужності лазера що розглядаються в даній роботі. Відповідно час життя носіїв $\tau_B \approx \tau_{Aug} = 1/\gamma_{Aug} + n^2$, де n – концентрація NEC. З іншого боку, час життя можна розділити на радіаційну і не випромінювальну складові, тому (7) може виражатися у вигляді:

$$1/\tau_{B(S)} = \frac{1}{\tau_{B(S)}^{Rad}} + \frac{1}{\tau_{B(S)}^{NR}} \quad (4.8)$$

Оскільки радіаційна рекомбінація помірна і не сприяє нагріванню решітки, перший член можна опустити. Як результат, $\tau_B = \tau_B^{NR}$ і $\tau_S = \tau_S^{NR}$. Таким чином, в умовах PLI Оже-рекомбінація зумовлює час життя NEC у об'ємі CdTe , тоді як швидкість рекомбінації S визначає час життя NEC на поверхні CdTe .

У розрахунках були використані типові параметри напівізоляційного детектора $p\text{-CdTe}$ (AcroRad Co. Ltd), які були використані для виготовлення $M\text{-}p\text{-}n$ структурованих X/γ -діодних детекторів [100-107]. При лазерному опроміненні

CdTe виміряний час життя NEC становить 3×10^{-8} с [108].

Рис. 4.1б демонструє результати розрахунків порога плавлення для *CdTe* під дією PLI в діапазоні довжин хвиль 300—800 нм для різної тривалості імпульсу τ_p [74*]. Для наочності, на рис.1а, показані дані для $R(\lambda)$ [118] і $\alpha(\lambda)$ в логарифмічній шкалі. Розрахунок проводився з використанням рівнянь (4.1) і (4.2) і з урахуванням даних таблиці 4.1.

Рис. 4.1б показує, що збільшенні часу життя імпульсу τ_p призводить до зниження чутливості порога плавлення I_{th} до збудження довжиною хвилі λ . Наприклад, при $\tau_p = 7$ нс порогова інтенсивність лазера зміни порога плавлення $\Delta I_{th} = 5,6$ МВт/см², тобто, з 4,7 МВт/см² до 10,3 МВт/см² при зміні довжини хвилі від 300 нм до 800 нм. У той час як при $\tau_p = 1$ мкс, поріг плавлення *CdTe* змінюється (збільшується) тільки на $\Delta I = 0,045$ МВт/см², тобто, від 0,4 МВт/см² до 0,355 МВт/см². У таблиці 4.2 наведені абсолютні і відносні значення I_{th} при зміні λ від 300 нм до 800 нм для різних тривалостей лазерного імпульсу.

Таке зменшення значення ΔI_{th} зі збільшенням τ_p може бути пояснено тим, що глибина термічної дифузії L_T збільшується з зростанням τ_p і стає значно більше $1/\alpha$, і отже, поріг плавлення I_{th} стає менш залежним від оптичного коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$.

На рисунку 4.1а можна спостерігати, що при зміні λ від 380 нм до 800 нм, коефіцієнт відбиття R змінюється від 0,4 до 0,29, тобто він збільшується в 1,38 раз. При цьому коефіцієнт поглинання α зменшується від $4,4 \cdot 10^5$ см⁻¹ до $2,1 \cdot 10^4$ см⁻¹ тобто він зменшується більш ніж на порядок.

Таблиця 4.2. Абсолютні і відносні значення I_{th} при зміні λ від 300 нм до 800 нм згідно з рис.4.1б [74*]

τ_p /нс	7	20	80	120	1000
$\Delta I_{th} = I_{th}(800\text{нм}) - I_{th}(300\text{ нм})$	5.6	2.15	0.68	0.46	0.045
$\Delta I_{th}/I_{th}(800\text{нм})$	0.54	0.45	0.34	0.3	0.11

Зрозуміло, що, якщо зменшується тільки відбивна здатність, то поріг плавлення I_{th} зменшується відповідно до рівняння (4.1); але якщо зменшується тільки α , I_{th} зростає тому що нагрівається більший об'єм поверхневого шару $CdTe$. Отже, залежність $\alpha(\lambda)$ визначає залежність $I_{th}(\lambda)$ (рис. 4.1б).

У діапазоні 300-420 нм криві $R(\lambda)$ і $\alpha(\lambda)$ мають два піки, які пов'язані з переходами електронів в мінімум L зони провідності ($L_{4.5V}-L_{6C}$ і $L_{6V}-L_{6C}$ переходи). Залежність $I_{th}(\lambda)$, де спостерігаються максимум і мінімум, виявляє характерну поведінку кривих $R(\lambda)$ і $\alpha(\lambda)$ в зазначеній області (рис. 4.1б).

Двофотонне поглинання відбувається при $\lambda > 800$ нм, особливо в області прозорості (від 850 нм), а значить потрібно брати до уваги і домішки легування і концентрації дефектів (які сильно впливають на I_{th}). Коефіцієнт двофотонного поглинання $CdTe$ зазвичай становить $\beta = 0,1-0,2$ см/МВт (при $\lambda = 1,064$ мкм).

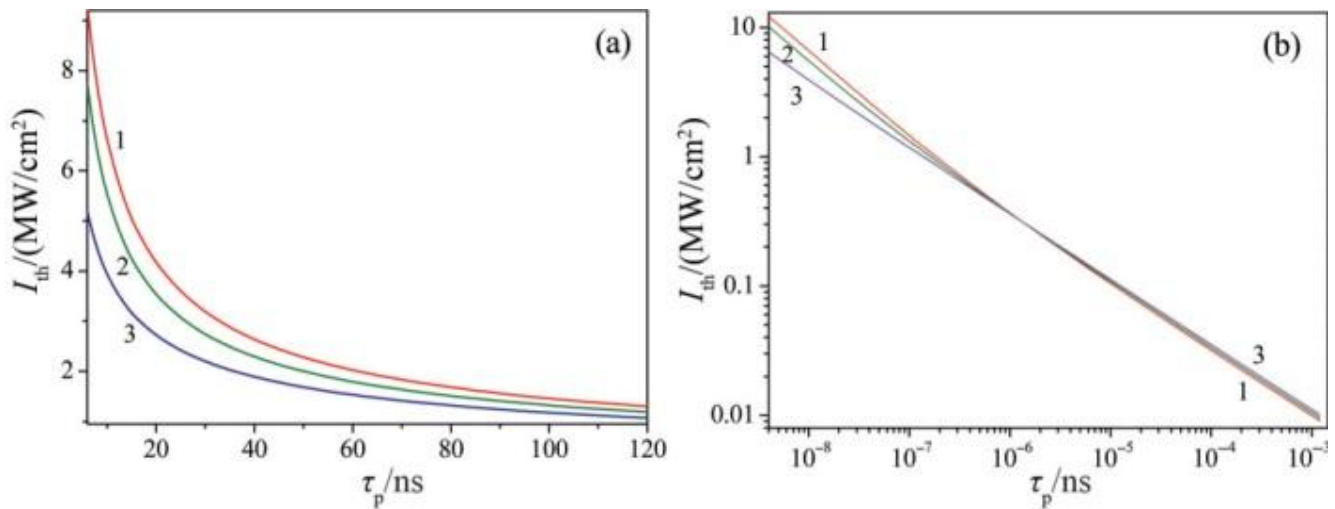
$CdTe$ має дуже високий коефіцієнт поглинання довжина хвилі нижче $\lambda = 300$ нм, а світло поглинається на глибині близько 10 нм. Для ексимерного лазера KrF , ($\lambda = 248$ нм, $\tau_p = 20$ нс, $\alpha = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$) $I_{th} = 2,5$ МВт/см² [103-104, 116], тоді як за нашими розрахунками $I = 2,71$ МВт/см², що є цілком прийнятним значенням, оскільки відбивна здатність R досить висока при $\lambda = 248$ нм. [118].

Також важливе значення має залежність порогу плавлення від тривалість лазерного імпульсу (рис.4.2) [74*]. Зі збільшенням τ_p відповідно до формул (4.1) і (4.2) поріг плавлення істотно знижується, так як об'єм нагрітого шару збільшується. Якщо протяжність імпульсу стає коротшою, швидкість подачі енергії лазером стає вище, або, іншими словами, процес тепловіддачі в більш глибокі шари стає повільнішим за рахунок теплопровідності.

Залежність, наведена на рис.4.2а, дає інформацію про зміну порогу плавлення при зміні часу життя імпульсу від 7нс до 120нс, тому що типові лазери, що працюють в η_Q -моді перемикавання мають протяжності імпульсу 7 нс, 15 нс, 20 нс, 80 нс або 120 нс.

На рис.4.2б показана залежність в широкому діапазоні τ_p , тобто, від 5 нс до 1 мс в логарифмічній шкалі. I_{th} зменшується на три порядки величини при τ_p

збільшується на шість порядків, наприклад, з 8.7 МВт/см^2 до 10 кВт/см^2 для $\lambda = 532 \text{ нм}$.



а

б

Рисунок 4.2 – Залежність порога плавлення CdTe I_{th} від протяжності імпульсу τ_p вгору до: (а) 120 нс і (б) 1. 2 мкс для $\lambda = 694 \text{ нм}$ (1), 532 нм (2) і 308 нм (3) [74*]

З рис.4.2б видно, що криві перетинаються при протяжності (часу життя) імпульсу навколо $\tau_p = 1 \text{ мкс}$. Пояснення полягає в наступному: спочатку I_{th} визначається α , і очевидно, що збільшення α спричинює зменшення I_{th} . Зі збільшенням тривалості імпульсу глибина термічної дифузії виростає набагато більше в порівнянні з глибиною проникнення випромінювання d , тобто, $L_T \gg 1/\alpha$. Отже, коефіцієнт L_T визначається τ_p . І, при $\tau_p \approx 1 \text{ мкс}$, відношення d/L_T дорівнює 0.01, тоді як різниця коефіцієнтів відбиття, наприклад $\Delta R/R = (R_{308\text{нм}} - R_{694\text{нм}})/R_{308\text{нм}} = 0.15$. При $\tau_p = 1 \text{ мс}$, відношення d/L_T є лише 0.0033. Відповідно, значення ΔR починає істотно впливати на поріг плавлення вже через 1 мкс. І, оскільки $R_{308\text{нм}} > R_{532\text{нм}} > R_{694\text{нм}}$, поріг плавлення трохи збільшується, тому що більше світла відбивається зі збільшенням R . Отже, навіть якщо $\alpha_{308} > \alpha_{532} > \alpha_{694}$, слідуючи за точкою перетину на рис.4.2б, I_{th} стає визначеним за відбивною здатністю $R(\lambda)$.

За розрахунками для CdTe при $\tau_p = 80 \text{ нс}$ і $\lambda = 694 \text{ нм}$, значення $I_{th} = 1.7 \text{ МВт/см}^2$ (рис. 4.2а), а експериментальне значення $I_{th} = 1.5 \text{ МВт/см}^2$ [119]. Також

у [117], результати чисельного моделювання показали, що при $\lambda = 694$ нм, $\tau = 80$ нс, $I_T = 1,25$ МВт/см², і в $\tau_p = 20$ нс, $I_T = 3$ МВт/см². У цій роботі береться до уваги випаровування кадмію, завдяки чому *CdTe* починає плавитися на певній глибині від своєї поверхні. Крім того, згідно з нашими розрахунками для часу життя імпульсу рубінового лазера $\tau_p = 1,2$ мс, поріг плавлення *CdTe* дорівнює 9 кВт/см², що досить близько до значення $4,2$ кВт/см², які були отримані в ході дослідження теоретично та експериментально в роботі [119]. У дослідженні [105] ,для *CdTe* (111) на $\tau_p = 7$ нс, $\lambda = 532$ нм експериментально визначається як $I_{th} = 8,6$ МВт/см², в той час як згідно з рис.2а, $I_T = 7$ МВт/см².

Можна побачити, що протягом тривалості життя імпульсу від 7 нс до 120 нс I варіюється від $8,4$ МВт/см² до $1,3$ МВт/см² при $\lambda = 694$ нм (6,5 разів), а з $4,8$ МВт/см² до $1,07$ МВт/см² при $\lambda = 308$ нм (4,5 рази). Для рубінового лазера при $\tau_p = 20$ нс, маємо $I_{th} = 4,17$ МВт/см², тоді як при зміні часу життя імпульсу від 15 нс до 25 нс, I_{th} змінюється з $5,05$ МВт/см² до $3,6$ МВт/см², або зміна густини потужності $\Delta I_{th}/I_m = 0,35$. Про це важливо пам'ятати при лазерному опроміненні *CdTe*.

Якщо час життя імпульсу стає коротшим за 1,2 нс, то напруженість електричного поля різко зростає, тому такі процеси як абляція, іонізація та лазерне розщеплення пари протягом опромінення поверхні починають відігравати чималу роль. На Рис.4.3 [74*] показана залежність температури поверхні *CdTe* від густини потужності імпульсу лазера при різних значеннях τ_p і λ , які є зазвичай використовується для обробки поверхні *CdTe* [105-107, 109, 111-113, 114-117]. Дві криві об'єднуються в шкалі густини потужності лазера. Видно що залежність $T(I)$ нелінійна через температурну залежність параметрів c, χ .

Поріг плавлення для густини потужності для постійних параметрів дещо більший, ніж для параметрів, що залежать від температури (для прикладу, $9,5$ МВт/см² для $\tau_p = 7$ нс, $\lambda = 532$ нм).

Електронні та оптичні параметри поверхні *CdTe* трохи відрізняються, в залежності від конкретного виду обробки поверхні: хімічне полірування,

відпалу в певній атмосфері, а також і так далі [105, 110].

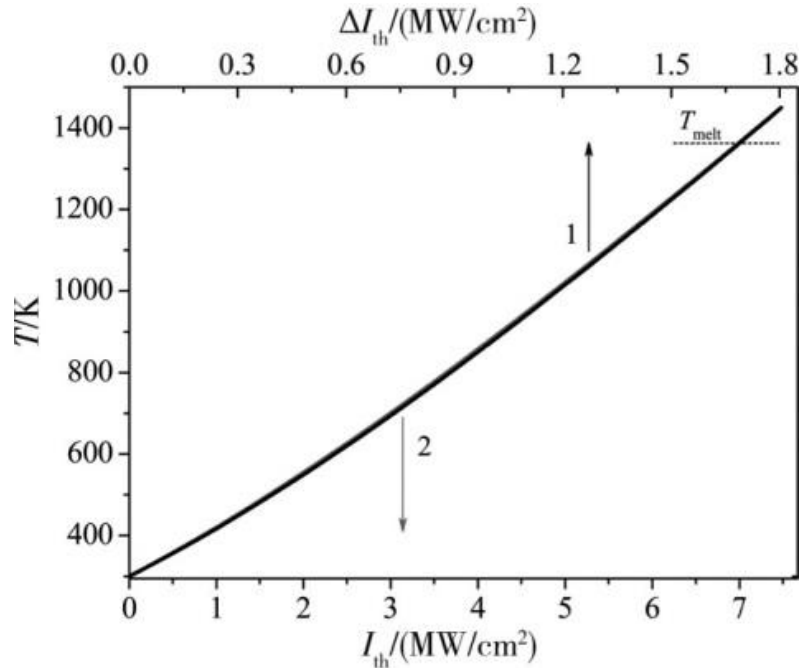


Рисунок 4.3 – Залежність температури поверхні *CdTe* від густини потужності лазерного випромінювання: (1) - $\tau_p = 120$ нс, $\lambda = 694$ нм і
(2) - $\tau_p = 7$ нс, $\lambda = 532$ нм [74*]

Відповідно, I_{th} буде залежати від параметрів NEC (S , τ і L_D). Збільшення швидкості поверхневої рекомбінації S від 10^3 м/с до 10^5 м/с і відповідна зміна Час життя поверхні τ_S^{NR} призводять до зміни I_{th} на 16 %. Підвищення L_D від 0.4 мкм до 2 мкм призводить до збільшення I_{th} на 9%. У нашому випадку $\tau_S^{NR} < \tau_B^{NR}$ на порядок. Тому поріг плавлення *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні незначно залежить від виду обробки поверхні і концентрації легування.

4.3 Теоретичний розрахунок термонапружень при імпульсному лазерному опроміненні [69*]

Динаміка термооптичного збудження звуку визначається насамперед параметрами випромінювання (розмірами плями a_0 , залежністю інтенсивності випромінювання від часу $I(r,t)$) та фізичними характеристиками середовища,

яке піддається опромінюванню (наприклад, стисливістю K , тощо. За оптимальних умов тепловиділення термопружні напруження, що виникають в середовищі орієнтовно оцінюють за виразом $P \approx (\beta_t \cdot c_{36}^2 / 2 \cdot c_p) E_v$, де c_{36} – швидкість звуку, E_v – об’ємна густина поглинутої світлової енергії, $(\beta_t \cdot c_{36}^2 / c_p)$ – безрозмірна величина, що пов’язана з константою Грюнайзена та має порядок близький до одиниці. Частка енергії, яка переходить в акустичну, пропорційна об’ємній густині тепловиділення $\eta = E_{ак} / E_{св} = (\beta_t \cdot c_{36}^2 / 2 \cdot c_p) E_v / \rho_0 \cdot c_{36}^2$, де ρ_0 – густина середовища. При лазерному опроміненні ефективність термопружного механізму збудження звуку в конденсованій речовині обмежується початком процесу випаровування, тому нема сенсу розглядати ту поглинену енергію, яка перевищує поріг випаровування. Ефективність термооптичного способу звуку не перевищує $\eta < 10^{-4}$. Однак висока густина та швидкість тепловиділення при лазерній дії на тверде тіло дозволяють одержувати достатньо потужні звукові імпульси в широкому діапазоні частот. При розрахунках були використані дані наведені у таблицях 4.3 та 4.4.

Таблиця 4.3. Дані, що використовувались при теоретичному розрахунку термонапружень в напівпровідниках при імпульсному лазерному опроміненні.

	дані в град К
	<i>CdTe</i>
β , 1/К	$1,65 \cdot 10^{-05}$
$c_{звуку}$ М/с	3300
c_p , Дж/кг*К	209
констаната	4,30E-01

Таблиця. 4.4. Дані, що використовувались при теоретичному розрахунку поглинутого тепла, $E_v = (1-R) \cdot I \cdot \alpha \cdot \tau$.

