

Michał Pawlak

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Grudziądzka 5
87-100 Toruń
Polska

Mirosław Andrzej Maliński

Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska
ul. Śniadeckich 2
75-343 Koszalin
Polska

Wyznaczanie termodyfuzyjności kryształów CdMgSe z wykorzystaniem techniki radiometrii w podczerwieni

Słowa kluczowe: termodyfuzyjność, kryształy półprzewodnikowe, CdMgSe, radiometria w podczerwieni.

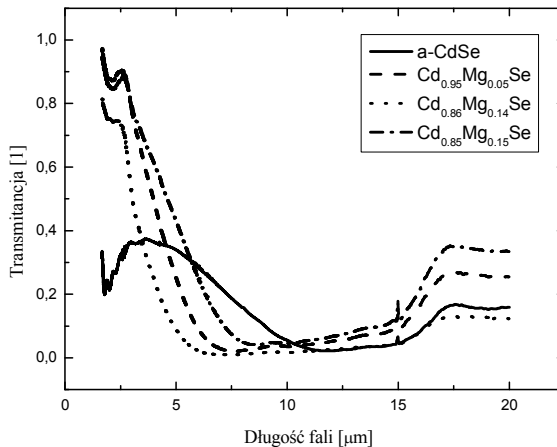
Wstęp

Termodyfuzyjność D_t jest wielkością fizyczną opisującą właściwości termiczne materiałów elektronicznych. Termodyfuzyjność może zostać wyznaczona za pomocą technik eksperymentalnych opartych na metodzie fal termicznych. Ich zaletą jest nieniszczący charakter badania. Spośród dostępnych technik największe znaczenie ma technika fotopiroelektryczna PPE (ang. photopyroelectric) [1]. Pomiar fali termicznej w tej metodzie polega na rejestracji sygnału elektrycznego powstałego w wyniku zmian temperatury detektora piroelektrycznego. Zmiany temperatury detektora piroelektrycznego spowodowane są periodycznym oświetlaniem próbki. Technika ta wymaga kontaktu pomiędzy badanym materiałem oraz detektorem. W celach praktycznych znacznie bardziej pożądane jest aby pomiar odbywał się w sposób bezkontaktowy. Spośród dostępnych technik radiometria w podczerwieni PTR (ang. photothermal radiometry) spełnia to wymaganie [2]. Pomiar fali termicznej w tej metodzie polega na rejestracji promieniowania podczerwonego emitowanego z próbki. W porównaniu z sygnałem PPE, sygnał PTR badanej próbki zależy od jej współczynnika absorpcji w obszarze pracy detektora podczerwieni [3].

Obiekt badań oraz jego właściwości

Kryształy półprzewodnikowe CdSe oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ zostały otrzymane w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla Instytutu Fizyki UMK zmodyfikowaną metodą Bridgmana [4] w układzie pionowym. Następnie kryształy były pocięte na płytki o grubości około 1-1.5 mm każda. Ucięte próbki szlifowano proszkiem Al_2O_3 o średnicy $10\ \mu\text{m}$, natomiast aby uzyskać powierzchnię zwierciadlaną polerowano je mechanicznie pastą diamentową (średnica ziaren między 0.1 a $1\ \mu\text{m}$). Wypolerowane próbki poddano dalszej obróbce chemicznej, która polegała na wytrawieniu ich w mieszaninie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 oraz H_2O (w stosunku 3:2:1) zwanej dalej chromianką, oraz 50 % roztworze NaOH. Po trawieniu próbki myto w wodzie destylowanej i alkoholu.

Właściwości optyczne w obszarze podczerwonym kryształów półprzewodnikowych CdSe oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ zostały zbadane za pomocą spektroskopii fourierowskiej. Widma spektralne zostały otrzymane za pomocą IRScope II umieszczonego w spektrometrze IFS 66 (Bruker GmbH, Ettlingen, Niemcy) wyposażonym w detektor MCT chłodzony ciekłym azotem. Widma były zarejestrowane w modzie transmisyjnym. Na rysunku 1 zostały przedstawione widma transmisyjne kryształów CdMgSe.



Rys. 1. Widma transmisji kryształów CdMgSe

Współczynnik absorpcji może zostać obliczony za pomocą metody zaproponowanej przez Malińskiego w pracach [5, 6]. Uzyskany tą metodą współczynnik absorpcji wynosi od $5\ \text{cm}^{-1}$ do $40\ \text{cm}^{-1}$ w zależności od kryształu oraz długości fali. Oznacza to, że kryształy CdMgSe w obszarze podczerwonym są półprzepuszczalne dla promieniowania podczerwonego.

