

Динамика лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия

© А.А. Ковалев, С.П. Жвавый[¶], Г.Л. Зыков

Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,
220090 Минск, Белоруссия

(Получена 14 марта 2005 г. Принята к печати 16 марта 2005 г.)

Проведено численное моделирование динамики фазовых переходов, инициируемых в CdTe наносекундным излучением рубинового лазера. Показано, что испарение атомов кадмия приводит к охлаждению поверхности, формируя немонотонный профиль температурного поля с максимальной температурой, находящейся в объеме полупроводника на расстоянии $\sim (10-30)$ нм от поверхности. Образовавшийся под поверхностью расплав при плотностях энергии излучения, превышающих пороговое значение, распространяется как к поверхности, так и в объем полупроводника. Кристаллизация происходит как с поверхности в глубь образца в результате роста зародышей в условиях сильного обеднения расплава атомами кадмия и интенсивного теплоотвода, так и по направлению к поверхности путем эпитаксиального роста от подложки.

Полупроводниковые материалы $A^{IV}B^{VI}$, в частности теллурид кадмия, в настоящее время находят широкое применение в производстве фоторезисторов, световодов, детекторов ионизирующего излучения, преобразователей солнечной энергии и т. д. Для успешного использования в современных технологических процессах лазерных методов обработки материалов необходимы сведения о физике происходящих процессов при воздействии лазерного излучения на эти полупроводники.

Исследования закономерностей модификации поверхностных слоев CdTe при воздействии наносекундных лазерных импульсов проводились в ряде работ (см., например, [1–5]). Основное внимание уделялось исследованию свойств и состава модифицированных приповерхностных слоев в результате лазерного воздействия. Вместе с тем вопросы динамики и кинетики фазовых переходов, инициируемых лазерным излучением, исследованы недостаточно полно, что обусловлено в первую очередь отсутствием данных по ряду оптических и теплофизических параметров и их температурных зависимостей. Прежде всего это относится к величине коэффициента теплопроводности расплавленного теллурида кадмия k_1 и его температурной зависимости. Используемое в работах [1,6] значение $k_1 = 0.58$ Вт/см·К (принятое авторами равным коэффициенту теплопроводности расплава кремния) сильно завышено, а значение $k_1 = 0.011$ Вт/см·К [4] соответствует величине коэффициента теплопроводности кристаллического CdTe в точке плавления.

Воздействие лазерного излучения на полупроводники A^{IV} и $A^{III}B^{V}$ с плотностью энергии, превышающей пороговое значение, вызывает плавление приповерхностного слоя материала, который затем кристаллизуется в результате жидкофазной эпитаксии на границе раздела кристалл–расплав. В случае полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ эти процессы сопровождаются изменением стехиометрического состава в приповерхностной области вследствие испарения его компонент. Так, в случае воздействия

наносекундного излучения рубинового лазера на поверхность теллурида кадмия происходит обогащение приповерхностной области теллуридом в результате интенсивного испарения атомов кадмия [7]. Кроме того, испарение оказывает существенное влияние на формирование температурного профиля [8] и, следовательно, должно влиять и на динамику фазовых переходов.

В настоящей работе рассмотрена динамика фазовых переходов в теллуриде кадмия, инициируемых наносекундным излучением рубинового лазера (длина волны $\lambda = 694$ нм), с учетом испарения и движения границы раздела фаз расплав–пар. Численное моделирование проводилось на основе одномерного уравнения теплопроводности

$$\rho(T)[c(T) + L_m\delta(T - T_m)] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, t) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + S(x, t), \quad (1)$$

где ρ — плотность, c — удельная теплоемкость, L_m — скрытая теплота плавления, $\delta(T - T_m)$ — δ -функция, T_m — температура плавления, k — коэффициент теплопроводности, t — время, T — температура, x — координата в направлении от поверхности в глубь кристалла.

Тепловой источник $S(x, t)$ в уравнении (1) описывает выделение тепла при поглощении лазерного излучения:

$$S(x, T) = (1 - R) \frac{E(t)}{\tau} \alpha(x, T) \exp\left(-\int_0^x \alpha(x', T) dx'\right), \quad (2)$$

где R и $\alpha(x, T)$ — коэффициенты оптического отражения и поглощения, $E(t)$ и τ — плотность энергии и длительность лазерного импульса.