	<i>CdTe</i>
α , 1/м	2940000
$A=(1-R)$	0,564

Розрахунки максимальної температура в області імпульсного лазерного збудження обраховувались за формулою $T = \frac{IA}{\lambda\sqrt{K\pi}} \arctg(\sqrt{4K\chi\tau})$, де $K=2/r_0^2$, r_0 – характерний розмір пучка, I – інтенсивність, A - коефіцієнт поглинання, λ - коефіцієнт теплопровідності, χ - коефіцієнт температуропровідності, τ - тривалість лазерного імпульсу. Проведені в [120] розрахунки показали, що при досягненні інтенсивності лазерного опромінення до 8 МВт/см^2 температура на поверхні кристалу досягає температури плавлення (див. таблицю 4.5)

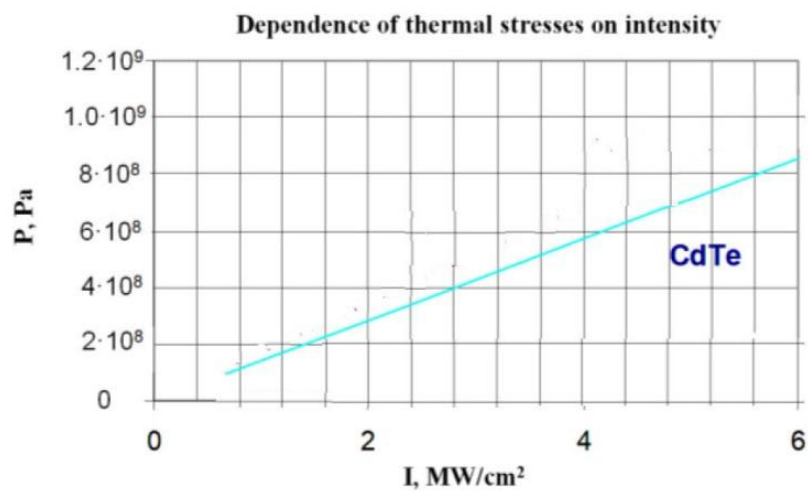


Рисунок 4.4 – Теоретичний розрахунок термонапружень на поверхні кристалу при імпульсному опроміненні [69*]

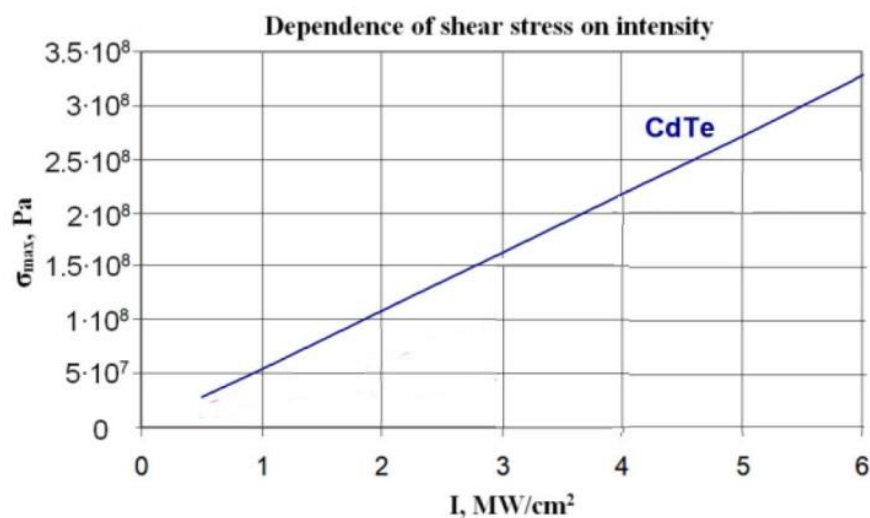


Рисунок 4.5 – Теоретичний розрахунок термонапруження зсуву на поверхні кристаллу при імпульсному опроміненні, $\sigma_{max} = \alpha \cdot t \cdot G \cdot \Delta T \cdot (1-\mu)^{-1}$ [69*]

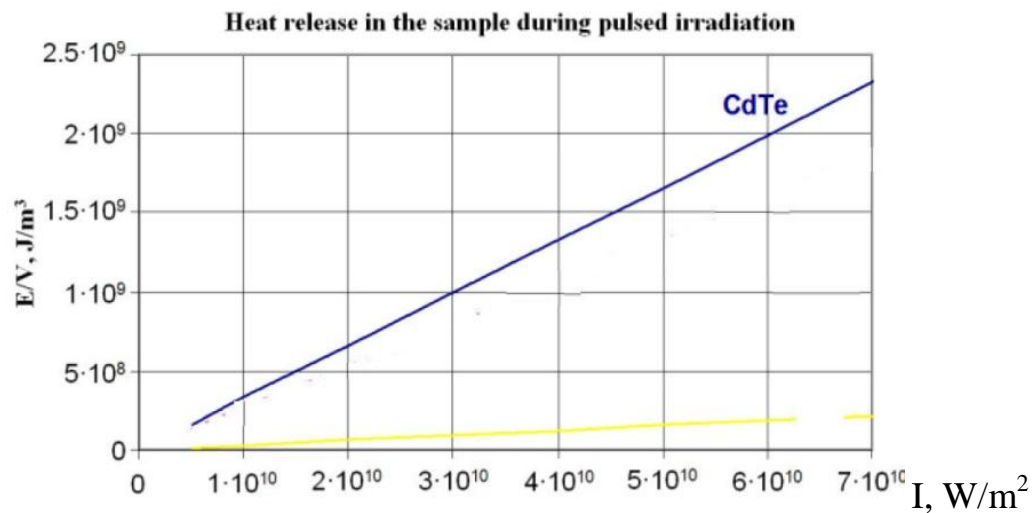


Рисунок 4.6 – Залежність кількості тепла, що виділяється в приповерхневому шарі кристалу *CdTe* при лазерному опроміненні від інтенсивності.

$$E_v = (1-R) \cdot I \cdot \alpha \cdot \tau \text{ [69*]}$$

Таблиця 4.5 [120].

$I, \text{MBm/cm}^2$	$T, \text{°K}$	$\Delta T = T - 300, \text{°K}$	$\sigma_{\text{макс}}, \text{МПа}$
0	300	0	
0.5	380	80	18.9
1	444	144	34
2	487	187	53
4	976	676	107
5	1220	920	134
6	1464	1164	160

4.4. Фотолюмінесценція [74*]

Одним з ефективних неруйнівних методів контролю стан приповерхневого шару *CdTe* – фотолюмінесценція (PL) при $T = 80 \text{ K}$. Для контролю порогу плавлення використовуються спектри фотолюмінесценції (PL) монокристалів *p-CdTe(111)* з *Cl*-компенсацією та розмірами $5\text{мм} \times 5\text{мм} \times 0,5\text{мм}$. Були досліджені зразки виготовлені і відшліфовані

компанією Acrorad Co. З рис.4.7 видно, що відбулося значне збільшення дефектної області спектра ФЛ (пік при $E = 1,45$ eV) після опромінення зразка $CdTe$ з $I = 8,6$ МВт/см² який відповідає розплавленню тонкого ($1/\alpha$) шару $CdTe$ [74*].

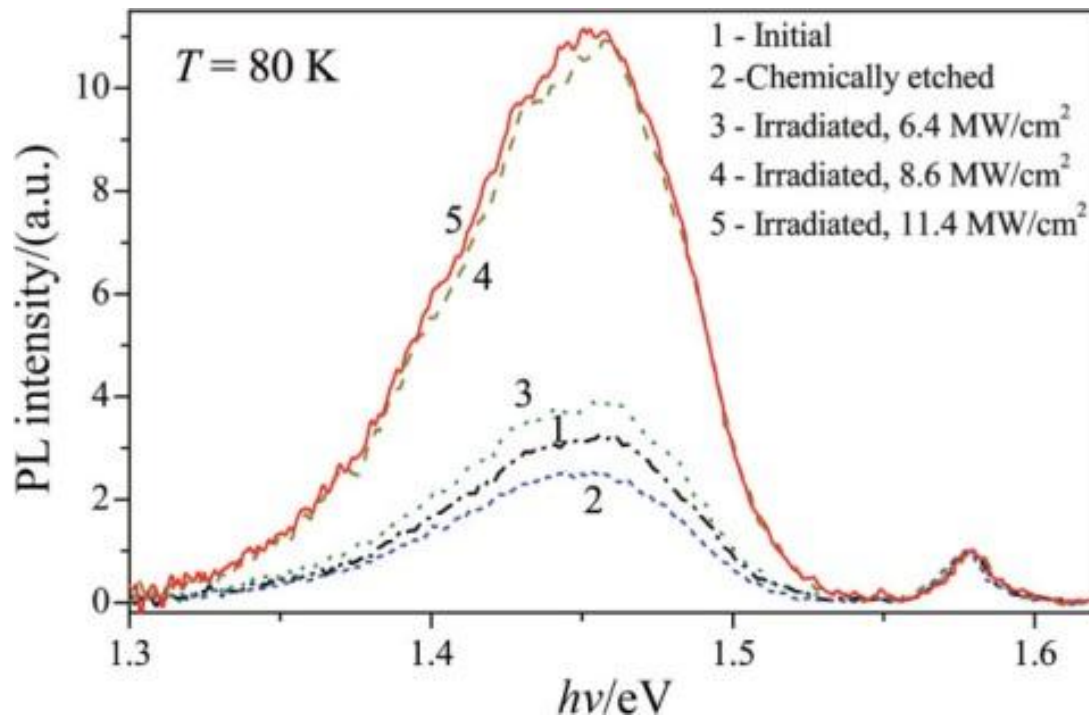


Рисунок 4.7 – Спектри фотолюмінесценції p - $CdTe$ при 80 K: початковий (1), після травлення (2) і після опромінення YAG:Nd лазером (3—5), $\lambda = 532$ nm, $\tau_p = 7$ нс. Криві нормалізовано по інтенсивності власної смуги [74*]

4.5. Фотопровідність [69*]

На рисунку 4.8 показано спектр фотопровідності (ФП) кристалів $CdTe$ [69*]. Спектри ФП вихідного (неопроміненого) зразка мають чіткі смуги з максимальною інтенсивністю при $\lambda_{\max} = 845$ нм, що відповідає ширині забороненої зони. Після опромінення імпульсом рубінового лазера (з густиною потужності 2 МВт/см²), значення фотопровідності демонструють зростання, проте конкретна форма і положення максимум залишаються незмінними.

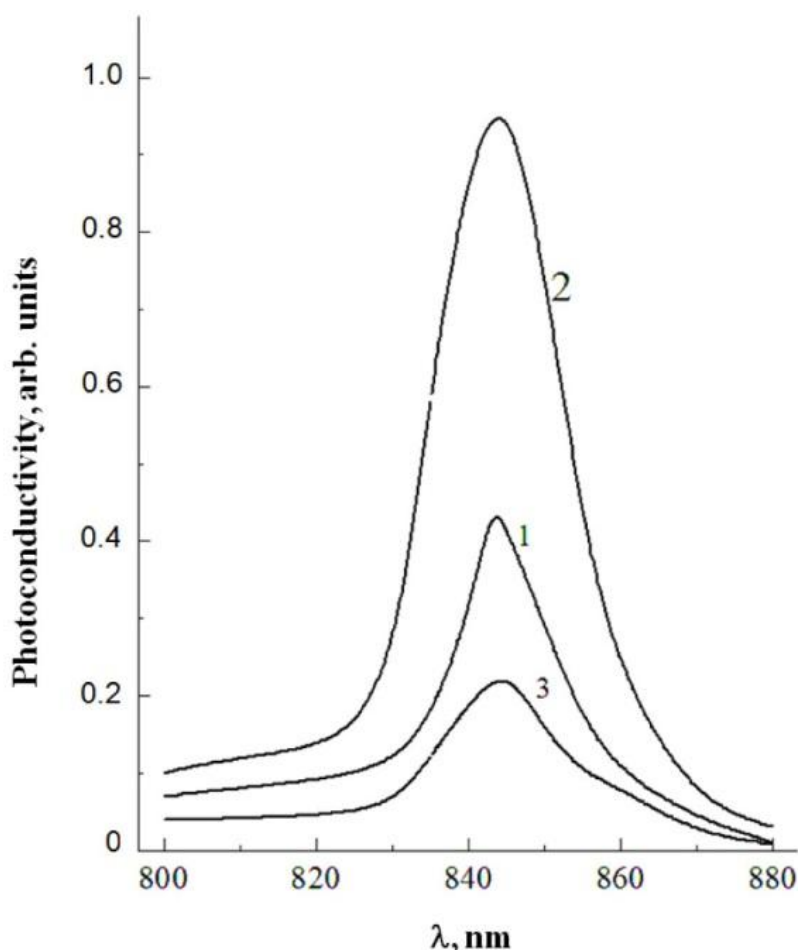


Рисунок 4.8 – Спектральна залежність фотопровідності *p*-кристалів *CdTe*: 1 - необроблений зразок; 2 – після опромінення імпульсом рубінового лазера 4 МВт/см^2 ; 3 – опромінений при інтенсивність опромінення досягає порогу випаровування телуру [69*]

Під час дії опромінення на поверхні телуриду кадмію відбувається утворення шару телуру. Щоб підтвердити зв'язок між модифікаціями та наявністю шару телуру, було проведено процес ретельного очищення зразків телуриду кадмію, які зазнали впливу випромінювання. Це передбачало використання розчину метанолу, що містить In KOH для очищення кожного шару окремо. Після 10-хвилинного промивання значення фотопровідності зменшуються. Крім того, коли плівка телуру була піддана дії лазерних імпульсів при або вище порогової інтенсивності 7 МВт/см^2 вона випаровувалася. Після трьох циклів промивки плівка *CdTe* повністю відновила свої первинні властивості. Отже, можна зробити висновок що зміни, які

спостерігаються у значеннях фотопровідності під час процесу опромінення є результатом утворення шару *Te* на поверхні *CdTe*. Простіше кажучи, наявність шару телуру, який утворюється на поверхні телуриду кадмію під дією лазерного випромінювання впливає на те, як фотопровідність залежить від довжини хвилі світла. Найбільш істотне зростання фотопровідності спостерігається в короткохвильовій області електромагнітного спектру. Це явище може бути віднесено до зменшення швидкості, з якою носії заряду рекомбінують на поверхні після впливу випромінювання, що призводить до зміни тривалості життя носіїв заряду, які не знаходяться в рівновазі. Це явище було підтверджено дослідженнями кінетики фотопровідності як у первинних плівках *CdTe*, так і в плівках *CdTe*, які зазнали впливу наносекундних імпульсів рубінового лазера.

Створення плівки *Te* на поверхні *CdTe* виникає внаслідок нагрівання поверхні *CdTe* до певної температури під впливом інтенсивного лазерного випромінювання. При цій температурі один із складових елементів в комплексу (часто кадмію) має потенціал піддаватися плавленню і пароутворенню. Телур має більшу температуру випаровування і залишається в аморфному стані на поверхні. Простіше кажучи, кадмій більш схильний до випаровування, ніж телур, і тому буде випаровуватися з поверхні раніше, ніж телур. При досягненні певного порогу інтенсивності телур починає випаровуватися.

На спектр фотопровідності сильно впливають характеристики поверхні, такі як існування осаження оксиду, властивості травлення та обробки (рівень полірування). Пік ФП пов'язують з поглинанням, що відбувається в безпосередній близькості від забороненої зони. Пікова довжина хвилі для телуриду кадмію становить близько 845 нм, що відповідає енергії фотона 1,46 еВ. Слід зазначити, що це значення є наближеним, оскільки домішкові стани зазвичай знаходяться поблизу смуги. Уширення пов'язане з домішковими рівнями в околі валентної зони і зони провідності, що мають певну густину енергетичних станів. Також слід зазначити, що в нашому випадку за рахунок швидкого охолодження розплаву на опроміненій поверхні утворена плівка

телуру є аморфною і з часом кристалізується. Але ж відомо, що зонна структура (енергетичний спектр) в аморфних напівпровідниках є суттєво відмінним від кристалічних напівпровідників і характеризується хвостами густини станів на краях валентної зони та зони провідності, що різко спадають. Також в забороненій зоні наявні енергетичні стани, пов'язані з аморфною структурою. З боку малих довжин хвиль (велика енергія фотону) фотопровідність визначається поверхневими станами і темпом зона-зонної генерації і рекомбінації. З боку великих довжин хвиль (мала енергія фотону) фотопровідність визначається енергетичними рівнями, що лежать в забороненій зоні. Дані рівні пов'язані з легуванням, з неконтрольованими домішками та з аморфною структурою. Уширення лінії після опромінення пояснюється наявністю численних додаткових станів в забороненій зоні та на краях зон *CdTe*, що утворились внаслідок лазерної обробки. Збільшення I_{ϕ} (фотоструму) пояснюється різким зменшенням опору приповерхового шару за рахунок плівки телуру, що має високу провідність; адже відомо що ширина забороненої зони *Te* становить 0,33 еВ, що є набагато меншим за ширину забороненої зони *CdTe*. Дане зростання величини фотоструму в кристалі після лазерного опромінення є важливим для створення фотодетекторів.

Висновки до розділу 4

1. Було знайдено що в діапазоні протяжності лазерних імпульсів в межах від 7 нс до 120 нс, поріг плавлення *CdTe* значно залежить від коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$. Завдяки тому що глибина теплової дифузії стає значно більше ніж глибина проникнення лазерного випромінювання в *CdTe* для імпульсів протяжністю довше ніж 1 мкс, вона почнає залежати від спектральної залежності коефіцієнта відбивної здатності $R(\lambda)$. Було встановлено що поріг плавлення значно змінюється коли довжина хвилі випромінювання λ змінюється для більш коротших протяжностей лазерних імпульсів τ_p .

2. Знайдено що зміни в параметрах нерівноважних надлишкових носіїв, таких як збільшення в швидкості поверхневої рекомбінації C від 10^3 м/с до 10^5 м/с і також в глибині дифузії L_D від 0,4 мкм до 2 мкм можуть змінювати поріг плавлення *CdTe* щонайменше на 25%. Модуляція протяжності імпульсів рубінового лазера в межах (20 ± 5) нс приводить до 35% зміни відносного порога плавлення $\Delta I_{th}/I_{th}$.

3. Обчислені значення порога плавлення *CdTe* добре співвідносяться добре з експериментальними даними відомими з літератур. Отримані результати були використані для оптимізації лазерно-стимульованої обробки поверхні і стимульованого легування кристалів *CdTe*.