Teoria

Analiza sygnału PTR emitowanego przez próbki przezroczyste lub półprzezroczyste dla promieniowania podczerwonego jest bardzo trudna. W celu uproszczenia analizy teoretycznej do badanych próbek zostały przytwierdzone, za pomocą specjalnego smaru APIEZON, cienkie warstwy folii aluminiowej (Rysunek 2).



Rys. 2. Trójwarstwowy model fizyczny

Przy częstotliwościach modulacji mniejszych od 10 Hz model fizyczny próbki z dwiema cienkimi (grubość folii wynosiła 25 μm) warstwami folii aluminiowej o dobrym przewodnictwie cieplnym (układ trójwarstwowy), przedstawiony na rysunku 2, może być zredukowany do układu jednowarstwowego. W takim przypadku fala termiczna może być opisana przez wyrażenia podane przez Malińskiego [7]

$$\Delta T(z, f) = \frac{\beta \cdot I \cdot (M + N)}{2 \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot (1 - 2 \cdot \exp(-2 \cdot \sigma \cdot L))} \quad (1)$$

$$M = \frac{\exp(-\sigma z) - \exp(-z\beta) + \exp[-\sigma(2L - z)] - \exp(-\sigma L + \sigma z - L\beta) + \exp(-2\sigma L - z\beta)}{\beta - \sigma} - \frac{\exp(-\sigma L - \sigma z - L\beta)}{\beta - \sigma} \quad (1a)$$

$$N = \frac{\exp(-\sigma z) + \exp(-2\sigma L + \sigma z) - \exp(-2\sigma L - z\beta) + \exp(-\beta z) - \exp[-(\sigma + \beta)L + \sigma z]}{\beta + \sigma} - \frac{\exp(-\sigma z - \sigma L - L\beta)}{\beta + \sigma} \quad (1b)$$

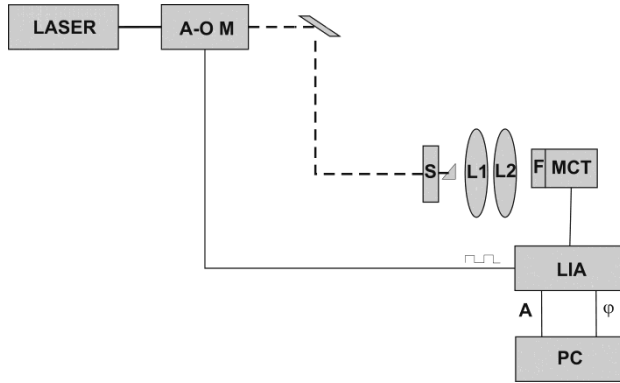
$$\sigma(f) = \sqrt{\frac{D_i}{\pi f}} \quad (1c)$$

gdzie β jest współczynnikiem absorpcji dla światła wzbudającego, λ – przewodnością cieplną, L – grubością próbki. Dla próbki optycznie nieprzezroczystej (dla światła wzbudającego) oraz termicznie grubej faza fali termicznej φ opisana wzorem (1) można napisać:

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{\pi f}{D_t}} L_s = -\frac{\pi}{2} - m\sqrt{f} \quad (2)$$

Układ eksperymentalny

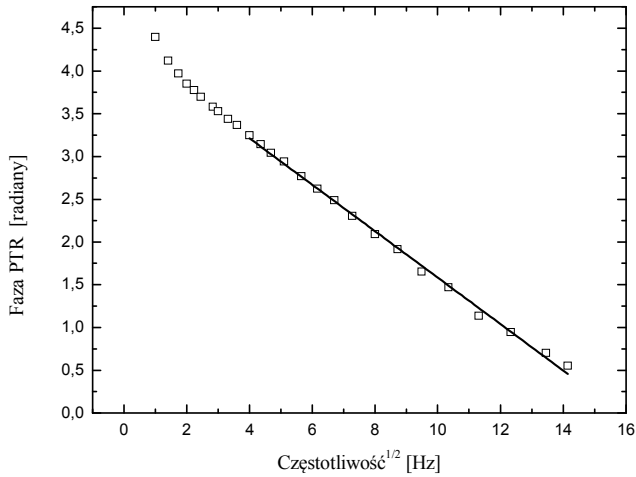
Schemat układu pomiarowego został przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat układu pomiarowego w konfiguracji transmisyjnej