Граничные и начальные условия задавались в виде

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -Q, \quad T(x = d, t) = T_0, \quad (3)$$

$$T(x, 0) = T_0, \quad (4)$$

где d — толщина материала, T_0 — начальная температура, Q — поток тепла с поверхности, который определяется потоком испаряющихся атомов j .

[¶] E-mail: zhvavyi@inel.bas-net.by

Оптические и теплофизические параметры теллурида кадмия

Параметр	Кристаллический CdTe	Расплавленный CdTe
ρ , г/см ³	$5.887 - 0.1165 \cdot 10^{-3}T$ [12]	$6.158 - 0.3622 \cdot 10^{-3}T$ [12]
c , Дж/г·К	$0.205 + 3.6 \cdot 10^{-5}T$ [13]	0.255 [8]
L_m , Дж/г	209 [13]	
T_m , К	1365 [13]	
k , Вт/см·К	$15.07/T$ [1]	$2 \cdot 10^{-5} (2.213 - 3.654 \cdot 10^{-3}T + 1.52 \cdot 10^{-6}T^2)$
n ($\lambda = 694$ нм)	3.04 [14]	3.04 [14]
α , см ⁻¹	$(83.96T + 3.54 \cdot 10^4)$ [1]	$1.5 \cdot 10^5$ [1]

Параметр	Cd	Te
L , Дж/г	888 [8]	893 [8]
a^*	5.68 [10]	4.72 [15]
b	5720 [10]	5960.2 [15]

Примечание. * Величины давления взяты в атмосферах. n — показатель преломления.

Как правило, при моделировании воздействия наносекундного лазерного излучения на конденсированные среды предполагают, что все потери энергии, кроме затрат на испарение, фазовые переходы и химические реакции (в зависимости от конкретных условий рассматриваемых задач) пренебрежимо малы. Так, при длительности $\tau \sim 100$ нс и интенсивности лазерного излучения $Q \sim 10^7$ Вт/см² температура поверхности облучаемого материала достигает ~ 2000 К. Если принять величину коэффициента конвективного теплообмена $\alpha = 10^{-3}$ Вт/см²·К, при конвективном теплоотводе поток с поверхности составит $Q_1 = \alpha[T(0, t) - T_0] \sim 2$ Вт/см², а оценка потерь на тепловое излучение дает величину $Q_2 = \varepsilon\sigma[T^4(0, t) - T_0^4] \sim 100$ Вт/см² ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-12}$ Вт/см²·К⁴ — постоянная Стефана-Больцмана, ε — приведенная излучательная способность, T_0 — температура окружающей среды). Сравнение этих значений показывает, что потери энергии с поверхности при конвективном и лучистом теплообмене на временных интервалах ~ 100 нс малы и их можно не учитывать при моделировании теплофизических процессов в полупроводниках, инициируемых наносекундным лазерным излучением.

Для плотности потока массы испаряющихся в вакуум атомов j была использована зависимость [8,9]

$$j(T) = 0.435P_s(T)\sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}}, \quad (5)$$

где M — масса атома, k_B — постоянная Больцмана. Давление $P_s(T)$ определяется уравнением фазового равновесия [10]

$$\lg P_s(T) = a - b/T. \quad (6)$$

Испарение атомов Cd и молекул Te₂ учитывалось с поверхности как кристалла, так и расплава. Поток тепла с поверхности определялся выражением [8]

$$Q = L_{Cd}j_{Cd} + L_{Te}j_{Te}, \quad (7)$$

где L_{Cd} , L_{Te} — скрытые теплоты испарения кадмия и теллура, j_{Cd} , j_{Te} — плотности потоков массы Cd и Te.

Поскольку в результате интенсивного испарения атомов кадмия происходит обогащение приповерхностной области Te, движение границы раздела фаз пар-расплав $Z(t)$ определяется потоком испаряющихся молекул теллура:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{j_{Te}}{\rho_{Te}}, \quad (8)$$

где ρ_{Te} — массовая плотность теллура.