4 Були проведені спектроскопічні дослідження фотопровідності на телуриді кадмію під дією наносекундних імпульсів рубінового лазера. Було відмічено значний вплив створення шару телуру на фотопровідність. Дослідження показали, що існування шару телуру призводить до змін спектральної залежності фотопровідності, причому найбільш значне поліпшення спостерігається в короткохвильовій області.

РОЗДІЛ 5. ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНІ НАНОСЕКУНДНИМИ ІМПУЛЬСАМИ ПРОЦЕСИ МАСОПЕРЕНОСУ ТА ФОРМУВАННЯ ІНВЕРСІЙНИХ І ВАРІЗОННИХ ШАРІВ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ТЕЛРІДУ КАДМІЮ

Вступ

На сьогодні явище високої рухливості атомів у кристалах при імпульсному лазерному опроміненні (ІЛО) має велике прикладне значення для твердофазного легування напівпровідників, особливо *CdTe* та *CdZnTe*, шляхом опромінення імпульсами лазера структури метал/напівпровідник (*CdTe*) у зв'язку з ефективністю, технологічністю, відтворюваністю та зручністю у виборі параметрів при виготовленні детекторів чутливих до рентгенівського та гамма- випромінювання з низьким рівнем шумів і високими спектрометричними характеристиками на основі діодів з різким *p-n*-переходом на малій глибині [121-129].

У той же час механізми процесу масопереносу у структурах плівка металу -напівпровідник при ІЛО на сьогодні є з'ясованими недостатньо, у першу чергу для прогнозування та контрольованої зміни фізичних, електричних і фотоелектричних характеристик напівпровідникових структур.

Складність механізмів масопереносу при наносекундному опроміненні обумовлена нестаціонарністю, нерівноважністю, фізичною та геометричною нелінійністю, високою швидкістю і одночасністю протікання різних фізичних процесів; зокрема це зміна агрегатного стану твердого тіла, генерація пружних та ударних хвиль, значних градієнтів температур і напруг, дефектоутворення, дифузія та ін. [125]. Метою, на даному етапі роботи, було встановлення та аналіз домінуючих механізмів масопереносу індію в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* [130*].

5.1 Процеси масопереносу [130*]

Для вивчення масопереносу були використані кристали $p\text{-CdTe}$ розміром $5 \times 5 \times 0,5 \dots 3 \text{ мм}^3$ з питомим опором $(2-4) \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{с}$, орієнтація (111) , компенсовані Cl . Перед нанесенням плівки індію поверхня хімічно полірувалась. Плівка In заданої товщини (30 - 400 нм), наносилась шляхом термічного напилення у вакуумі при тиску 10^{-5} атм .

Дифузія індію в $CdTe$ при ІЛО відбувається в умовах значних градієнтів температури та термопружних (і пластичних) напруг при сильно неоднорідному нагріві по глибині.

Відповідно до розрахунків проведених в [131], при ІЛО структури з густиною енергії $E = 50 \dots 400 \text{ мДж/см}^2$ та коефіцієнті оптичного відбивання індію $R = 0,8$, швидкості наростання та градієнти температури і тиску по глибині досягають значень: $dT/dt = 6 \cdot 10^9 \dots 5 \cdot 10^{10} \text{ град/с}$, $dT/dx = 10^8 \dots 10^9 \text{ град/м}$, $dP/dt = 4 \cdot 10^{15} \dots 10^{16} \text{ Па/с}$, $dP/dx = 3 \cdot 10^{13} \dots 3,6 \cdot 10^{14} \text{ Па/м}$.

Повздовжній градієнт тиску у твердій фазі при ІЛО $dP/dx = \alpha_T(T)EdT/dx$ розраховувався як з урахуванням температурних профілів для обчислення dT/dx , так і тиску P на поверхні. Тут E – модуль Юнга, $\alpha_T(T)$ – коефіцієнт лінійного термічного розширення. Під дією механічної сили [125, 128-129]

$$F_P = \frac{4}{3} \frac{1-\nu^2}{(1-2\nu)^2} G(\Omega_i - \Omega_0) \nabla(\alpha_T T) \quad (5.1)$$

відбувається дифузія атомів індію за рахунок різниці ковалентних радіусів (дилатаційних об'ємів) домішки In та Cd або Te , або бародифузія. Під дією термічної сили [125, 128-129, 131]

$$F_T = -\frac{1}{3} \Omega_0 C \langle \sigma_0 / \sigma_i \rangle \nabla T \quad (5.2)$$

відбувається термодифузія за рахунок фононного захоплення атомів домішки, коли атоми домішки переносяться з гарячих місць у холодні. Тут ν - коефіцієнт Пуассона, G – модуль зсуву, Ω_0 та Ω_i дилатаційні об'єми атомів основної речовини і домішки відповідно, C – теплоємність (Дж/К, рівна $C_p \cdot \rho$ – питома теплоємність на густину) $\langle \sigma_0 / \sigma_i \rangle$ – усереднене відношення перетинів розсіяння

фононів атомами основної речовини та домішки відповідно. Сили за рахунок градієнту пружних напруг F_p і температури F_T спричиняють перенесення атомів індію із дрейфовою швидкістю [128-129, 131]

$$v = D(F_p + F_T)/kT \quad (5.3)$$

При $\nabla T = 1,8 \cdot 10^{10}$ К/м по модулю сила $[F_p] \approx 10^{-12}$ Н, $[F_T] \approx 10^{-14}$ Н, тобто сила за рахунок різниці дилатаційних об'ємів більша в сотні разів. Розрахунки зроблені з наступних міркувань. Атоми індію в CdTe при ІЛО дифундують переважно по міжвузлях, і далі займають вакансії кадмію. В CdTe присутні вакансії (В) кадмію та телуру, при ІЛО їх кількість значно збільшується - концентрація В і міжвузлових атомів (МА) під час дії лазерного імпульсу описується виразом

$$n(x, t) = n_0 \exp\left(\frac{-E_v}{kT(x, t)}\right) \quad (5.4)$$

де $E_v = E_{v0} - (\Delta E_t + \Delta E_n)$; E_{v0} – первісна енергія утворення вакансії, ΔE_t , ΔE_n – відповідно збільшення енергії вакансії за рахунок підвищення температури та концентрації самих вакансій. E_v – перенормована енергія утворення вакансій, що є функцією швидкозмінних (десятки наносекунд) параметрів - температури та концентрації вакансій. Окрім того, комплекси $(V_{Cd}-Cl_{Te})$ дисоціюють на вакансії Cd і Cl_{Te} , які були в комплексі [121]. З виразу (4) слідує, що при підвищенні температури на $T = 300$ К концентрація V_{Cd} збільшується на 4 порядки.

При ІЛО генерується велика кількість нерівноважних вакансій, МА, дефектів Френкеля, при цьому $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с $\ll \tau_{imn} \sim 0,7-2 \cdot 10^{-8}$ с – (τ_0 - час порядку періоду коливань атомів кристалічної ґратки), відповідно дифузія буде відбуватись переважно по вакансіями та МА, при цьому (що важливо) для МА енергія міграції менше енергії міграції для атомів у вузлах.

Таким чином, у формулах (1-3) дилатаційні об'єми для атомів візьмемо для вакансії та МА відповідно. $\Omega \sim a^3$, тут a – відстань між атомами Te и Cd в $CdTe$, $a = 2,805$ Å, Ковалентні радіуси атомів кадмію – 1,48 Å, телуру – 1,32 Å, In – 1,44 Å, іонний радіус In^+ = 1,3 Å. Ковалентний радіус хлору Cl 0,99 Å,

іонний (Cl^-) – 1,82 Å. Дилатаційний об'єм вакансії приблизно рівний 0,5-0,6 Ω, для MA рівний 1-2 Ω. З формул (1, 2) випливає, що чим більша різниця між величинами Ω_i та Ω_0 , тим більша буде сила бародифузії.

Відповідно, по механізму дифузії «міжвузлові атоми» - «вакансії» дана сила по модулю буде більша, ніж у випадку дифузії по механізму заміщення (атомами індію Cd і Te). До того ж, для B та MA усереднене відношення перетинів розсіювання фононів σ_B/σ_{MA} буде вже менше 1 (приблизно 0,5). Таким чином, у випадку атомарного механізму дифузії B - MA бародифузія буде домінуючим механізмом спрямованого переносу атомів при ІЛО, у випадку дифузії по механізму заміщення сили термо- і баро- дифузії будуть практично рівні.

Можливі також випадки дифузії впроваджений атом індію – вакансія, або MA індію – атоми Te і Cd у вузлах ґрат, тут домінування бародифузії буде ще слабким. Також за механізмом бародифузії MA In буде дифундувати углиб $CdTe$ по вакансіям Cd в полі пружної хвилі, оскільки встановлено [121], що інверсія з p -типу провідності на n -тип відбувається за рахунок заняття атомами In вакансій кадмію. Також це слідує з концентраційного профілю – наявність мінімуму на розподілі кадмію.

Відзначимо, що величини – теплоємність C , модуль зсуву G , коефіцієнт лінійного термічного розширення α_T з температурою, що досягається в наших експериментах, змінюються на 20...30 % [127, 132]. Звичайно ж, концентрація MA та B буде залежати від термонапруг при ІЛО, але вплив тиску на концентрацію MA та B не зовсім однозначний – за одними даними P підвищує концентрацію, згідно певних інших моделей – зменшує [наприклад, 135]; але що достовірно – градієнт термомеханічних напруг (область стиску та розширення) перерозподіляє B и MA (рис.5.1).

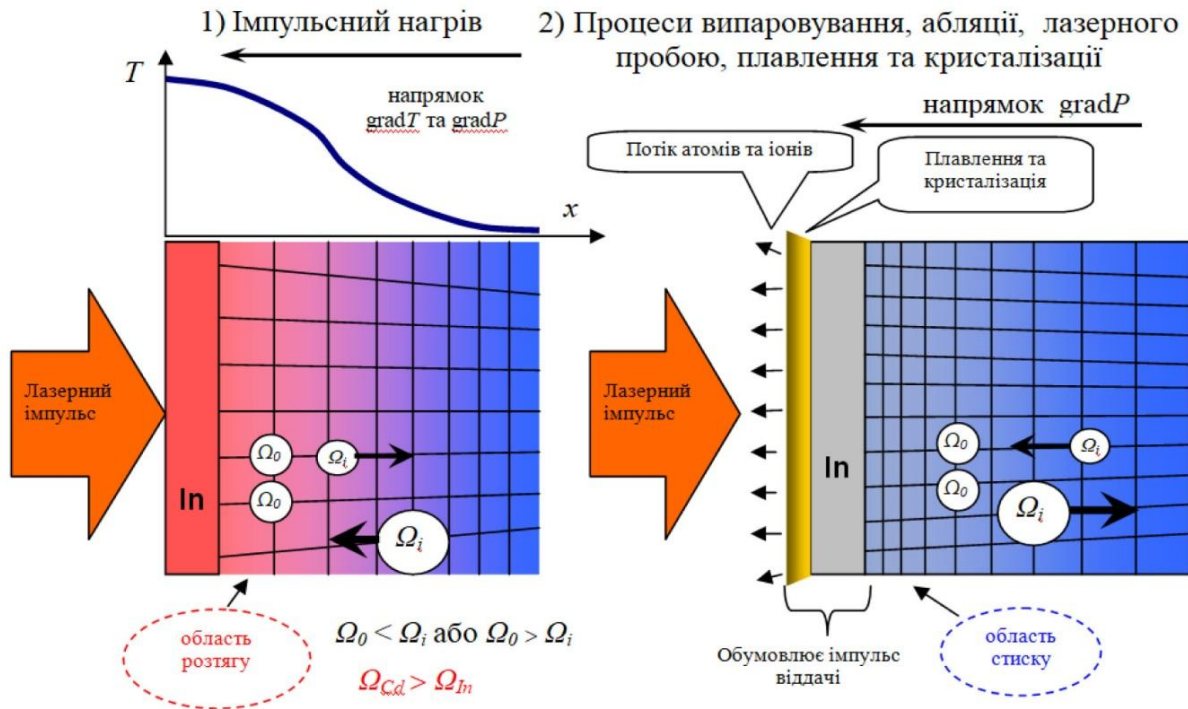


Рисунок 5.1 – Фактори (причини) генерації тиску при наносекундному лазерному опроміненні структури In/CdTe в атмосфері (повітря чи газ) або у вакуумі [130*]

На рисунку 5.1 представлено розділ факторів стиску та розтягу кристалічної ґратки приповерхневого шару на напрямок дифузії атомів, MA та B в залежності від різниці $\Omega_I - \Omega_0$. Оскільки F_P більша F_T , напрямок спрямованої дифузії залежить від знаку різниці $\Omega_I - \Omega_0$. В даному випадку (рис.5.1) присутня так звана хвиля розвантаження – в сторону напрямку опромінення, тобто профіль деформації знакозмінний за рахунок розтягу та стиску, що обумовлює зміну напрямку дифузії MA та B .

Дрейфова швидкість $v \sim \nabla \alpha_T T$ та ∇T (згідно формул 5.1-5.3), тому в області найбільших величин $\nabla \alpha_T T$ (та/або ∇T) швидкість руху атомів індію максимальна. Розрахунок швидкості атомів індію в полі термопружних напруг по формулі (5.3) з урахуванням експериментально розрахованого $D = 5,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с з рис.1 дає значення $v \approx 2,6$ см/с [130*].

Середню швидкість спрямованого переміщення атомів індію в $CdTe$

оцінимо також з експериментального профілю [130*, 131]. Врахуємо одночасність процесів випаровування поверхні плівки та масопереносу – приблизну довжину переносу атомів індію візьмемо від 6 до 15 нм + 6 нм, це сума половини товщини плівки індію та відстані до піку, де концентрація атомів In максимальна та обумовлена їх переносом зі швидкістю $\langle v_x \rangle$. Тоді $\langle v_x \rangle = (6...21 \text{ нм})/100 \text{ нс} = 6...21 \text{ см/с}$. Дана величина швидкості атомів індію в *CdTe* за порядком величини збігається зі швидкістю іонів *Zn* у *p-n*- переході *GaAsP* - структур (14 см/с) при їх переміщенні за рахунок градієнту термопружних напруг при наносекундному ІЛО [129], а також збігається із середньою швидкістю руху атомів $\langle v_x \rangle \approx 13 \text{ см/с}$ у приповерхневому шарі металів при їх наносекундному ІЛО [133]. Теоретично максимальна величина швидкості руху домішкових атомів *Cu* в *GaAs* при ІЛО досягає $v = 180 \text{ см/с}$ [128]. Там же показано, що максимум у розподілі за швидкостями атомів домішки відповідає максимальному значенню термопружних напруг та градієнту температури.

Швидкість руху частинок матеріалу (швидкість грані при стиску) у найпростішій задачі про удар при раптовому прикладенні постійної стискаючої сили до тіла з урахуванням його неперервно розподілених деформаційних та інерційних властивостей можна також оцінити за формулою $v = \sigma / \sqrt{\rho E}$ [134]. Тут ρ – густина, σ - нормальна напруга по перетину, і при $\sigma = 2,15 \text{ МПа}$ – межа міцності при стиску In, $v = 24 \text{ см/с}$.

В умовах високоенергетичної дії при наносекундному опроміненні в кристал «закачується» енергія, що акумулюється у вигляді збуджених станів міжвузлові атоми-вакансії, потім енергія вивільняється у вигляді потоків МА, вакансій та атомів у полі термопружних напруг. При ІЛО дифузія відбувається переважно за міжвузловим механізмом [135-136]. При перевищенні енергії дифундуючого атома висоти потенційних бар'єрів атомів решітки, або при перевищенні енергії активації руху ΔE , МА буде безактиваційно переноситись в полі пружної хвилі, відбувається його "захоплення" [136-137]. При перевищенні ΔE енергії теплових коливань (kT) механізм масопереносу визначається недифузійною природою [136]. Проте в цьому випадку градієнт

тиску dP/dx у пружному імпульсі повинен досягати $5 \cdot 10^{18}$ Па/м [136-137]. Тому розраховані вище градієнти напруг недостатні для здійснення повністю безактиваційного руху MA In, але все-таки великі і достатні для їх швидкого термоактиваційного руху (термофлуктуаційних перескоків) в напрямку дії сили F_p з дрейфовою швидкістю $v = DF_p/kT$.

Якщо радіус дії поля зсуву невеликий (наприклад при заміщенні вакансії MA , дефект Шоткі), те при обрахунку часу релаксації потрібно користуватися виразом, отриманим у припущенні локальної зміни маси та силових постійних. У таких випадках добрим наближенням є модель релеєвського розсіяння, і перетин розсіяння можна записати у формі

$$\sigma_R = \frac{4\pi}{3} r_0^6 q^4 \left[\left(\frac{\delta G}{G} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (5.5)$$

де δG – локальна зміна модуля пружності центру розсіяння з радіусом r_0 , δD – відповідна зміна густини. Відповідний характерний об'єм $V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$, $\delta D = \frac{\Delta M}{V_0}$ q – хвильовий вектор фонону. Переріз розсіяння, що відповідає локальній зміні силових постійних та маси (розсіяння на дефектах маси), рівний

$$\sigma = \frac{V_0^2 \omega^4}{4\pi v^4} \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + d \varepsilon^2 \right], \text{ де } d = 2 \left[6 + \frac{b}{\sqrt{5}} \right] \gamma^2 \quad (5.6)$$

Тут ω – частота фонону, константа b рівна 24.

Практично внесок розсіювання на перерізі, що відповідає локальній зміні силових сталих, стає переважаючої вже при $\varepsilon \geq 0,1$. Зокрема, для більшості напівпровідників $\frac{\delta G}{G} \approx -4\varepsilon$, тоді

$$d = 2 \left[4 + \frac{b}{\sqrt{5}} \right] d = 2 \left[6 + \frac{b}{\sqrt{5}} \gamma \right]. \quad (5.7)$$

Величина $\varepsilon = \frac{r_i - r_0}{r_0}$, де r_i – радіус домішки в матриці, r_0 – радіус власних атомів решітки. Відповідно до ізотропного континууму та сферичної моделі домішки з об'ємним модулем G_i , для оцінки ε будемо мати $\varepsilon = \frac{r_i - r_0}{r_0} \frac{\mu}{1 + \mu}$, де $\mu = \frac{(1-\nu)G_i}{2G(1-2\nu)}$, ν - коефіцієнт Пуассона, r_i' – радіус домішки у власній решітці. Зазвичай у твердих розчинах $G_i \approx G$. Розрахунок відношень перерізів $\langle \sigma_0 / \sigma_i \rangle$ у формулі 2 проводився з такими даними: $\nu = 0,3$, діапазон частот фононів взято

$\omega = (1 \dots 5) \cdot 10^{12}$ Гц, оскільки даний діапазон ефективно збуджується при ІЛО, швидкість поширення акустичних хвиль $v = 3300$ м/с. Атомні маси: $Cd - 112,41$, $Te - 127,6$, $In - 114,82$. Стала Грюнайзена $\gamma = 1$. $r_0 = 1,4$ Å ($CdTe$), $r_i' = 1,44$ Å (In).