Fala termiczna jest wzbudzana w próbce (S) za pomocą wiązki lasera argonowego (moc 200 mW oraz średnica wiązki około 2 mm). Wiązka laserowa jest intensywnie modulowana za pomocą modulatora akustooptycznego (AOM). Następnie wiązka jest kierowana na próbkę za pomocą pryzmatu. Sygnał PTR jest emitowany przez drugą powierzchnię oraz zbierany za pomocą dwóch soczewek wykonanych z BaF_2 . Następnie sygnał skupiany był na detektorze MCT pracującym w zakresie od 2 μm do 12 μm oraz jest analizowany za pomocą wzmacniacza fazoczułego (LIA , ang. lock in-amplifier) oraz komputera (PC).

Na rysunku 4 przedstawiona została faza sygnału PTR wraz z najlepszym dopasowaniem liniowym metodą najmniejszych kwadratów do danych eksperymentalnych dla próbki molibdenu o grubości $L_s=0.11$ cm.



Rys. 4. Faza sygnału PTR próbki molibdenu o grubości $L_s=0.11$ cm

W wyniku najlepszego dopasowania liniowego metodą najmniejszych kwadratów do funkcji $y(x)=m \cdot x + b$ uzyskano: $m=0.27 \pm 0.01$ oraz $b = 4.3 \pm 0.3$.

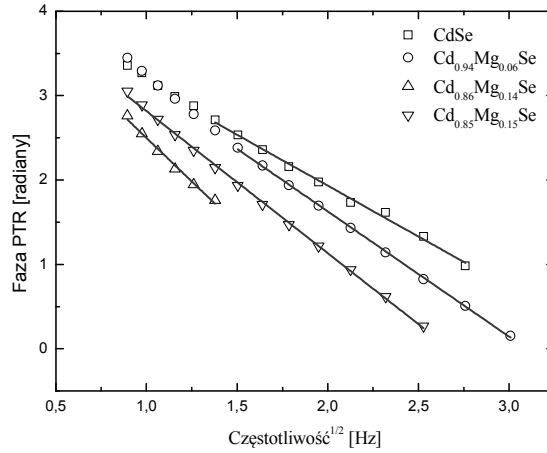
Termodyfuzyjność dla próbki molibdenu może być wyznaczona za pomocą wzoru:

$$D_t = \frac{\pi \cdot L^2}{m^2} s \quad (3)$$

gdzie m jest współczynnikiem kierunkowym prostej zależności fazy sygnału PTR od pierwiastka z częstotliwości zgodnie z (2). Termodyfuzyjność wyznaczona za pomocą wzoru (3) wynosi $5.2 \cdot 10^{-5}$ m²/s i jest zgodna z danymi dostępnymi w literaturze. Otrzymany wynik potwierdza skuteczność techniki PTR w wyznaczaniu termodyfuzyjności próbek nieprzeźroczystych w obszarze podczerwieni.

Wyniki eksperymentalne oraz dyskusja

Na rysunku 5 zostały przedstawione fazy sygnału PTR zarejestrowane dla kryształów CdMgSe z foliami aluminiowymi na ich powierzchniach wraz z najlepszym dopasowaniem liniowym metodą najmniejszych kwadratów do (2).



Rys. 5. Fazy sygnału PTR zarejestrowane dla kryształów CdMgSe w konfiguracji transmisyjnej wraz z najlepszym dopasowaniem liniowym do (2)

Wartości parametru m oraz termodyfuzyjności wyznaczonej za pomocą wzoru (3) zostały zamieszczone w tabeli 1.

Tab. 1. Termodyfuzyjność kryształów CdMgSe wyznaczona z fazy sygnału PTR zarejestrowanego w konfiguracji transmisyjnej

Próbka	m	D_{PTR} (cm ² ·s ⁻¹)
CdSe	-1.20	0.038
Cd _{0.94} Mg _{0.06} Se	-1.48	0.016
Cd _{0.86} Mg _{0.14} Se	-2.06	0.013
Cd _{0.85} Mg _{0.15} Se	-1.68	0.010

W tabeli 2 zostały przedstawione wyniki uzyskane za pomocą techniki fotopiroelektrycznej (PPE) [8] oraz techniki PTR w konfiguracji transmisyjnej.