Численное решение уравнения (1) проводилось методом сквозного счета без явного выделения границы раздела фаз расплав-кристалл. При составлении неявной разностной схемы был использован метод сглаживания [11], согласно которому δ -функция аппроксимировалась δ -образной функцией вида

$$\delta(T - T_m, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\Delta^2}\right] \quad (9)$$

с начальной шириной $\Delta = 10$ К, которая в зависимости от градиента температуры изменялась с условием, чтобы область определения δ -образной функции приходилась не менее чем на три счетные точки. Задача решалась методом прогонки с применением итерационного процесса. Шаг по пространственной координате выбирался переменным от $h = 0.01$ мкм для $0 < x \leq 1$ мкм до $h = 0.5$ мкм для $20 < x < 35$ мкм. Начальный шаг по времени был равен 0.2 нс и в зависимости от сходимости итераций в процессе счета мог изменяться. Оптические и теплофизические параметры теллурида кадмия, используемые при решении задачи, приведены в таблице. Форма лазерного импульса задавалась функцией $\sin^2(\pi t/2\tau)$.

Коэффициент теплопроводности теллурида кадмия в твердом состоянии определяется выражением $k_s(T) = 15.07/T$ (T — в Кельвинах, k_s — в Вт/см·К) [1]. Такая температурная зависимость характерна для фоновый механизм теплопереноса [16]. Известно, что теллурид кадмия относится к классу материалов, которые плавятся по типу „полупроводник-полупроводник“

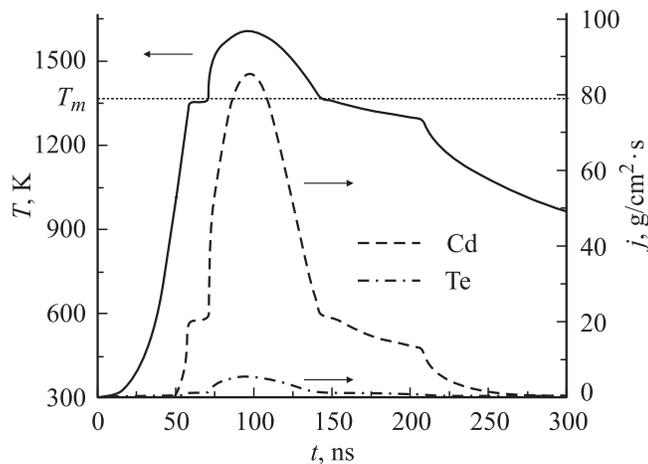


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности CdTe T (сплошная линия) и потоков j испаряющихся компонент Cd (штриховая) и Te (штрихпунктирная) при плотности энергии 0.2 Дж/см^2 .

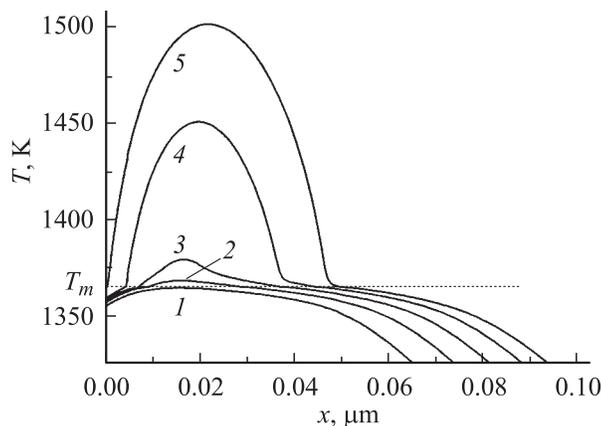


Рис. 2. Рассчитанные профили температуры на стадии плавления при плотности энергии $E = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ в моменты времени 62 (1), 64 (2), 66 (3), 68 (4), 70 нс (5).

с образованием при плавлении жидкости со структурой цепочечного типа с носителями тока на концах цепочек [17]. Это нашло подтверждение в работе [18], где методами молекулярной динамики изучались свойства расплава теллурида кадмия. Было показано, что при плавлении расплав сохраняет полупроводниковые свойства и с повышением температуры происходит металлизация расплава. Однако металлизация расплава достигается не за счет увеличения числа свободных носителей заряда, а в результате структурных изменений путем формирования цепочки Te распадаются на более короткие, что в конечном счете приводит к образованию плотно упакованной металлической фазы. Высокотемпературные (до 1825 K) измерения электропроводности расплавленного теллурида кадмия были проведены в работе [19], и было также показано, что при его плавлении сохраняются полупроводниковые свойства с последующей металлизацией

расплава. В рамках двухструктурной кластерной модели расплава [12] постепенный переход к металлической проводимости объясняется авторами [19] образованием при плавлении жидкости со структурой цепочечного типа и появлением носителей тока на концах цепочек, что приводит к увеличению концентрации носителей и возрастанию электропроводности.