5.2. Розрахунок глибини утворення ударної хвилі [130*]

Одним з можливих механізмів переносу атомів індію вглиб кристала $CdTe$ при ІЛО може бути багатократне індивідуальне зіткнення атомів на фронті ударної хвилі (УХ), при цьому через фронт УХ як через поверхню розриву неперервності термодинамічних величин (нормальний гідродинамічний розрив) тече потік речовини. Тут ударна хвиля - хвиля з «перекинутим» профілем (фронтом), що є рухомою у напівпровіднику поверхнею розриву неперервності тиску, густини, температури [125]. Дійсно, окрім зони термічного впливу, найбільш інтенсивна генерація дефектів відбувається саме в області фронту УХ у момент її формування та руху, де і спостерігається максимум концентрації точкових і структурних дефектів [140-141], а також максимум мікротвердості [142], що вказує на локальний масоперенос [125].

На рис. 5.2 наведено розрахунок глибини утворення УХ в індії та $CdTe$ в залежності від густини інтенсивності лазерного імпульсу ($I = E/\tau$) у широкому інтервалі інтенсивностей при утворенні інверсійних та варізонних шарів. R – коефіцієнт оптичного відбивання.

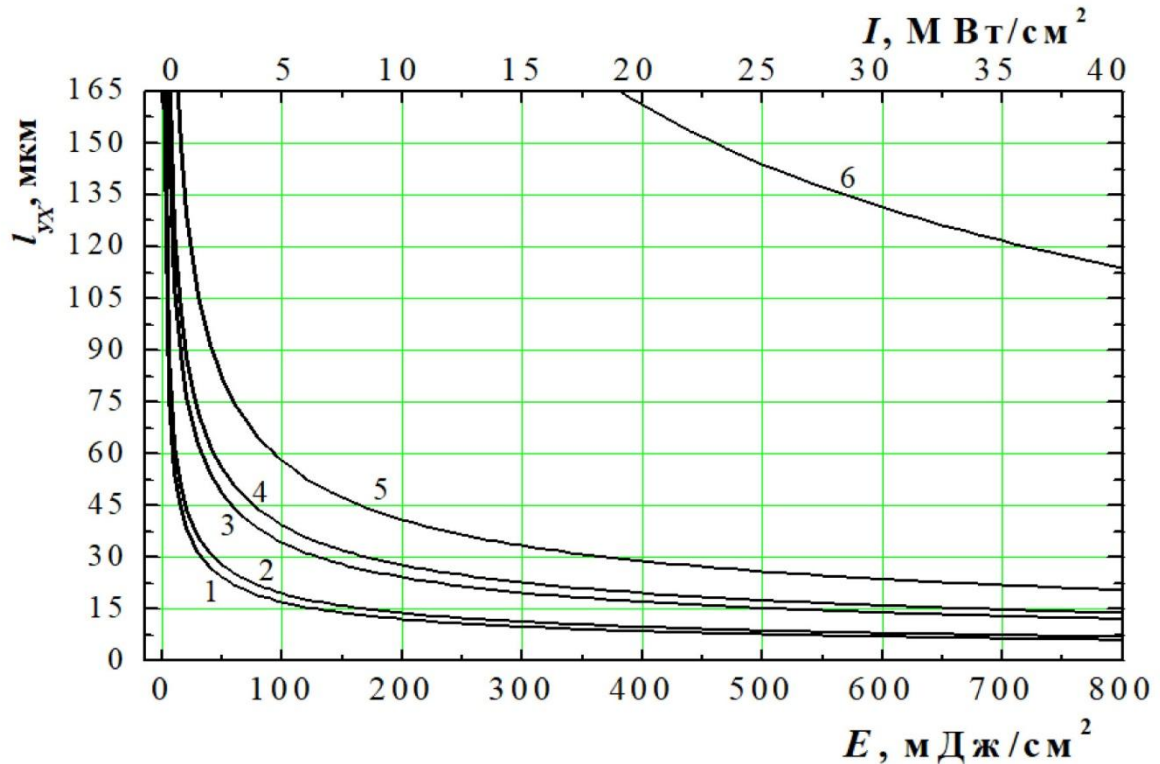


Рисунок 5.2 – Глибина утворення ударної хвилі в індії (1-4) та *CdTe* (5 та 6) в залежності від енергії імпульсу ексимерного (1, 3, 5) та рубінового (2, 4, 6) лазера. Для індію $R = 0,6$ (1 та 2) і $R = 0,9$ (3 та 4), для *CdTe* $R = 0,43$ (5 та 6) [130*].

Даний розрахунок глибини утворення УХ l_{UX} згідно виразу з [125] вказує на те, що така хвиля в оптимальному діапазоні опромінення - $E = 10-500$ мДж/см² не виникає в плівці індію товщиною до 7 мкм (рис.5.3), і при товщині l_n 30-400 нм формується вже в об'ємі кристалу *CdTe* на відстані, що набагато перевищує глибину проникнення індію l_n (рис.5.1), а тому процес формування та поширення УХ не є домінуючим механізмом масопереносу індію в телурид кадмію, хоча і призводить до виникнення та перерозподілу точкових дефектів.

При температурах ІЛО значно активуються процеси концентраційної дифузії. В одній з піонерських робіт з питання концентраційної дифузії при ІЛО [143] показано, що на границі плівка - підкладка поблизу досягнення максимальної температури з металевої плівки в напівпровідник за короткий час дифундують атоми, оскільки коефіцієнт дифузії D експоненційно зростає з

підвищенню температури. Для з'ясування внеску концентраційної дифузії індію в CdTe у процес масопереносу при температурі ІЛО обрахуємо глибину проникнення ІД атомів індію углиб *CdTe* згідно формули [143]

$$l_D = \sqrt{\int_0^t \frac{2T(t)}{T_D} D(t) dt}, \quad (5.7)$$

тут $D(t) = D_0 \exp\left(\frac{T_0}{T(t)}\right)$ - поточне значення коефіцієнту дифузії, $T_D = E_{act}/k \sim 19\,000$ К - ефективна температура дифузії, що відповідає її енергії активації $E_{act} = 1,6$ еВ [143-144]. Коефіцієнт дифузії індію в *CdTe* при температурі від 450 до 1000 °С визначається співвідношенням D (см²/с) = $4,1 \cdot 10^{-2} \exp(-1,6/kT)$, і при 1000 °С $D \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см²/с [127, 144].

Але навіть при такому великому коефіцієнті дифузії індію в *CdTe* при 1000 °С і при тривалості впливу $\tau = 20$ нс або ж за час інтенсивної релаксації термонапруг і градієнту температури (~ 100 нс), значення l_D , кратне міжатомній відстані кристалу, рівне кільком (4...10) сталим ґратки (для *CdTe* це 6,47 Å) і відповідно набагато менше реальної глибини проникнення атомів індію l_m у *CdTe*.

Таким чином, як показано вище, $l_D < l_m < l_{yx}$ і тому лазерна УХ та механізм чисто концентраційної дифузії індію не є основними механізмами масопереносу в структурі *In/CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні. Згідно моделі прискореного масопереносу у твердих тілах під впливом імпульсних навантажень на основі виконання принципу пропорційності між величиною приросту об'єму та відповідним збільшенням потенційної енергії при пружному деформуванні, коефіцієнт дифузії [145]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{k(T + T_\sigma)}\right), \quad T_\sigma = \varepsilon/\alpha_T, \quad (5.8)$$

де ε – деформація, α_T – коефіцієнт лінійного термічного розширення. Створені локальні збурення пружних напруг фронтом (поверхнею) біжучої акустичної хвилі кінцевої амплітуди у твердому тілі через наявність у кожний послідовний момент часу значного градієнту механічних напруг у приповерхневій області (розміром порядку $\lambda/2$) уздовж хвильового вектора призводять до зміни D за

рахунок тимчасової зміни ефективної температури $T_{eff} = T + T_\sigma$, і відповідно - до спрямованого захвату атомів *In* фронтом пружної хвилі (хвильового пакету з високочастотних гармонік).

Утворені при ІЛО *МА* індію, які до того ж мають у десятки разів меншу енергію активації міграції, чим вузлові атоми, зтягуються фронтом та градієнтом P імпульсу деформації і переносяться на відстань, що визначається часом ІЛО та інтенсивної релаксації термонапруг. Інтенсивна структурна релаксація за рахунок процесів термопластичності відбувається у плівці індію, оскільки межа пластичності *CdTe* приблизно у 25 разів більше межі пластичності *In*, Мікротвердість індію $H_{V\text{In}} = 10\text{-}15$ МПа менша, чим *CdTe* - $H_{V\text{CdTe}} = 400\text{-}600$ МПа. Таким чином, надлишок концентрації *МА* переноситься в сильно деформованій ґратці *In/CdTe*, що фактично означає наявність пластичної хвилі у пружній хвилі.

Відмітимо, що при інтенсивному наносекундному ІЛО в структурно-нестійкому кристалі може виникати та поширюватися таке локалізоване в просторі колективне збудження кристалічної решітки, зокрема солітон [146]. Нелінійна повздовжня хвиля в областях розтягу та стиску значно змінює енергію активації утворення точкових дефектів, що призводить до їх просторового перерозподілу [146], при цьому хвиля густини точкових дефектів являє собою відокремлену (також солітоноподібну) концентраційну хвилю, що поширюється вглиб *CdTe* [146].

Нелінійна пружна хвиля у нашому випадку колапсує за рахунок перекиду профілю (фронту) і трансформується в УХ. При цьому глибина її утворення набагато більше, аніж глибина проникнення атомів індію в *CdTe*. При ІЛО збуджується широкий спектр акустичних коливань – від високочастотних фононів до кілогерцових частот. Тому в нашому випадку можна вважати, що утворений при наносекундному опроміненні пакет хвиль шляхом механізму бародифузії переносить у *CdTe* на певну відстань атоми *In*, а пізніше деяка спектральна частина утворює УХ.

Відзначимо, що при збільшенні інтенсивності лазерного імпульсу

глибина утворення УХ буде зменшуватися, а максимальна глибина проникнення атомів І буде зростати – відбувається їх зближення. Це, наприклад, вказує на можливість контрольованої модифікації фізичних властивостей *CdTe* при виготовленні структур і приладів різного призначення на їх основі шляхом зміни концентрації домішкових атомів і власних точкових дефектів у різних частинах об'єму *CdTe* при ІЛЮ.

Висновки до розділу 5.

Встановлено, що домінуючим механізмом масопереносу при наносекундному лазерному твердофазному легуванні *CdTe* індієм є бародифузія. Відповідно, інтенсивне та швидке проникнення атомів індію в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* обумовлене значними градієнтами термонапруг, що виникають за рахунок швидких процесів нагріву, плавлення, паро- і плазмоутворення з «ударними» швидкостями протікання. Тому при формуванні різкого *p-n*- переходу на малій глибині у *CdTe* при створенні детекторів доцільним є забезпечення різких градієнтів тиску, а не значний нагрів.

Показано, що механізми концентраційної дифузії індію в *CdTe* і затягування атомів *In* фронтом лазерно-ідукованої ударної хвилі при її виникненні та поширенні не є домінуючими та визначальними механізмами масопереносу індію в структурі *In/CdTe* з товщиною плівки *In* 30-400 нм при наносекундному лазерному опроміненні.

Встановлено, що середня дрейфова швидкість переміщення атомів *In* в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* при $E_{\text{над}} = 100 \text{ мДж/см}^2$ становить за різними розрахунками 3...24 см/с. Атоми *In* дифундують під дією механічної сили градієнту деформацій. Зроблені розрахунки в рамках даної роботи можуть бути застосовані до більшості структур плівка металу-напівпровідник для аналізу масопереносу (дифузійних процесів) у різних частинах об'єму структури при ІЛО в процесі виготовлення різноманітних функціональних напівпровідникових структур.

РОЗДІЛ 6. МЕХАНІЗМИ МАСОПЕРЕНОСУ ІНДІЮ В $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ ПРИ ДІЇ НАНОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ

Вступ

Імпульсне лазерно-індуковане введення заданих атомів (домішок) у приповерхневі шари різноманітних напівпровідників на сьогодні ефективно використовується для формування різних типів структур, створення омичних і бар'єрних контактів при виготовленні функціональних елементів для фото- і оптоелектроніки, сенсорної електроніки. На сьогодні явище високої рухливості атомів у кристалах при імпульсному лазерному опроміненні (ІЛО) має велике прикладне значення для твердофазного легування $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ шляхом опромінення імпульсами лазера структури метал- $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ у зв'язку з ефективністю, технологічністю, відтворюваністю та зручністю у виборі параметрів при виготовленні детекторів, чутливих до рентгенівського - та гамма- випромінювання з низьким рівнем шумів і високими спектрометричними характеристиками на основі діодів з різким р-п переходом на відносно невеликій глибині [147-148]. Основними перевагами такого методу є те, що реалізуються такі значення сегрегації, дифузії і розчинності домішки (збільшені), які неможливо отримати типовими методами. При цьому надшвидке нагрівання, плавлення і охолодження тонкого поверхневого шару призводить до замороження великої кількості нерівноважних електричноактивних точкових дефектів.

У той же час механізми процесу масопереносу у структурах плівка металу-напівпровідник при ІЛО на сьогодні є з'ясованими недостатньо, у першу чергу, для прогнозування та контрольованої зміни електричних і фотоелектричних характеристик напівпровідникових структур з р-п переходом та омичними і випрямляючими контактами [147-155], особливо на основі $\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$, які використовуються для детекторів іонізуючого випромінювання

[147-148]. З'ясування та аналіз механізмів масопереносу необхідне для визначення оптимальних режимів наносекундного лазерного твердофазного легування $Cd(Zn)Te$ індієм та аналогічних структур плівка металу-напівпровідник.

Складність механізмів масопереносу при наносекундному ІЛО обумовлена нестаціонарністю, нерівноважністю, фізичною та геометричною нелінійністю, високою швидкістю і одночасністю протікання різних фізичних процесів; зокрема, це зміна агрегатного стану твердого тіла, генерація пружних та ударних хвиль, значних градієнтів температур і напруг, дефектоутворення, дифузія та ін. Тому необхідно встановити домінуючі механізми та закономірності масопереносу індію в $Cd(Zn)Te$ при наносекундному лазерному опроміненні структури $In/Cd(Zn)Te$.

У цьому розділі представлено результати досліджень процесів нагріву, плавлення та абляції при наносекундному лазерному опроміненні структур плівка металу (In) / $CdTe$ та твердих розчинів $CdZnTe$ [157*].

6.1. Вивчення масопереносу [157*]

Для вивчення масопереносу були використані монокристали $p-CdTe$ (111) із питомим опором $\rho = (2 \div 5) \cdot 10^9$ Ом·см та тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0,1$) із питомим опором $\rho = (0,5 \div 3) \cdot 10^{10}$ Ом·см. Поверхня кристалів (досліджуваних зразків) піддавалась механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із подальшою хімічною обробкою (промивання, травлення, промивання) та просушуванням зразків. Плівка In заданої товщини (діапазон 30 – 400 нм), а також додаткові контакти In та Au для вимірювання вольт-амперної характеристики наносились шляхом термічного напилення у вакуумі при тиску 10^{-5} атм. На наступному етапі досліджувані зразки піддавались лазерній обробці, а саме поверхня кристала була рівномірно опромінена при кімнатній температурі ($T = 300$ К) одиночними імпульсами випромінювання лазера наносекундної тривалості ($\tau = 5-6$ нс) в інтервалі енергій 17,2 – 100 мДж/см². З

врахуванням коефіцієнта відбивання $R \approx 0,6 \dots 0,8$, який дещо залежить від температури $E_{\text{погл}} \approx 20 \dots 40 \text{ мДж/см}^2$. На рис. 6.1 наведено схему експерименту по імпульсному лазерному опроміненні системи плівка $\text{In} / \text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$.

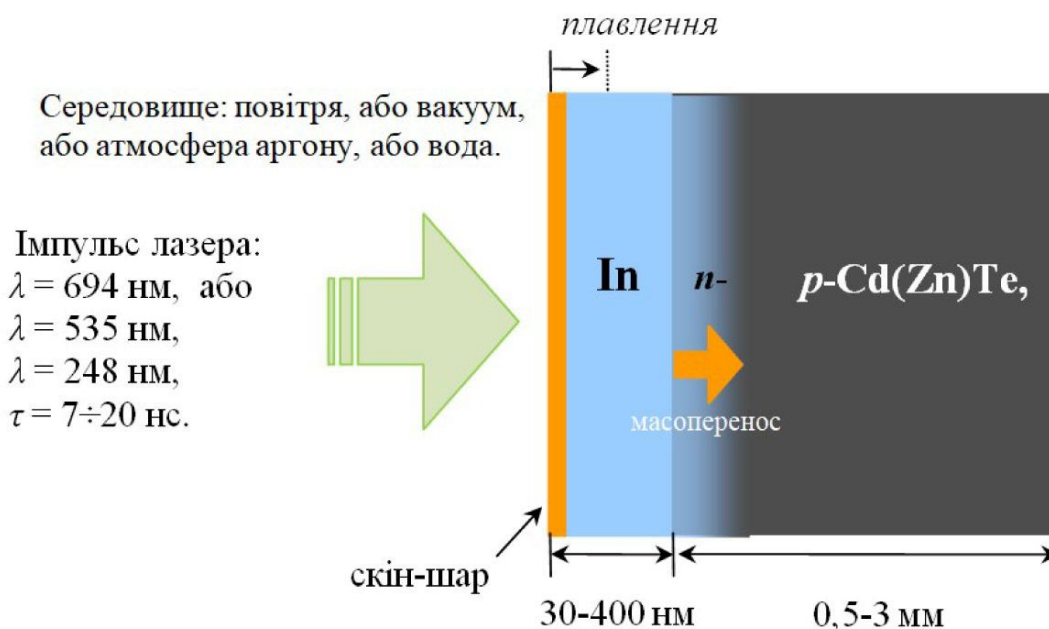


Рисунок 6.1 – Схема імпульсного лазерного опромінення системи плівка $\text{In}/\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ [157*]

Дана густина енергії, яка є оптимальною для формування інверсного шару у $p\text{-CdTe}$, підбиралась шляхом контролю змін електричних характеристик (ВАХ) з точки зору їхнього покращення для детектуючих властивостей отриманої структури In/CdTe . При цьому дифузійні процеси у напівпровіднику проходили у твердій фазі (твердофазне лазерно-індуковане легування), оскільки при підвищенні E починається плавлення приповерхневого шару CdTe , зростання градієнтів T та P і відповідно небажане неоднорідне дефектоутворення на більшій глибині.