Tab. 2. Porównanie wartości termodyfuzyjności otrzymanych za pomocą radiometrii w podczerwieni w konfiguracji transmisyjnej oraz techniki fotopiroelektrycznej (PPE)

Próbka	D_{PPE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{PTR} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
CdSe	0.047	0.038
$\text{Cd}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Se}$	0.022	0.016
$\text{Cd}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{Se}$	0.017	0.013
$\text{Cd}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Se}$	0.016	0.010

Otrzymane wartości termodyfuzyjności dla kryształów półprzewodnikowych CdMgSe za pomocą technik PPE i PTR różnią się w niewielkim stopniu. Należy jednak podkreślić, że do analizy sygnału PTR został wykorzystany model jednowarstwowy oraz analizie podlegała jedynie faza sygnału PTR. W rzeczywistości do analizy sygnału PTR w konfiguracji transmisyjnej znacznie lepszy byłby model trójwarstwowy, np. opracowany przez Malińskiego [9], oraz analizie powinna podlegać zarówno amplituda jak i faza sygnału PTR.

Podsumowanie

W pracy została wyznaczona termodyfuzyjności kryształów półprzewodnikowych w sposób bezkontaktowy za pomocą radiometrii w podczerwieni w konfiguracji transmisyjnej. W celu minimalizacji efektu związanego z półprzeźroczystością promieniowania podczerwonego do powierzchni kryształów zostały przyklejone folie aluminiowe. Do analizy fazy sygnału PTR został wykorzystany model jednowarstwowy. Uzyskane wyniki termodyfuzyjności w niewielkim stopniu różnią się od wartości otrzymanych za pomocą techniki fotopiroelektrycznej.

Literatura

1. Mandelis, M. Zver, "Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids", J. Appl. Phys. 57 (1985), 4421-4431.
2. P. E. Nordal, S. O. Kanstad, "Photothermal Radiometry", Phys. Scr. 20 (1979), 659-662.
3. R. Fuente, A. Mendioroz, E. Apiñaniz, A. Salazar, "Simultaneous Measurement of Thermal Diffusivity and Optical Absorption Coefficient of Solids Using PTR and PPE: A Comparison", Int. J. Thermophys. 33 (2012), 1876-1886.
4. F. Firszt, A. Wronkowska, A. Wronkowski, Łęgowski S., Marasek A., H. Męczyńska, M. Pawlak, W. Paszkowicz, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, "Growth and Optical Characterization of CdBeSe and CdMgSe crystals", Cryst. Res. Technol. 40 (2005), 386-394.

5. M. Maliński, Ł. Chrobak “Transmission and Absorption Based Photoacoustic Methods of Determination of the Optical Absorption Spectra of Si samples-comparison”, *Solid State Communications* 149 (2009), 1600 – 1604.
6. M. Maliński, Ł. Chrobak, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski “Determination of the Quantum Efficiency of Luminescence in Mn²⁺ Ions in ZnBeMnSe Crystals by the Nondestructive Photoacoustic Method”, *Optical Materials* 33 (2010), 75-78.
7. M. Maliński, ”Temperature distribution formulae-applications in photoacoustics”, *Archives of Acoustics* 27 (2002), 217-228.
8. M. Pawlak, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Gibkes, J. Pelzl, “Thermal Transport Properties of CdMgSe Mixed Crystals Measured by Means of the Photopyroelectric Method”, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010), 187-198.
9. M. Maliński, “Fotoakustyka i spektroskopia fotoakustyczna materiałów półprzewodnikowych”, WPK, Koszalin 2004.

Streszczenie

W pracy została wyznaczona termodyfuzyjność mieszanych kryształów półprzewodnikowych CdMgSe za pomocą radiometrii w podczerwieni. Badane próbki w obszarze widnowym pracy detektora są półprzepuszczalne dla promieniowania podczerwonego. Otrzymane wartości termodyfuzyjności dla kryształów półprzewodnikowych CdMgSe za pomocą technik PPE i PTR różnią się w niewielkim stopniu.

Abstract

In this paper the thermal diffusivities of CdMgSe mixed crystals were determined by means of the photothermal radiometry. Investigated samples are semi-transparent in the infrared range. Obtained results are in a reasonable agreement with those determined from the photopyroelectric technique (PPE).

Keywords: thermaldiffusivity, semiconductor crystals, CdMgSe, IR radiometry