На основе данных по электропроводности расплава CdTe [19] и соотношения Видемана–Франца [16] для коэффициента теплопроводности расплава теллурида кадмия была получена зависимость в виде

$$k_1(T) = 2 \cdot 10^{-5} T (2.213 - 3.654 \cdot 10^{-3} T + 1.52 \cdot 10^{-6} T^2). \quad (10)$$

Поскольку в расплавах соединений $A^{II}B^{VI}$ соотношение Видемана–Франца не изучено из-за отсутствия экспериментальных данных по электропроводности, число Лоренца нами было принято равным $2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{K}^2$.

На рис. 1 приведены временные зависимости температуры поверхности T теллурида кадмия и потока испаряющихся атомов Cd и Te при воздействии на теллурид кадмия излучением рубинового лазера с плотностью энергии $E = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ и длительностью импульса $\tau = 80 \text{ нс}$. Видно, что поток испаряющихся атомов кадмия существенно превосходит поток теллура, поскольку давление паров атомов кадмия на порядок больше давления паров теллура. Именно испарение атомов кадмия приводит к достаточно интенсивному охлаждению поверхности облучаемого образца и уже на начальной стадии нагрева формирует немонотонный температурный профиль с максимальной температурой на глубине $x \approx (0.01 - 0.03) \text{ мкм}$ (рис. 2). В результате этого плавление начинается вблизи поверхности на глубине $\sim 19.5 \text{ нм}$ и распространение расплава происходит как в направлении к поверхности (рис. 3) со скоростью $\sim 1.5 \text{ м/с}$, так и в глубь образца со скоростью $\sim 2.5 \text{ м/с}$.

На стадии остывания образца немонотонный профиль температуры сохраняется (рис. 4), и поэтому движение

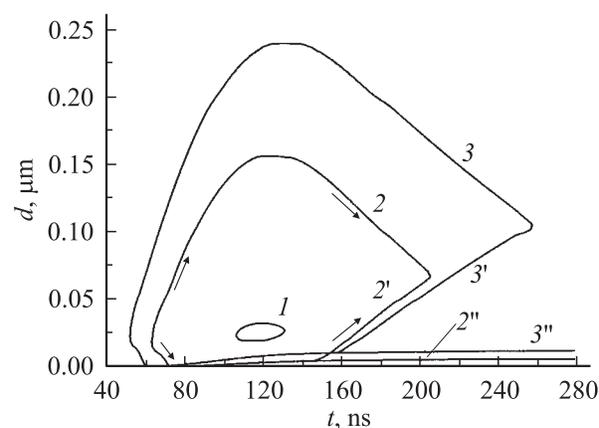


Рис. 3. Зависимость толщины расплавленного слоя CdTe от времени при плотности энергии $E = 0.1$ (1), 0.2 (2, 2'), 0.3 (3, 3') Дж/см^2 . 2'', 3'' — толщина испаренного слоя при $E = 0.2, 0.3 \text{ Дж/см}^2$.

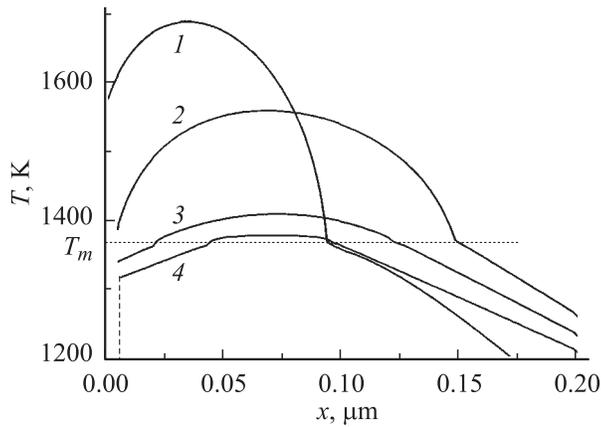


Рис. 4. Рассчитанные профили температуры на стадии кристаллизации при плотности энергии $E = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ в момент времени 80 (1), 140 (2), 160 (3), 180 (4) нс. Штриховой линией показана толщина испаренного слоя.