Індій є однією із сприятливих легуючих домішок n -типу у CdTe , тому що In_{Cd} має дуже малий рівень енергії переходу донора (0,04 еВ) і відносно малу енергію утворення (1,23 еВ). При ІЛО $\text{In}/\text{Cd}(\text{Zn})\text{Te}$ стає можливим подолати

явище самокомпенсації, досягти високі концентрації носіїв, сформувати різкий профіль In та уникнути теплового ефекту на об'єм кристалів $CdTe$ і таким чином запобігти пошкодженню структури і змінам електричних параметрів [148, 153]. При ІЛО атоми In дифундують по міжвузлях та вакансіях і займають переважно вакансії кадмію ($In^{+} V_{Cd}^{2-} \rightarrow In_{Cd}^{+} + 3e^{-}$), при цьому надшвидке (сотні наносекунд) охолодження перешкоджає утворенню компенсуючих акцепторних комплексів ($V_{Cd} - In_{Cd}$).

На рис. 6.2 наведено концентраційний профіль атомів індію, телуру та кадмію в монокристалі $CdTe$ (111) після однократного опромінення системи $In/CdTe$ зі сторони плівки ($\tau_{imn} = 20$ нс) при густині падаючої індію товщиною 30 нм імпульсом ексімерного лазера при енергії $E_{nad} = 100$ мДж/см². Профіль знімався методом Оже-електронної спектроскопії при пошаровому травлюванні $CdTe:In$ пучком іонів аргону [147]. Подібні профілі розподілу домішки в $CdTe$ при ІЛО отримані в деяких інших роботах [157-158].

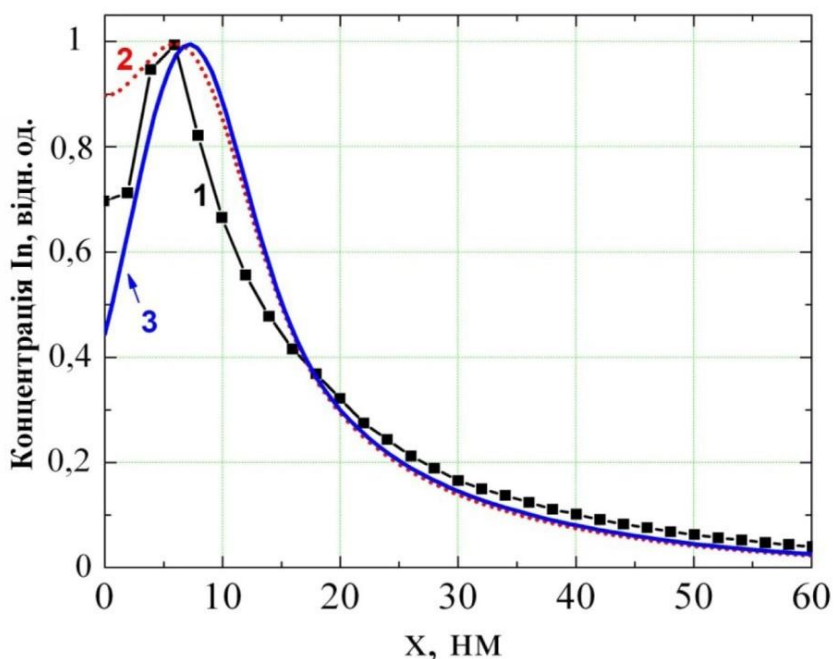


Рисунок 6.2 – Концентраційний профіль атомів індію в монокристалі $CdTe$: експеримент (1) та апроксимація чотирма експонентами за формулою (2) (крива 2) та формулою (6.3) (крива 3) [157*]

З рис. 6.2, крива 1 видно, що глибина проникнення атомів індію In у

кристал досягає 60 нм від поверхні *CdTe* [157*], при цьому спостерігається характерний пік на глибині $x = 6$ нм, що пояснюється наявністю спрямованого потоку атомів вглиб кристала вздовж x із середньою дрейфовою швидкістю $\langle v_x \rangle$ [158-160]; наявність максимуму носить пороговий характер – максимум формується при:

$$\langle v_x \rangle^2 t > 2D \quad (6.1)$$

де D - коефіцієнт масопереносу, а t - сумарний час дії лазерного випромінювання.

Випаровування частини плівки та релаксації градієнта температури та термопружних напруг у дифузійній зоні $t = 100$ нс визначено з температурного профілю *In-CdTe* при опроміненні і є часом інтенсивного масопереносу, або часом існування сил за рахунок градієнтів температури та напруг. Після 100 нс градієнти незначні і процеси масопереносу практично заморожені і носять релаксаційний характер. Тобто, якщо середня дрейфова швидкість перевищує величину $\sqrt{2D/t}$, де D характеризує властивості середовища, то на певній глибині буде формуватись максимум концентрації атомів з плівки.

Оскільки в нашому випадку при ІЛО відбувається випаровування тонкої плівки *In* [157*], можна скористатись моделлю дифузії з нескінченно тонкого шару і концентраційний профіль з урахуванням кінетики процесу проникнення атомів *In* в *CdTe* при $C(x, 0) = C_0 \delta x$ за глибиною може бути описаний виразами з робіт [158, 160]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[\exp\left(-\frac{(x - \langle v_x \rangle t)^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x + \langle v_x \rangle t)^2}{4Dt}\right) \right] \quad (6.2)$$

або з роботи [14]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \langle v_x \rangle t)^2}{4Dt}\right) - \frac{C_0 \langle v_x \rangle}{4D} \exp\left(\frac{\langle v_x \rangle x}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + \langle v_x \rangle t}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (6.3)$$

де C_0 – початкова концентрація атомів In на поверхні ($x = 0$), $\delta(x)$ – дельта-функція.

У даному випадку при описі масопереносу при ІЛО можна скористатися формалізмом Маннінга про наявність та істотний вплив на масоперенос рушійної сили, що спричиняє спрямований потік атомів зі швидкістю $\langle v_x \rangle$ [158-160]. Коефіцієнт масопереносу D визначався за виразом $D = (4t \cdot \operatorname{tg} \alpha)^{-1}$ де $\operatorname{tg} \alpha$ є кутом нахилу кривої $\ln(\Delta C_n / \Delta x_n) = f(x_n^2)$ перебудованої із залежності концентраційного профілю атомів In в $CdTe$ на рис.6.1, крива 1, графічним диференціюванням за методикою [159-161].

На рис.6-3 представлено розподіл атомів індію в $CdTe$ у координатах $\ln(\Delta C_n / \Delta x_n) - x^2$ для лінеаризації кривої на рис. 6.1 від $x = 6$ нм, оскільки концентрація індію знижується приблизно за експонентами відповідно до виразів (6.2 і 6.3) [157*].

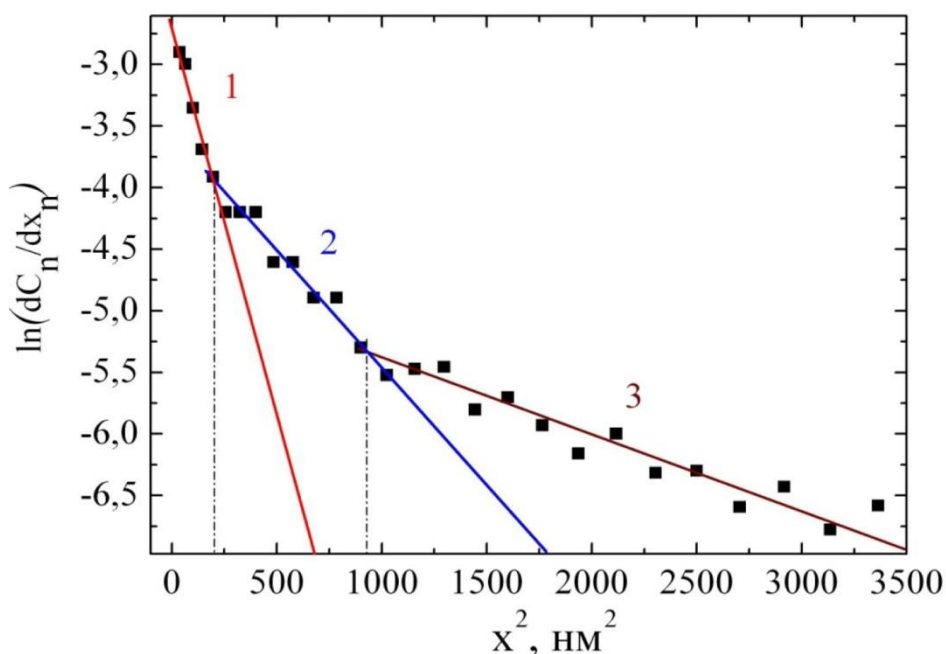


Рисунок 6.3 – Лінеаризоване представлення концентраційного профілю атомів індію в $CdTe$ відповідно до рис. 6-2 [157*]

На даному розподілі виділяються три характерних лінійних ділянки, для яких коефіцієнт масопереносу In в $CdTe$ при ІЛО дорівнює: (1) – $D_1 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с; (2) – $D_2 = 1,46 \cdot 10^{-5}$ см²/с; (3) – $D_3 = 5,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с..

З рис. 6.2 видно, що коефіцієнт масопереносу зростає із глибиною і в приповерхневому шарі (до 14 нм) менше, ніж в об'ємі кристала. Такі ж ділянки з різними D , або злами на розподілі дифундуючих елементів (радіоактивних ізотопів металів) спостерігалися в різних металах (Fe , Mo , Nb , Ti , Al) після їхньої деформації імпульсним механічним навантаженням шляхом удару зі швидкістю відносної деформації від 1 до 100 с^{-1} при підвищених температурах [162], а також у [159] в умовах зовнішніх імпульсних впливів.

Лінійні ділянки на рис. 6.3 вказують на об'ємний характер процесу масопереносу, на відміну від дифузії по границях зерен і субзерен. У нашому випадку монокристал $CdTe$ вирощений за технологією низькотемпературного синтезу і полікристалічна структура практично була відсутня, при цьому густина дислокацій була не більш ніж $\rho_{dist} \approx 10^4\text{ см}^{-2}$ [157*].

Оскільки на лінеаризованому концентраційному профілі є 3 злами, які відповідають 3-м експонентам, весь експериментальний профіль можна апроксимувати 4-ма експонентами. Четверта експонента відповідає дифузії в області піку (на ділянці від 0 до 10 нм) з іншим коефіцієнтом дифузії D_0 , меншим від D_1 на величину $n = D_3/D_2 \dots D_2/D_1$. На рис. 6.1 крива 2 відповідає апроксимації 4-ма експонентами за формулою (2), крива 3 – за формулою (3), з такими параметрами: $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{с}$, $D_1 = 3,9 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{с}$; $D^2 = 1,46 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$; $D^3 = 5,2 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2$, $\langle v_x \rangle = 6\text{ см/с}$ [157*]. Розрахунок швидкості буде наведено нижче.

Така апроксимація добре описує експериментальний профіль індію. Відзначимо, що для врахування впливу зміни розмірів зразка у процесі деформування, для коефіцієнта D вводиться поправка (множник): $a = 2\varepsilon_{\max}/(e^{2\varepsilon_{\max}} - 1)$ де ε_{\max} – деформація [158, 161, 162]. Проте в нашому випадку a не є меншим за 0,9, а $D_0, D_1 \dots D_3$ відрізняються в 3,7 раз.

Оскільки для динамічного легування $CdTe$ використовується діапазон товщин плівки In 30-400 нм, подальші розрахунки були зроблені для цього діапазону. При наносекундному лазерному опроміненні структур плівка $In/Cd(Zn)Te$ надзвичайно важливим є опис генерації та релаксації просторових

градієнтів і швидкостей наростання та спаду температури і відповідно термонапруг, оскільки цим визначається термодинамічний стан приповерхневого шару, дифузія та еволюція дефектної підсистеми напівпровідника.

Розрахуємо теоретично температуру поверхні металу та інтерфейсу *In-CdTe* відповідно до процесу взаємодії потужного світлового потоку з тонкою плівкою поглинаючого матеріалу (металу) на підкладці. Розрахунки здійснено для діапазону товщин плівки *In* 30-400 нм.

Температура нагріву поверхні тонкої плівки товщиною h ($h \geq \delta$ – глибина скін-шару) на підкладці при імпульсному лазерному опроміненні у видимому та ближньому ІЧ діапазоні світла при $E/\tau < 10^8$ Дж/(с·см²) (коли справедливий тепловий механізм руйнування) визначається виразом [164]:

$$\Delta T(t) = \frac{E}{\tau} \frac{A\sqrt{a_2 t}}{\chi_2} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} + \gamma v \left[\exp\left(\frac{1}{\gamma^2 v^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\gamma v}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (6.4)$$

де $A = 1-R$, a – коефіцієнт температуропровідності, χ – коефіцієнт теплопровідності, при цьому $v = \frac{\chi_1 \sqrt{a_2}}{\chi_2 \sqrt{a_1}}$ а $\gamma = \frac{h}{\sqrt{a_1 t}}$. В нашому випадку індекс «1» відноситься до плівки індію, «2» – до *CdTe*. Тут $t \leq \tau$.

Величина γv фактично є відношенням об'ємних теплоємностей плівки і прогрітого шару підкладки та визначає темп нагрівання плівки, глибина дифузії тепла а t_l (або прогрітого за рахунок теплопровідності шару) дорівнює 1 мкм для індію при $t = 20$ нс. Глибини скін-шару $\delta = \lambda/2\pi k$ для індію при показнику поглинання $k = 6$ ($\lambda = 694$ нм) та $k = 2,8$ ($\lambda = 0,248$ мкм) рівні 18,4 нм та 14 нм відповідно.

Температуру плівки за товщиною можна вважати приблизно однаковою (з точністю ~10 %) уже через час $t_0 \approx 10h^2/a_1$ від початку імпульсу. Для плівки індію з товщиною 300-400 нм $t_0 \approx 90$ -160 нс. Згідно з виразом (6.4), максимальна температура плівки індію з $h = 300$ нм при $E = 100$ мДж/см² рівна 130 °C ($R = 0,9$) та 522 °C (для $R = 0,6$); відповідно для $h = 30$ нм $T = 254$ °C ($R =$

0,9) та 1010 °C ($R = 0,6$). Це менше температури плавлення $T_{пл} CdTe - 1067$ °C, звідси випливає, що дифузійні процеси (масоперенос) у $CdTe$ відбуваються у твердій фазі.

$T_{пл} індію = 157$ °C. Відзначимо, що при $R = 0,6...0,8$ та $E_{нао} = 16$ мДж/см² плавлення індію не відбувається, проте зміни вольт-амперної характеристики (ВАХ) (рис.6.5) вказують на масоперенос. Для наносекундних імпульсів часова залежність температури поверхні при остиганні - $t \geq \tau$ задається функцією:

$$\Delta T(t) = \Delta T(\tau) \operatorname{erf} \left[\frac{h}{\sqrt{a_{CdTe}(t-\tau)}} \right] \quad (6.5)$$

Кінетика нагріву структури In/CdTe при $h = 30$ нм та $R = 0,8$ згідно з виразами (6.4) та (6.5) наведена на рис.6.4 [157*].

Залежність побудовано до $t = 100$ нс, оскільки видно, що далі відбувається дуже повільний спад температури у порівнянні з часом лазерного впливу (20 нс), тобто градієнти температури та термонапруги (і відповідно термодинамічні сили, які спричиняють інтенсивну термо- та бародифузцію), у дифузійній зоні $CdTe$ (100 нм, рис. 6.2) повністю відсутні.

Величина випаруваного шару індію при 100 мДж/см² при лазерній абляції, оцінена за виразом (6.6) [163], становить $\sim 50...120$ нм:

$$x(t) = \frac{3\mu_{In}\bar{v}_{In}^3}{\lambda_{In}} t \exp \left[-\frac{\lambda_{In}k_{CdTe}\sqrt{\pi}}{2IAR\sqrt{a_{CdTe}t}} \right], \quad (6.6)$$

Де \bar{v}_{In} середня швидкість звуку в індії, 1400 м/с; μ - молярна вага In, 117 г/моль; R - газова стала, $A = I - R$ - коефіцієнт поглинання; I - інтенсивність лазерного імпульсу; $\lambda_{In} = \eta\mu/\rho$, η - теплота випаровування одиниці об'єму речовини плівки індію, ρ - густина; k - коефіцієнт теплопровідності, a - теплопровідність.

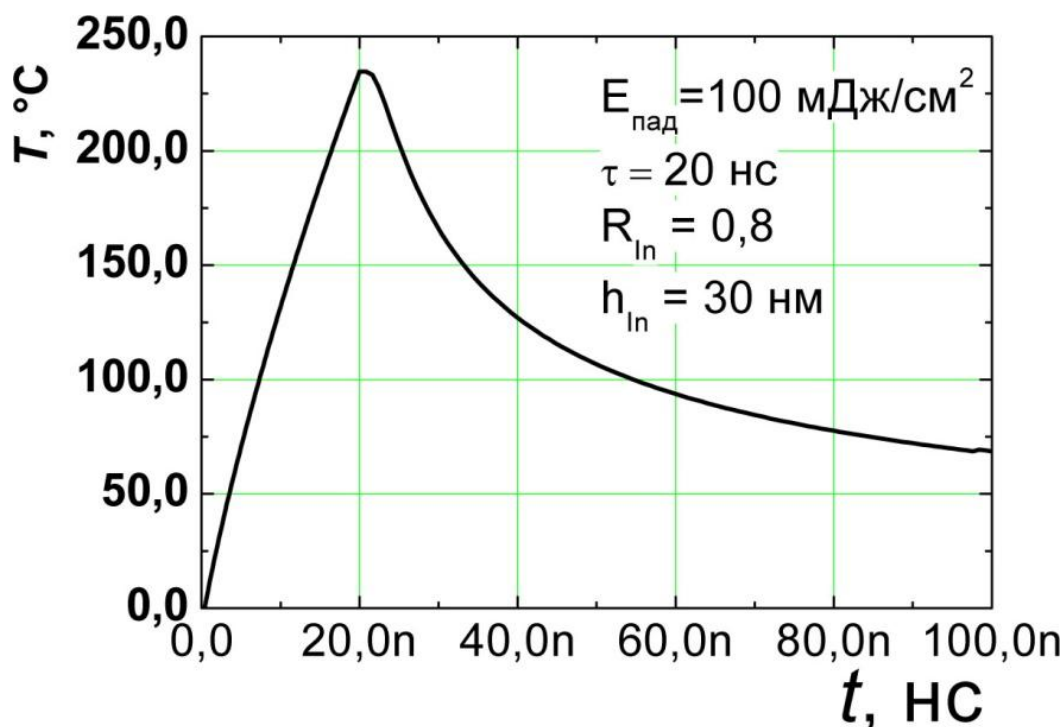


Рисунок 6.4 – Часова залежність температури поверхні системи *In/CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні, розрахована за виразами (6.4) та (6.5) [157*].

Товщина розплавленого шару індію, розрахована згідно з виразом (6.7) [164], при T , коли $E_{\text{пад}} = 100$ мДж/см², дорівнює $x_{\text{розпл}} \approx 130$ нм:

$$x_{\text{розпл}} = \frac{a_{\text{pid}}}{V} \ln \left(1 + \frac{c_{\text{pid}} \rho_{\text{pid}} (T_{\text{пар}} - T_{\text{пл}})}{c_m \rho_m (T_{\text{пл}} - T_0) + \rho_m Q_{\text{пл}}} \right), \quad (6.7)$$

a_{pid} – коефіцієнт температуропровідності індію у рідкому стані (коефіцієнт теплопровідності рівний 87 Дж/(м·К·с)); C_m , C_{pid} – питомі теплоємності індію в твердому та рідкому станах $C_m = 234,461$ Дж/(кг·К); ρ_m , ρ_{pid} – густина у твердому та рідкому стані (7310 та 7030 кг/м³ відповідно); V – швидкість переміщення фазової границі тверде тіло – рідина при ІЛО (~ 2 м/с); $T_{\text{пар}}$, $T_{\text{пл}}$, T_0 – температура випаровування, плавлення та початкова ($T_{\text{пар}} = 2024$ °C); $Q_{\text{пл}}$ – питома теплота плавлення індію, рівна 28 400 Дж/кг.

Експериментально виявлено, що у випадку $h = 30$ нм плівка повністю

зникала за рахунок дифузії, плавлення та абляції, як і у [153], але плавлення приповерхневого шару $CdTe$ не відбувається, температура нижче $T_{пл} CdTe$. Зі збільшенням енергії ІЛО при деякому E приповерхневий шар $CdTe$ буде плавитися та може проявитись механізм перемішування фаз [151], що у зоні розплаву вплине на механізми масопереносу In в $CdTe$ у твердому стані. Лазерна плазма, що спостерігалася нами, виникає за рахунок лавинної іонізації парів, що утворилися, при оптичному пробію під час абляції - швидкого випаровування атомів індію з поверхні. Потрібно відзначити, що при абляції та утворенні лазерної плазми додаються такі додаткові канали розподілу енергії лазерного імпульсу, як енергія випаруваних атомів, поглинання плазмою в момент і після пробію [165]; але зважаючи на високу температуру випаровування індію (3000 K) та велику теплоту випаровування, тут та у подальших розрахунках даними ефектами нехтуємо.

Незважаючи на повну абляцію плівки In товщиною 30 нм, до моменту її зникнення частина атомів проникає далеко вглиб $CdTe$ у твердій фазі, що побічно вказує на значну швидкість процесу масопереносу.

6.2. Вольт-амперні характеристики структури $In/CdTe/Au$ [157*]

На наявність масопереносу та утворення інверсного шару при ІЛО вказують також зміни вольт-амперної характеристики після ІЛО $In/CdTe$ рубіновим (рис.6.5) лазером. Представлені ВАХ $In/CdTe/Au$ структури у вихідному стані (крива 1) та безпосередньо після однократного опромінення при $E = 16$ мДж/см² з боку індію товщиною 100 нм рубіновим ($\lambda = 694$ нм) лазером (крива 2) в атмосфері аргону при тиску 2 атм [157*]. Вид ВАХ після опромінення свідчить про посилення випрямляючих властивостей контакту $In/CdTe$ і утворення діодної структури, що вказує на легування приповерхневого шару $CdTe$ індієм і утворення р-п переходу, як зокрема і в [148]. Струм витоку при зворотній напрузі -100 В зменшився з 233 нА (крива 1)

до 27 нА (крива 2).

Згодом струм витоку при $U = -100$ В протягом 1 доби зменшився з 27 нА до 17 нА (рис. 6-5, вставка), що вказує на досить тривалі дифузійні процеси в приповерхневому шарі $CdTe$ за рахунок релаксації залишкових напруг після опромінення. Після цього величина струму витоку стає стабільною, що дозволяє оцінити час цих процесів. Зміна струму витоку протягом діб в $In/CdTe/Au$ структурах після динамічного легування спостерігалася раніше.

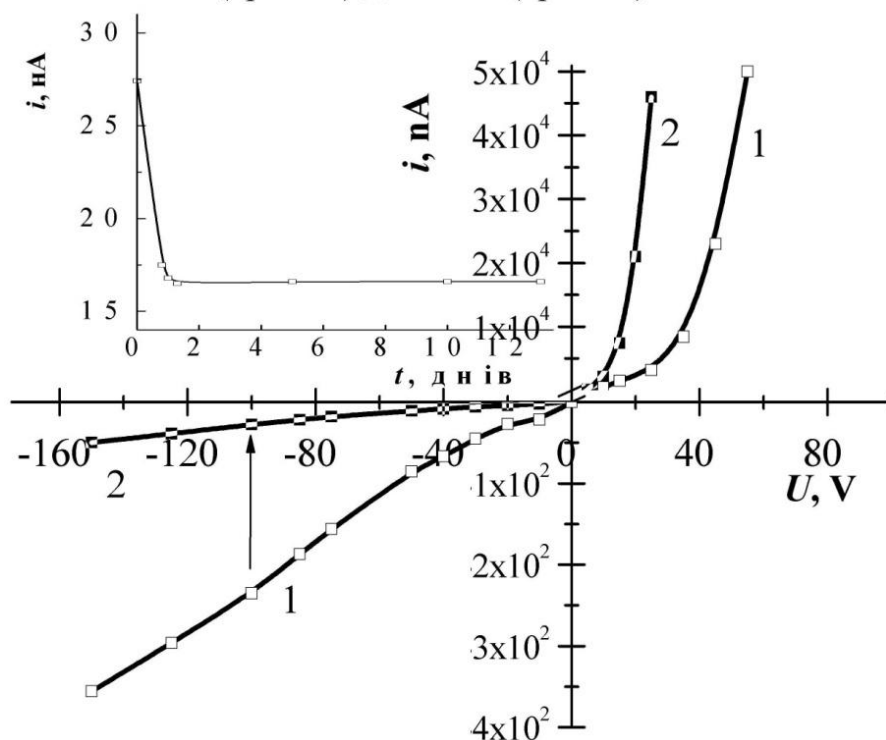


Рисунок 6.5 – ВАХ структури $In/CdTe/Au$ до (1) та після (2) опромінення при $E_{nad} = 16$ мДж/см². На вставці: зміна струму витоку структури $In/CdTe/Au$ при $U = -100$ В з часом після опромінення при $E_{nad} = 16$ мДж/см² [157*]

Висновки до розділу 6

Отримано профіль розподілу атомів індію в телуриді кадмію *p*-типу після однократного опромінення структури *In/CdTe* з боку плівки індію товщиною 30 нм імпульсом ексимерного ($\lambda = 248$ нм) лазера тривалістю $\tau_p = 20$ нс при густині енергії $E_{nad} = 100$ мДж/см². Дана величина густини енергії є оптимальною для формування інверсного приповерхневого шару (*n*-типу).

Виявлено, що глибина дифузії становить 100 нм і спостерігається пік при 6 нм, що вказує на перевищення дрейфової складової швидкості атомів за дифузійну. Встановлено, що коефіцієнт масопереносу атомів *In* в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури плівка *In/CdTe* залежить від відстані від поверхні *CdTe* і зростає, що пов'язано зі швидкою зміною з часом неоднорідної деформації кристалічної решітки (наростанням та спадом *gradP*) у процесі дифузії індію.

Визначено коефіцієнти масопереносу індію в *CdTe* у різних областях при наносекундному опроміненні ексимерним лазером структури *In/CdTe* з товщиною плівки *In* 30 нм з боку металу при $E_{nad} = 100$ мДж/см²: $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $D_1 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $D_2 = 1,46 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_3 = 5,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Вид ВАХ структури *In/CdTe/Au* після опромінення свідчить про посилення випрямляючих властивостей контакту *In/CdTe* і утворення діодної структури, що вказує на легування приповерхневого шару *CdTe* індієм і утворення *p-n* переходу.

ВИСНОВКИ

Встановлено пороги плавлення і режими обробки кристалів *CdTe* при дії наносекундних імпульсів рубінового ($\lambda = 694$ нм) та неодимового YAG:Nd ($\lambda = 532$ нм) лазерів для лазерно-індукованого травлення і полірування поверхні напівпровідника. Оптимізовано метод лазерно-індукованого твердофазного легування високоомних кристалів *CdTe(111)* *p*-типу провідності з використанням відносно товстої (300-400 нм) плівки *In*, попередньо напиленої на поверхню зразка.

Встановлено оптимальні умови нанесення контактів *In* та *Au* до високоомних кристалів *p-CdTe* і режими лазерно-індукованого легування поверхневого шару напівпровідника індієм для формування діодів *In/CdTe/Au* з низьким зворотнім струмом.

Визначено коефіцієнти масопереносу індію в *CdTe* у різних областях при наносекундному опроміненні ексімерним лазером структури *In/CdTe*. Отримано профіль розподілу атомів індію в телурид кадмію *p*-типу після однократного опромінення структури *In/CdTe* з боку плівки індію імпульсом ексімерного ($\lambda = 248$ нм) лазера, визначена оптимальна величина густини енергії для формування інверсного приповерхневого шару (*n*-типу).

Знайдено що в діапазоні протяжності лазерних імпульсів в межах від 7 нс до 120 нс, поріг плавлення *CdTe* значно залежить від коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$. Було встановлено що поріг плавлення значно змінюється коли довжина хвилі випромінювання λ змінюється для більш коротших протяжностей лазерних імпульсів τ_p .

Встановлено, що домінуючим механізмом масопереносу при наносекундному лазерному твердофазному легуванні *CdTe* індієм є бародифузія. Відповідно, інтенсивне та швидке проникнення атомів індію в *CdTe* при наносекундному лазерному опроміненні структури *In/CdTe* обумовлене значними градієнтами термонапруг, що виникають за рахунок швидких процесів нагріву, плавлення, паро- і плазмоутворення з «ударними»

швидкостями протікання. Тому при формуванні різкого р-п- переходу на малій глибині у *CdTe* при створенні детекторів доцільним є забезпечення різких градієнтів тиску, а не значний нагрів.

Показано, що механізми концентраційної дифузії індію в *CdTe* і зтягування атомів *In* фронтом лазерно-індукованої ударної хвилі при її виникненні та поширенні не є домінуючими та визначальними механізмами масопереносу індію в структурі *In/CdTe* з товщиною плівки *In* 30-400 нм при наносекундному лазерному опроміненні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.В.Корбутяк, С.В.Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості в-во. «Іван Федоров» Київ 2000, 198с.
2. M. Inoue, I. Teramoto, and S. Takayanagi, "Etch pits and polarity in CdTe crystals," J. Appl. Phys. 33, 2578–2582 (1962). <https://doi.org/10.1063/1.1729023>.
3. Bibin John, Varadharajaperumal, S. Comprehensive Review on CdTe Crystals: Growth, Properties, and Photovoltaic Application. *Phys. Metals Metallogr.* 124, 1795–1812 (2023). <https://doi.org/10.1134/S0031918X2110094X/>
4. T. Taguchi, J. Shirafuji, and Yo. Inuishi, "Growth by travelling heater method and characteristic of undoped high-resistivity CdTe," Jpn. J. Appl. Phys. 17, 1331–1342 (1978). <https://doi.org/10.1143/jjap.17.1331>
5. A. F. Tasch, R. A. Chapman, and B. H. Breazeale, "Field-effect measurements on the HgCdTe surface," J. Appl. Phys. 41, 4202–4204 (1970). <https://doi.org/10.1063/1.1658437>
6. A. B. Chen, M. Van Schilfgaarde, and A. Sher, "Comparison of $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Sb}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ as long wavelength infrared materials," J. Electron. Mater. 22, 843–846 (1993). <https://doi.org/10.1007/bf02817495>
7. J. Shen, D. K. Aidun, L. Regel, and W. R. Wilcox, "Characterization of precipitates in CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by vertical Bridgman-Stockbarger technique," J. Cryst. Growth 132, 250–260 (1993). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90269-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90269-3)
8. A. Sadao, Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information (Kluwer, New York, 1999). <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5247-5>
9. O. Oda, Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations (World Scientific, 2007). <https://doi.org/10.1142/2323>
10. T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, "Crystal growth by solvent techniques

- and characteristic properties of CdTe,” *Rev. Phys. Appl.* 12, 117–122 (1977).
<https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202011700>
11. R. Triboulet, “Crystal growth by traveling heater method,” in *Handbook of Crystal Growth* (Elsevier, 2015), pp. 459–504.
 12. N. R. Kyle, “Growth of semi-insulating cadmium telluride,” *J. Electrochem. Soc.* 118, 1790 (1971). <https://doi.org/10.1149/1.2407838>
 13. T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, “Carrier transport and trapping process in high-resistivity CdTe grown by a modified THM,” *Rev. Phys. Appl.* 12, 189–193 (1977). <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202018900>
 14. R. Sekine, M. Uenomachi, H. Asafusa, K. Tokiwa, K. Shimazoe, H. Takahashi, Yo. Harada, A. Fujimoto, T. Hirai, and S. Sakuragi, “Growth and characterization of CdTe single crystals prepared by the ‘liquinert processed’ vertical Bridgman method for radiation detectors,” *Cryst. Growth Des.* 19, 6218–6223 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00706>
 15. P. Rudolph, “Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 29, 275–381 (1994). [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90009-4)
 16. Yu. Zhao, M. Boccad, S. Liu, J. Becker, X.-H. Zhao, C. M. Campbell, E. Suarez, M. B. Lassise, Z. Holman, and Yo.-H. Zhang, “Monocrystalline CdTe solar cells with open-circuit voltage over 1 V and efficiency of 17%,” *Nat. Energy* 1, 16067 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.67>
 17. R. K. Route, M. Wolf, and R. S. Feigelson, “Interface studies during vertical Bridgman CdTe crystal growth,” *J. Cryst. Growth* 70, 379–385 (1984).
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90290-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90290-2)
 18. M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Webel, J. Ludwig, and K. W. Benz, “Characterization of CdTe crystals grown by the vertical Bridgman method,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors Associated Equipment* 509, 70–75 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(03\)01552-3](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(03)01552-3).
 19. I. V. Sabinina, A. K. Gutakovski, T. I. Milenov, N. N. Lyakh, Y. O. Sidorov,

- and M. M. Gospodinov, “Melt growth of CdTe crystals and transmission electron microscopic investigations of their grain boundaries,” *Cryst. Res. Technol.* 26, 967–972 (1991). <https://doi.org/10.1002/crat.2170260802>
20. T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, “Crystal growth by solvent techniques and characteristic properties of CdTe,” *Rev. Phys. Appl.* 12, 117–122 (1977). <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202011700>
 21. T. Taguchi, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, “Carrier transport and trapping process in high-resistivity CdTe grown by a modified THM,” *Rev. Phys. Appl.* 12, 189–193 (1977). <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202018900>
 22. C. Su, S. L. Lehoczky, B. Raghothamachar, and M. Dudley, “Crystal growth and characterization of CdTe grown by vertical gradient freeze,” *Mater. Sci. Eng., B* 147, 35–42 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.005>
 23. R. K. Route, M. Wolf, and R. S. Feigelson, “Interface studies during vertical Bridgman CdTe crystal growth,” *J. Cryst. Growth* 70, 379–385 (1984). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90290-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90290-2)
 24. J. Auleytner, J. Majewski, Z. Furmanik, and Z. Golacki, “X-ray characterization of CdTe crystals with natural faces,” *Cryst. Res. Technol.* 25, 971–976 (1990). <https://doi.org/10.1002/crat.2170250822>
 25. S. Wen-Bin, Yu. Mei-Yun, and W. Wen-Hai, “Crystal growth and characterization of CdTe from the melt under controlled Cd partial pressure,” *J. Cryst. Growth* 86, 127–131 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90709-t](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90709-t)
 26. S. Saha, U. Pal, A. K. Chaudhuri, V. V. Rao, and H. D. Banerjee, “Optical properties of CdTe thin films,” *Phys. Status Solidi (a)* 114, 721–729 (1989). <https://doi.org/10.1002/pssa.2211140236>.
 27. S. Yamada, “On the electrical and optical properties of p-type cadmium telluride crystals,” *J. Phys. Soc. Jpn.* 15, 1940–1944 (1960). <https://doi.org/10.1143/jpsj.15.1940>
 28. E. R. Shaaban, N. Afify, and A. El-Taher, “Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films,” *J. Alloys*

- Compd. 482, 400–404 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.033>.
29. O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, and P. Feychuk, “IV group dopant compensation effect in CdTe,” *J. Cryst. Growth* 197, 607– 611 (1999). [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(98\)00798-2](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(98)00798-2).
 30. E. Saucedo, P. Rudolph, and E. Dieguez, “Modified Bridgman growth of CdTe crystals,” *J. Cryst. Growth* 310, 2067–2071 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.181>
 31. D. P. Halliday, M. D. G. Potter, J. T. Mullins, and A. W. Brinkman, “Photoluminescence study of a bulk vapour grown CdTe crystal,” *J. Cryst. Growth* 220, 30–38 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(00\)00755-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(00)00755-7).
 32. P. Su, R. Dahal, G. Wang, S. Zhang, T. Lu, and I. B. Bhat, “Single-crystal CdTe homojunction structures for solar cell applications,” *J. Electron. Mater.* 44, 3118–3123 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3829-y>.
 33. A. Romeo and E. Artegiani, “CdTe-based thin film solar cells: Past, present and future,” *Energies* 14, 1684 (2021). <https://doi.org/10.3390/en14061684>.
 34. M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 57),” *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 29, 3–15 (2021). <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
 35. J. Britt and C. Ferekides, “Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency,” *Appl. Phys. Lett.* 62, 2851– 2852 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.109629>.
 36. A. Rix, J. D. T. Steyl, J. Rudman, U. Terblanche, and J. L. Van Niekerk, “First Solar’s CdTe module technology-performance, life cycle, health and safety impact assessment” (Centre for Renewable and Sustainable Energy Studies, 2015).
 37. M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 56),” *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 28, 629–638 (2020). <https://doi.org/10.1002/pip.3303>.
 38. N. R. Paudel and Ya. Yan, “Enhancing the photo-currents of CdTe thin-film

- solar cells in both short and long wavelength regions,” Appl. Phys. Lett. 105, 183510 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4901532>.
39. T. Taguchi, J. Shirafuji, T. Kobayasm, and Yo. Inuishi, “High purity CdTe and its application to radiation detectors,” Jpn. J. Appl. Phys. 15, 267 (1976). <https://doi.org/10.7567/jjaps.15s1.267>
 40. Hage-Ali, M. and Siffert, P., “Semiconductors for room temperature nuclear detector applications” in: Schlesinger, T.E. and James, R.B. (Eds.) Semiconductor and Semimetals, Vol. 43, Academic Press, San Diego, (1995). DOI:[10.1016/S0168-9002\(99\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00003-0)
 41. Eisen, Y., Shor, A. and Mardor, I., “CdTe and CdZnTe gamma ray detectors for medical and industrial imaging systems,” Nucl. Instrum. Meth. A 428, 158-170 (1999). DOI:[10.1016/S0168-9002\(99\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00003-0)
 42. Franc, J., Hoschl, P., Belas, E., Grill, R., Hlidek, P., Moravec, P. and Bok, J., “CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors,” Nucl. Instrum. Meth. A 434, 146-151 (1999). DOI:[10.1016/S0168-9002\(99\)00448-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00448-9)
 43. Sellin, J. P., “Recent advances in compound semiconductor radiation detectors,” Nucl. Instrum. Meth. A 513, 332- 339 (2003). DOI:[10.1016/j.nima.2003.08.058](https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.058)
 44. Owens, A., and Peacock, A., “Compound semiconductor radiation detectors,” Nucl. Instrum. Meth. A 531, 18-37 (2004). DOI:[10.1016/j.nima.2004.05.071](https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071)
 45. Szeles, Cs., “CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications,” Phys. Stat. Sol. (b) 241(3), 783-790 (2004). DOI:[10.1002/pssb.200304296](https://doi.org/10.1002/pssb.200304296)
 46. Yadav, J. S., Savitri, S. and Malkar, J. P., “Near room temperature X-ray and γ -ray spectroscopic detectors for future space experiments,” Nucl. Instrum. Meth. A, 552, 399-408 (2005). DOI:[10.1016/j.nima.2005.07.001](https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.07.001)
 47. Acrorad Co, Ltd., 13-23 Suzaki, Gushikawa, Okinawa 904-2234, Japan, <http://www.acrorad.co.jp>.
 48. Volodymyr A. Gnatyuk, Toru Aoki, Olexandr I. Vlasenko, Sergiy N. Levytskyi, Yoshinori Hatanaka, Charalambos P. Lambropoulos Features of characteristics and stability of CdTe nuclear radiation detectors fabricated by laser doping

- technique In: Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics X, edited by Arnold Burger, Larry A. Franks, Ralph B. James, Proc. of SPIE Vol. 7079, 70790G, (2008) · 0277-786X/08/\$18 · doi: [10.1117/12.799233](https://doi.org/10.1117/12.799233)
49. Kosyachenko, L.A., Maslyanchuk, O.L., Sklyarchuk, V.M., Grushko, E.V., Gnatyuk, V.A., Aoki, T. and Hatanaka, Y., “Electrical characteristics of Schottky diodes based on semi-insulating CdTe single crystals”, J. Appl. Phys. 101(1), 013704-1-013704-6 (2007). DOI:[10.1063/1.2401283](https://doi.org/10.1063/1.2401283)
 50. Aoki, T., Gnatyuk, V. A., Nakamura, A., Tomita, Y., Hatanaka, Y. and Temmyo, J., “Study of a CdTe high-energy radiation imaging device fabrication by excimer laser processing,” Phys. Stat. Sol. (c) 1, 1050-1053 (2004). DOI:[10.1002/pssc.200304177](https://doi.org/10.1002/pssc.200304177)
 51. Gnatyuk, V. A., Aoki, T. and Y. Hatanaka, “Mechanisms of laser-induced defect formation and In doping in CdTe crystals,” IEEE Trans. Nucl. Sci. 51, 2466-2471 (2004). DOI:[10.1109/TNS.2004.836068](https://doi.org/10.1109/TNS.2004.836068)
 52. Gnatyuk, V. A., Aoki, T., Hatanaka, Y. and Vlasenko, O. I. “Defect formation in CdTe in the act of laser-induced doping and application to the manufacturing nuclear radiation detectors,” Phys. Stat. Sol. (c) 3, 1221-1224 (2006). DOI:[10.1002/pssc.200564726](https://doi.org/10.1002/pssc.200564726)
 53. Gnatyuk, V. A., Aoki, T. and Hatanaka, Y. “Laser-induced shock wave stimulated doping of CdTe crystals,” Appl. Phys. Lett. 88, 242111-1-242111-3, 2006. DOI:[10.1063/1.2213511](https://doi.org/10.1063/1.2213511)
 54. Desnica, U. V., “Doping limits in II-VI compounds – challenges, problems and solutions,” Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 36, 291-357 (1998). DOI:[10.1016/S0960-8974\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8974(98)00011-4)
 55. Wei, S. –H. and Zhang, S. B., “First-Principles Study of Doping Limits of CdTe,” Phys. Stat. Sol. (b) 229, 305-310 (2002). DOI:[10.1016/S0960-8974\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8974(98)00011-4)
 56. Artur Medvid’, A., Hatanaka Y., Korbutjak, D., Fedorenko, L., Krilyuk and S., Snitka, V., “Generation of the Acentres at the surface of CdTe(Cl) by YAG:Nd laser radiation,” Appl. Surf. Sci. 197-198, 124-129 (2002). DOI:[10.1016/S0169-](https://doi.org/10.1016/S0169-)

[4332\(02\)00315-X](#)

57. Zelenina, N. K. and Matveev, O. A., "Laser implantation of impurities in cadmium telluride crystals," Tech. Phys. Lett. 24, 411-413 (1998). DOI:[10.1134/1.1262136](#)
58. Zanio K. Cadmium telluride, Semiconductors and Semimetals. - Vol. 13. - New York: Academic Press, 1978. – 235 p.
59. Sellin P.J. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors // Nucl. Instrum. Methods A. – 2003. - Vol. 513. I.1-2, P. 332-339. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.058>
60. Owens A., Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors // Nucl. Instrum. Methods A. – 2004. – Vol. 531. – I.1-2, P. 18-37. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071>
61. Yadav J.S., Savitri S., Malkar J.P. Near room temperature X-ray and γ -ray spectroscopic detectors for future space experiments // Nucl. Instrum. Methods A. – 2005. – Vol. 552. – I.3, P. 399-408. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.07.001>
62. Косяченко Л.А., Маслянчук Е.Л., Склярчук В.М. Особенности переноса заряда в диодах Шоттки на основе полуизолирующего CdTe // ФТП. – 2005. - Т. 39, вып. 6. - С. 754-761.
63. Косяченко Л.А., Маслянчук О.Л., Склярчук В.М., Грушко Е.В., Гнатюк В.А., Аокі Т., Hatanaka Y. Особенности электрических характеристик диодов Шоттки на основе CdTe с почти собственной проводимостью // ПЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 24. – С. 29-37.
64. Kosyachenko L.A., Maslyanchuk O.L, Sklyarchuk V.M., Grushko E.V., Gnatyuk V.A., Aoki T., Hatanaka Y. Electrical characteristics of Schottky diodes based on semi-insulating CdTe single crystals // J. App. Phys. - 2007. – Vol. 101, No 1. – P. 013704-1-013704-6. DOI:[10.1063/1.2401283](#)
65. Горлей П.М., Воробець О.І., Воробець Г.І., Ульяницький К.С., Хомяк В.В. Вплив імпульсного лазерного випромінювання на детектуючі властивості контактів Pt-p-CdTe:Cl з бар'єром Шоттки // Укр. фіз. журн. - 2006. – Т. 51,

№ 8. - C. 795-799.

66. Togami A., Ishida Yu., Aoki T., Hatanaka Y., Temmyo J. Evaluation of properties of various type CdTe hard X-ray detectors // Proc. SPIE. – 2005. – Vol. 5922. – P. 59221O (12 pages). DOI:[10.1117/12.620071](https://doi.org/10.1117/12.620071)
67. A. Gnatyuk, T. Aoki, O.I. Vlasenko, S.N. Levytskyi, B.K. Dauletmuratov, C.P. Lambropoulos, Modification of the surface state and doping of CdTe and CdZnTe crystals by pulsed laser irradiation, Applied Surface Science, Vol. 255, Issue 24 (Sep. 2009) 9813-9816. DOI: [10.1016/j.apsusc.2009.04.096](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.096)
68. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, S.N. Levytskyi, O.I. Vlasenko, Photosensitive CdTe-based structures formed by laser irradiation, Proceedings of International Workshop on Field Emitter and Semiconductor Materials and Devices (IWFESMD-2010), (2010) 20-25.
69. * S. Levytskyi, Z. Cao, O. Koba, M. Koba Change of the Optoelectronic Properties of Semiconductor Compounds Induced by Nanosecond Laser Irradiation Pulses / *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE V. 25, No. 4 (2024) pp. 892—902*. DOI:[10.15330/pcss.25.4.892-902](https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.892-902).
70. A. Medvid', A. Mychko, V. Gnatyuk, S. Levytskyi, Yu. Naseka, Mechanism of nano-cone formation on Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te crystal by laser radiation, Optical Materials, 32(8), 836 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.006>.
71. A.L. Stepanov, V.N. Popok, D.E. Hole, A.A. Bukharev, Interaction of powerful pulses of laser radiation with glasses containing implanted metallic nanoparticles, PSS, 43(11), 2192-2198 (2001).
72. L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, V.M. Lakeenko, V.Yu. Timoshenko, Effect of pulsed laser irradiation on the optical characteristics and photoconductivity of solid solutions of CdHgTe, Semiconductors 37(8), 931 (1997).
73. * S. M. Levytskyi, T. Zhao, Z. Cao, and A. V. Stronski, Modeling of diffusion motion of in nanoparticles in a CdTe crystal during laser-induced doping, Phys. Chem. Solid State, 22(2), 301-306 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.301-306>.
74. * LEVYTSKYI Serhii, CAO Zexiang, KOBAS Alexander, KOBAS Maria

- Dependence of the Melting Threshold of CdTe on the Wavelength and Pulse Lifetime of Laser Radiation Materials Reports 2024, Vol. 38, No. 7 22120127-1 - 22120127-6 DOI:[10.11896/cldb.22120127](https://doi.org/10.11896/cldb.22120127) .
75. Aoki T., Gnatyuk V.A., Nakamura A., Tomita Y., Hatanaka Y., Temmyo J. Study of a CdTe high-energy radiation imaging device fabrication by excimer laser processing // Phys. Stat. Sol. (c). – 2004. - Vol. 1, No 4. – P. 1050-1053. DOI:[10.1002/PSSC.200304177](https://doi.org/10.1002/PSSC.200304177)
 76. Seto S., Suzuki K., Abastillas Jr. V.N., Inabe K. Compensating related defects in In-doped bulk CdTe // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 214/215. – P. 974-978. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00220-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00220-7).
 77. Gnatyuk V.A., Vlasenko O.I., Levytskyi S.N., Aoki T. Electrical and photoelectric properties of M-p-n CdTe diodes // Proceed. of The 6th International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2007 and The 2nd Inter-Academia for Young Researchers Workshop. – 2007. – Vol. I. -P. 446-455.
 78. Gnatyuk V.A., Aoki T., Niraula M., Hatanaka Y. Influence of laser irradiation and laser-induced In doping on photoluminescence of CdTe crystals // Semicond. Sci. Technol. – 2003. - Vol. 18, No 6. – P. 560-565. DOI [10.1088/0268-1242/18/6/329](https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/6/329)
 79. K. Zanio, Cadmium Telluride, In: Semiconductors and Semimetals (Academic Press: New York, USA, 1978).
 80. M. Hage-Ali, P. Siffert, CdTe nuclear detectors and applications, in: Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications, in: Semiconductors and Semimetals (vol. 43, Academic Press, San Diego, 1995) ([http://refhub.elsevier.com/S0168-9002\(19\)31508-6/sb10](http://refhub.elsevier.com/S0168-9002(19)31508-6/sb10)).
 81. U.V. Desnica, Doping limits in II–VI compounds — Challenges, problems and solutions Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 36(4), 291 (1998) (DOI: [10.1016/S0960-8974\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8974(98)00011-4)).
 82. P.O. Gentsar, S.M. Levytskyi, Influence of Laser Radiation on Optical Properties of High Resistivity CdTe Crystals and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Solid Solutions in

- the Field of the Fundamental Optical Transition E0 Journal of Nano- and Electronic Physics 6(3), 03013 (2020) (DOI: [10.21272/jnep.12\(3\).03013](https://doi.org/10.21272/jnep.12(3).03013)).
83. K.S. Zelenska, D.V. Gnatyuk, T. Aoki, Formation of diode detectors by nanosecond laser irradiation of CdTe-In interface from the semiconductor side 2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), Proceedings, 1-2 (2015) (DOI: [10.1109/NSSMIC.2015.7582277](https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2015.7582277))
 84. K.S. Zelenska, D.V. Gnatyuk, T. Aoki, Laser-based technique of formation of CdTe-metal diode structures for high energy radiation detectors. 2016 IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room-Temperature Semiconductor Detector Workshop (NSS/MIC/RTSD), Proceedings, 1-2 (2016) (DOI: [10.1109/NSSMIC.2016.8069953](https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2016.8069953)).
 85. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, O.I. Vlasenko, S.N. Levytskyi, Y. Hatanaka, C.P. Lambropoulos, Features of characteristics and stability of CdTe nuclear radiation detectors fabricated by laser doping technique Proceedings of SPIE, Vol. 7079, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics X. 70790G-1-9 (2008) (DOI: [10.1117/12.799233](https://doi.org/10.1117/12.799233)).
 86. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, E.V. Grushko, L.A. Kosyachenko and O.I. Vlasenko, High resolution CdTe X- and gamma-ray detectors with a laser-formed p-n junction. Proc. SPIE 8142 (2011) (81420B1-7).
 87. V.A. Gnatyuk, S.N. Levytskyi, O.I. Vlasenko, T. Aoki, Laser-Induced Doping of CdTe Crystals in Different Environments Advanced Materials Research 222, 32 (2011) (DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.222.32](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.222.32)).
 88. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, O.I. Vlasenko, S.N. Levytskyi, CdTe diode detectors with a p-n junction formed by laser-induced doping 2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, Proceedings, 4506 (2011) (DOI: [10.1109/NSSMIC.2011.6154699](https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2011.6154699)).
 89. F.A. Kroger, in: The Chemistry of Imperfect Solids (North-Holland, Amsterdam 1973).
 90. M. Wienecke, H. Berger, M. Schenk, Native point defects in CdTe and its stability region Mater. Sci. Eng. B 16 11-3, 219-222 (1993).

[https://doi.org/10.1016/0921-5107\(93\)90048-R](https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90048-R).

91. M. A. Berding, Native defects in CdTe Phys. Rev. B 60, 8943 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8943>.
92. R. F. Brebrick, R. Fang, CdTe II: Defect chemistry J. Phys. Chem. Solids 57, 451-460 (1996). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00250-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00250-2)
93. F.T.J. Smith, Electrically active point defects in cadmium telluride Metal. Trans. 1, 617-621 (1970). <https://doi.org/10.1007/BF02811585>
94. P.M. Fochuk, L.P. Scherbak, P.I. Feichuk, O.E. Panchuk, A model for the high-temperature equilibrium of point defects in Sn-doped CdTe Inorg. Mater. 31, 1276 (1995).
95. V.P. Veleshchuk, A. Baidullaeva, A.I. Vlasenko, V.A. Gnatyuk, B.K. Dauletmuratov, S.N. Levitskii, O.V. Lyashenko, T. Aoki, Mass transfer of indium in the In-CdTe structure under nanosecond laser radiation Physics of the Solid State, 52(3), 469 (2010) (DOI: [10.1134/S1063783410030054](https://doi.org/10.1134/S1063783410030054)).
96. T. Aoki, D.V. Gnatyuk, V.A. Odarych, L.V. Poperenko, I.V. Yurglevych and S.N. Levytskyi, Influence of nanosecond laser irradiation on optical properties of surface layers of CdTe crystals Thin Solid Films 519(9) 2834 (2011) (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.049>).
97. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, M. Niraula and Y. Hatanaka, Influence of laser irradiation and laser-induced In doping on the photoluminescence of CdTe crystals Semicond. Sci. Technol. 18(6) 560 (2003). DOI [10.1088/0268-1242/18/6/329](https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/6/329)
98. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Hatanaka, Mechanisms of laser-induced defect formation and in doping in CdTe crystals IEEE Transactions on Nuclear Science 51(5), Part 1, 2466 (2004) (DOI: [10.1109/TNS.2004.836068](https://doi.org/10.1109/TNS.2004.836068))
99. C.P. Lambropoulos, T. Aoki, J. Crocco, E. Dieguez, C. Disch, A. Fauler, M. Fiederle, D.S. Hatzistratis, V.A. Gnatyuk, K. Karafasoulis, L.A. Kosyachenko, S.N. Levytskyi, D. Loukas, O.L. Maslyanchuk, A. Medvids, T. Orphanoudakis, I. Papadakis, A. Papadimitriou, C. Potiriadis, T. Schulman, V.M. Sklyarchuk, K. Spartiotis, G. Theodoratos, O.I. Vlasenko, K. Zachariadou, M. Zervakis, The

- COCAE detector: an instrument for localization - identification of radioactive sources IEEE Transactions on Nuclear Science 58(5), Part 2, 2363 (2011) (DOI: [10.1109/TNS.2011.2162964](https://doi.org/10.1109/TNS.2011.2162964)).
100. Sordo S D, Abbene L, Caroli E, et al. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications Sensors, 2009, 9, 3491-3526. <https://doi.org/10.3390/s90503491>
 101. Gnatyuk V A, Aoki T, Hatanaka Y, et al. Metal–semiconductor interfaces in CdTe crystals and modification of their properties by laser pulses Applied Surface Science, 2005, 244, 528-532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.113>
 102. Gnatyuk V A, Aoki T, Nakanishi Y, Hatanaka Y. Surface state of CdTe crystals irradiated by KrF excimer laser pulses near the melting threshold Surface Science, 2003, 542, 1.1-2, 142-149. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00987-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00987-7)
 103. Gnatyuk V A, Aoki T, Gorodnychenko O S, et al. Solid-liquid phase transitions in CdTe crystals under pulsed laser irradiation Applied Physics Letters, 2003, 83(18), 3704-3706. <https://doi.org/10.1063/1.1625777>
 104. Gnatyuk V A, Aoki T, Vlasenko O I, et al. CdTe Diode Detectors with a p-n Junction Formed by Laser-Induced Doping In: 2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, Proceedings. Valencia, 2011, pp. 4506-4509.
 105. Gnatyuk V A, Levytskyi S N, Vlasenko O I, Toru Aoki. Laser-Induced Doping of CdTe Crystals in Different Environments Advanced Materials Research, 2011, 222, 32-36. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.222.32](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.222.32)
 106. Gnatyuk V A, Aoki T, Vlasenko O I, et al. Features of characteristics and stability of CdTe nuclear radiation detectors fabricated by laser doping technique Proc. SPIE 7079, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics X, 70790G (4 September 2008); <https://doi.org/10.1117/12.799233>.
 107. Kosyachenko L.A., Aoki T., Lambropoulos C.P. et al. Optimal width of barrier region in X/γ-ray Schottky diode detectors based on CdTe and CdZnTe. J. Appl. Phys. 2013. 113, P. 054504. <https://doi.org/10.1063/1.4790358>

108. Vlasenko A.I., Baidullaeva A., Veleshchuk V.P., Mozol P.E., Boiko N.I., Litvin O.S. On the formation of nanostructures on a CdTe surface, stimulated by surface acoustic waves under nanosecond laser irradiation. *Semiconductors*. 2015 49(2), 229-253.
109. V.P. Veleshchuk, O.I. Vlasenko, Z.K. Vlasenko, V.A. Gnatyuk, S.N. Levytskyi, Dependence of the CdTe melting threshold on the pulse duration and wavelength of laser radiation and the parameters of non-equilibrium charge carriers, *Ukrainian Journal of Physics*, Vol. 62, No 2 (Feb. 2017) 159-165 DOI: [10.15407/ujpe62.02.0159](https://doi.org/10.15407/ujpe62.02.0159)
110. Golovan' L.A., Kashkarov P.K., Sosnovskikh Y.N., Timoshenko V.Yu., Chechenin N.G., Lakeenkov V.M. Investigation of laser-induced defect formation in CdTe crystals by Rutherford backscattering. *Phys. Solid State*. 1998. 40, No 2. P. 187–189. <https://doi.org/10.1134/1.1130268>
111. Golovan' L.A., Kashkarov P.K., Timoshenko V.Yu. Laser-induced melting and defect formation in cadmium telluride. *Laser Physics*. 1996. 6, No 5. P. 925–927.
112. Veleshchuk V P, Baidullaeva A, Vlasenko A I, et al. Mass Transfer of Indium in the In-CdTe Structure under Nanosecond Laser Irradiation *Physics of the Solid State*, 2010, 52, 469-476. <https://doi.org/10.1134/S1063783410030054>
113. Shul'pina I L, Zelenina N K, Matveev O A. Heat Effect of Pulsed Laser Radiation on the Real Structure of CdTe Single Crystals *Physics of Solid State*, 2000, 42(3), 561-565. <https://doi.org/10.1134/1.1131249>
114. Zhvavyi S P, Zykov G L. Numerical simulation of the dynamics of phase transitions in CdTe induced by irradiation with nanosecond pulses of an excimer laser *Semiconductors*, 2006, 40(6), 632-635. <https://doi.org/10.1134/s1063782606060030>
115. Meyer J R, Kruer M R, Bartoli F J. Optical heating in semiconductors: Laser damage in Ge, Si, InSb, and GaAs *Journal of Applied Physics*, 1980, 51 (10), 5513-5522. <https://doi.org/10.1063/1.327469>
116. Kovalev A A, Zhvavyi S P, Zykov G L. Dynamics of Laser-induced phase

- transitions in cadmium telluride *Semiconductors*, 2005, 39(11), 1299-1303.
<https://doi.org/10.1134/1.2128454>
117. Voitenko K V, Veleschuk V P, Isaiev M V, et al. Nonlinear laser ultrasound formation in silicon *AIP Advances*, 2016, 6, 105306. doi: [10.1063/1.4966042](https://doi.org/10.1063/1.4966042)
 118. Veleshchuk V P, Vlasenko O I, Vlasenko Z K, et al. Dependence of the CdTe melting threshold on the pulse duration and wavelength of laser radiation and the parameters of non-equilibrium charge carriers *Ukrainian Journal of Physics*, 2017, 62(2), 159-165.
 119. Gentsar P O, Levytskyi S M. Influence of Laser Radiation on Optical Properties of Semiconductor Materials *Physics and Chemistry of Solid State*, 2019, 20 (4), 384-390. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.384-390>
 120. V.P. Veleschuk, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Z.K. Vlasenko, S.M. Levytskyi, A.V. Shefer, A.G. Kuzmich, K.V. Dubyk, V.V. Kuryliuk, M.V. Isaiev, Melting threshold and thermal conductivity of CdTe under pulsed laser irradiation, in: A.R. Varkonyi-Koczy (eds) *Engineering for Sustainable Future. INTER-ACADEMIA 2019. Lecture Notes in Networks and Systems*, 101, 101 (2020); https://doi.org/10.1007/978-3-030-36841-8_10.
 121. V.A. Gnatyuk, T. Aoki, M. Niraula and Y. Hatanaka. Influence of laser irradiation and laserinduced In doping on the photoluminescence of CdTe crystals // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 18, P. 560–565.
 122. Osamu Eryu, Takayuki Kume, Kenshiro Nakashima, Toshitake Nakata and Morio Inoue. Formation of an ohmic electrode in SiC using a pulsed laser irradiation method // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 1997. – Vol. 121, Issues 1-4, P. 419-421.
 123. D.H. Lowndes, T.W. Raudorf. Pulsed-laser diffusion of n⁺ contacts and n⁺ -p junctions in high purity germanium for nuclear radiation detectors // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* – 1985. – Vol. 240, Issue 2, - P. 362 – 364.

- 124.V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Hatanaka and O.I. Vlasenko. Defect formation in CdTe during laser-induced doping and application to the manufacturing nuclear radiation detectors // Phys. stat. sol. (c). – 2006. Vol. 3, No 4, - P. 1221–1224.
- 125.V. P. Veleshchuk, A. Baïdullaeva, A. I. Vlasenko, V. A. Gnatyuk, B. K. Dauletmuratov, S. N. Levytskyi, O. V. Lyashenko T. Aoki. Mass transfer of indium in the In-CdTe structure under nanosecond laser irradiation. Phys. Solid State 52, 469–476 (2010). <https://doi.org/10.1134/S1063783410030054>
126. Gentsar, P., Levytskyi, S., Stronski, A. (2021). Influence of Pulsed 266-nm Laser Radiation on the Optical Properties of CdTe and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te in the Region of the Fundamental Optical Transition. Ukrainian Journal of Physics, 66(3), 260. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.3.260>
- 127.Robert Triboulet and Paul Siffert. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. - 2010.- Elsevier Ltd. 417 p.
- 128.В.А. Байдулаєва, В.П. Велещук, О.І. Власенко, В.А. Гнатюк, Б.К. Даулетмуратов, С.М. Левицький, Т. Аокі. Механізми масопереносу індію в CdTe при дії наносекундних лазерних імпульсів // Український фізичний журнал. – 2011. – Т.55, № 2. – С. 171-177.
- 129.C.R. Becker, T.N. Casselman, C.H. Grein, S. Sivananthan. 6.04 - Molecular Beam Epitaxy of HgCdTe Materials and Detectors // Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Volume 6, 2011, Pages 128-159 <https://doi.org/10.1016/B978-0-44-453153-7.00015-8>
- 130.* С.М. Левицький, Ц. Цао, О.В. Стронський. Лазерно-індуковані наносекундними імпульсами процеси масопереносу та формування інверсійних і варізонних шарів в твердих розчинах на основі телуриду кадмію Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка, 2024, вип. 59, С.124-132 <https://doi.org/10.15407/iopt.2024.59.124>
- 131.V.P Veleschuk, A.I. Vlasenko, E.I. Gatskevich, V.A. Gnatyuk, G.D. Ivlev, S.N. Levytskyi Toru Aoki. Doping of Cadmium Telluride by Indium at Nanosecond Laser Irradiation of In/CdTe Structure. Journal of Materials Science and

- Engineering B. – 2 (4) 2012. – P. 230- 239.
- 132.Otfried Madelung. Semiconductors: Data Handbook. Springer. 3rd ed., 2004, XIV, 691 p.
 - 133.М.Є. Гуревич, А.Ф. Журавльов, Л.М. Ларіков, В.Г. Новицький, А.Є. Погорєлов Дослідження спрямованого перенесення атомів у металах під впливом випромінювання ОКГ // Металофізика. - 1981. - Том 3, № 3, - С. 108-112.
 - 134.P.J. Sellin. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors. Nucl. Instrum. Methods A 513, 332 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.058>
 - 135.Д.С. Герцрікен, В.Ф. Мазанка, В.М. Тишкевич, В.М. Фальченка. Масоперенесення в металах за низьких температур в умовах зовнішніх впливів. – Київ. РІО ІМФ. - 1999. - 436 с.
 - 136.А.Н. Бекренов, Г.Н. Епштейн. Післядеформаційні процеси високошвидкісного навантаження. – К.: Металургія. - 1992 - 159 с.
 - 137.В Т.Е. Schlesinger, J.E. Toney, Н. Yoon, E.Y. Lee, В.А. Brunett, L. Franks, R.B. James. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. Mater. Sci. Eng. R 32, 103 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00027-4)
 - 138.Nolas, G.S., Goldsmid, H.J. (2004). Thermal Conductivity of Semiconductors. In: Tritt, T.M. (eds) Thermal Conductivity. Physics of Solids and Liquids. Springer, Boston, MA . https://doi.org/10.1007/0-387-26017-X_4
 - 139.Le-Zakharov, A.A., Krivtsov, A.M. & Porubov, A.V. Relation between defects and crystalline thermal conduction. Continuum Mech. Thermodyn. 31, 1873–1881 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00161-019-00807-w>
 - 140.Baidullaeva, A., Vlasenko, A.I., Gorkovenko, B.L. et al. Variation in the defect structure of p-CdTe single crystals at the passage of the laser shock wave. Semiconductors 34, 429–432 (2000). <https://doi.org/10.1134/1.1188001>
 - 141.Б.К. Даулетмуратов. Стимульоване лазерним випромінюванням дефектоутворення в CdTe та твердих розчинах $Mg_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

- дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Даулетмуратов Борібай Коптлеуович. - Київ, 1998. - 143 с.
142. E. F. Shtapenko, V. A. Zabudovsky, and V. V. Tytarenko. Diffusion at the Film–Substrate Interface during Nickel Electrocrystallization on a Copper Substrate // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2018, Vol. 12, No. 2, pp. 377–382.
 143. М.Н. Либенсон, М.Н. Никитин. О диффузии атомов пленки в подложку под действием излучения ОКГ // *ФиХОМ*. – 1973, №1. – С.9-14.
 144. П.І. Баранський, В.П. Ключков, І.В. Потікевич. Напівпровідникова електроніка. Довідник - Наукова Думка, Київ. - 1975. - 704 с.
 145. Ю.Я. Мешков, Д.С. Герцрікен, В.Ф. Мазанко До питання про механізм масопереносу в металах в умовах імпульсних навантажень // *Металофізика та новітні технології*. - 1996. - Том.18, № 4. - С. 52-53.
 146. Farhad Larki, Parviz Kameli, Hossein Nikmanesh, Majid Jafari, Hadi Salamati. The influence of external magnetic field on the pulsed laser deposition growth of graphene on nickel substrate at room temperature // *Diamond and Related Materials* Volume 93, March 2019, Pages 233-240 <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.017>
 147. Gnatyuk V.A., Aoki T., Hatanaka Y. Laser-induced shock wave stimulated doping of CdTe crystals. *Applied Physics Letters*. 2006. 88. P.242111.
 148. Власенко О.І., Гнатюк В.А., Левицький С.М., Аокі Т. Спосіб виготовлення детекторів Х- і гамма випромінювання: патент 41216 Україна: МПК С30 В 11/00. №200814500; заявл. 16.12.08; опубл. 12.05.09, Бюл. №9. 186
 149. Veleschuk V.P., Vlasenko A.I., Gatskevich E.I., Gnatyuk V.A., Ivlev G.D., Levytskyi S.N., Aoki Toru. Doping of Cadmium Telluride by Indium at Nanosecond Laser Irradiation of In/CdTe Structure. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2012. 2, № 4. P. 230-239.
 150. Байдулаєва А., Велешук В.П., Власенко О.І., Гнатюк В.А., Даулетмуратов Б.К., Левицький С.М., Аокі Т. Механізми масопереносу індію в CdTe при дії наносекундних лазерних імпульсів. *Український фізичний журнал*.

2011. 55, № 2. С. 171-177.
151. A. Owens, A. Peacock. Compound semiconductor radiation detectors. Nucl. Instrum. Methods A 531, 18 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071>
 152. Велешук В.П., Байдуллаева А., Власенко А.И., Гнатюк В.А., Даулетмуратов Б.К., Левицкий С.Н., Ляшенко О.В., Аоки Т. Массоперенос индия в структуре In-CdTe при наносекундном лазерном облучении. ФТТ. 2010. 52, вып. 3. С. 439 – 445.
 153. Gnatyuk V.A., Aoki T., Hatanaka Y., Vlasenko O.I. Metal–semiconductor interfaces in CdTe crystals and modification of their properties by laser pulses. Applied Surface Science. 2005. 244, № 1-4. P. 528–532.
 154. Gnatyuk V.A., Aoki T., Nakanishi Y., Hatanaka Y. Surface state of CdTe crystals irradiated by KrF excimer laser pulses near the melting threshold. Surface science. 2003. 542, №1-2. P. 142-149.
 155. Gnatyuk V.A., Aoki T., Gorodnychenko O.S., Hatanaka Y. Solid-liquid phase transitions in CdTe crystals under pulsed laser irradiation. Appl. Phys. Letters. 2003. 83, № 18. P. 3704-3706.
 156. * S.M. Levytskyi, T. Zhao, Z. Cao, A.V. Stronski Modeling of Diffusion Motion of in Nanoparticles in a CdTe Crystal during Laser-Induced Doping Physics and Chemistry of Solid State V. 22, No. 2 (2021) pp. 301-306 DOI: [10.15330/pcss.22.2.301-306](https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.301-306)
 157. Budzulyak I.M., Danilovich O.I., Zbykovskaya N.I., Omanchukovskaya I.V., Panchuk O.E. Redistribution of impurities in binary semiconductors under the action of laser radiation. Izvestiya AN SSSR. Physical Series. 1985. 49, No. 4. pp. 765-768.
 158. Журавльов А. Х. Нелінійні явища в деформованих середовищах та магнетиках низької розмірності. Дис. доктора фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2000. 310 с.
 159. V.A. Gnatyuk, O.I. Vlasenko, S.N. Levytskyi, T. Aoki, Electrical and photoelectric properties of M-p-n CdTe diodes, Proceedings of The 6th International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia

- 2007 and Inter-Academia for Young Researchers Workshop, Vol I (2007) 446-455.
160. Герцрікен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Імпульсна обробка та масоперенесення в металах за низьких температур. Київ: Наукова Думка. 1991. 205 с.
 161. Gurevich M.E., Larikov L.N., Novitskii V.G., Pogorelov A.E., Zhuravlev A.F. Laser-Stimulated Mass Transfer in Metals. *Phys. Stat. Sol. (A)*. 1983. 76, № 2. P.479 – 484.
 162. V.P. Veleschuk, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Z.K. Vlasenko, S.M. Levytskyi, A.V. Shefer, A.G. Kuzmich, K.V. Dubyk, V.V. Kuryliuk, M.V. Isaiev, Melting threshold and thermal conductivity of CdTe under pulsed laser irradiation, in: A.R. Varkonyi-Koczy (eds) *Engineering for Sustainable Future. INTER-ACADEMIA 2019. Lecture Notes in Networks and Systems*, Vol. 101 (Jan. 2020) 101-109, Cham: Springer. DOI: 10.1007/978-3-030-36841-8_10.
 163. P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, V.A. Gnatyuk, M.S. Zayats, O.M. Strilchyk, Yu.M. Nasieka, Optical properties of high-resistance CdTe single crystals and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ solid solution, *Physics and Chemistry of Solid State*, Vol. 13, No 4 (2012) 874-878.
 164. Dulnev G.N., Yaryshev N.A. Evaluation of the process of heat and mass transfer during the interaction of an energy pulse with matter. *High Temperature Thermophysics*. 1967.5, No. 2. P. 322-328.
 165. Bulgakov A.V., Bulgakova N.M. Thermal model of pulsed laser ablation under conditions of formation and heating of plasma absorbing radiation. *Quantum Electronics*. 1999. 27, No. 2. P. 154-158.