фронта кристаллизации начинается как с поверхности в глубь образца (рис. 3, кривая 2'), так и на максимальной глубине распространения расплава ($\sim 157 \text{ нм}$) по направлению к поверхности (рис. 3, кривая 2). Скорости движения границ раздела расплав–кристалл примерно равны и составляют $\sim 1 \text{ м/с}$. Процесс кристаллизации завершается в момент встречи фронтов на глубине $\sim 68 \text{ нм}$. К этому времени толщина испаренного слоя составляет $\sim 6 \text{ нм}$ (рис. 3, кривая 2''). Здесь следует отметить, что на глубине расплавленного слоя рекристаллизация происходит путем эпитаксиального роста от подложки. Кристаллизация же с поверхности происходит в результате трехмерного роста зародышей в слое расплава с нестехиометрическим составом в условиях сильного обеднения расплава атомами кадмия и интенсивного теплоотвода. В этом случае на поверхности должна формироваться мелкозернистая поликристаллическая фаза (или аморфная, в зависимости от условий лазерного воздействия) и, следовательно, поверхностный слой толщиной $\sim 62 \text{ нм}$ должен содержать большое количество дефектов [5,7].

Экспериментальное значение порога плавления при воздействии на поверхность CdTe излучения рубинового лазера с длительностью импульса 80 нс было определено как $\sim 0.12 \text{ Дж/см}^2$ [20]. Как следует из результатов оптического зондирования, при $E = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается возрастание отражательной способности и уменьшение пропускания, что авторы [17] объясняли температурной зависимостью оптических параметров CdTe в твердом состоянии. Согласно проведенным расчетам при плотности энергии излучения 0.1 Дж/см^2 расплав формируется вблизи поверхности на глубине 23.5 нм и не выходит на поверхность, приблизившись к ней лишь на 3.5 нм (рис. 3). Время существования жидкой фазы составляет $\sim 25 \text{ нс}$, а толщина испаренного слоя по завершению процесса кристаллизации $\sim 1.1 \text{ нм}$.

В работе [2] были выполнены экспериментальные исследования модификации поверхностной области тел-

лурида кадмия при воздействии наносекундного излучения рубинового лазера ($\tau = 20 \text{ нс}$). Как следует из эксперимента и теоретических расчетов [6], пороговая плотность энергии равна $\sim 40 \text{ мДж/см}^2$. Исследования лазерно-индуцированного дефектообразования [7] показали, что при $E = 80 \text{ мДж/см}^2$ толщина слоя, в котором регистрируются точечные дефекты, составляет $\sim 70 \text{ нм}$, а при $E = 143 \text{ мДж/см}^2$ — более 100 нм . Согласно нашим расчетам, в условиях данного эксперимента порог плавления составляет $\sim 60 \text{ мДж/см}^2$, причем и в этом случае слой расплава толщиной $\sim 22 \text{ нм}$ формируется в объеме полупроводника на глубине $\sim 10 \text{ нм}$ и не выходит на поверхность (рис. 5). При остывании образца этот слой кристаллизуется в результате эпитаксиального роста. С увеличением плотности энергии (кривые 2, 3) расплав выходит на поверхность. В этом случае на стадии остывания полупроводника будет формироваться приповерхностный слой с большим содержанием дефектов, определяемый полицентровой кристаллизацией в приповерхностной области [5]. Толщина этого слоя при $E = 80$ и 120 мДж/см^2 составляет соответственно ~ 27 и $\sim 47 \text{ нм}$ (кривые 2' и 3'). Глубины распространения расплава равны 73 и 130 нм . Интенсивное испарение с поверхности и высокая подвижность атомов кадмия в расплаве (коэффициент диффузии $D_{\text{Cd}} = 6.7 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ [18]) приводят к возникновению точечных дефектов по глубине этих слоев вследствие кристаллизации расплава с нестехиометрическим составом. При плотности энергии 120 мДж/см^2 толщина испаренного слоя $\sim 3 \text{ нм}$ (кривая 3''). Полученные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами [7].

Таким образом, результаты численного моделирования воздействия наносекундного излучения рубинового лазера на теллурид кадмия показали, что процесс испарения оказывает существенное влияние на динамику фазовых переходов в приповерхностной области. Интенсивное испарение приводит к охлаждению поверхности материала, формируя немонотонный профиль

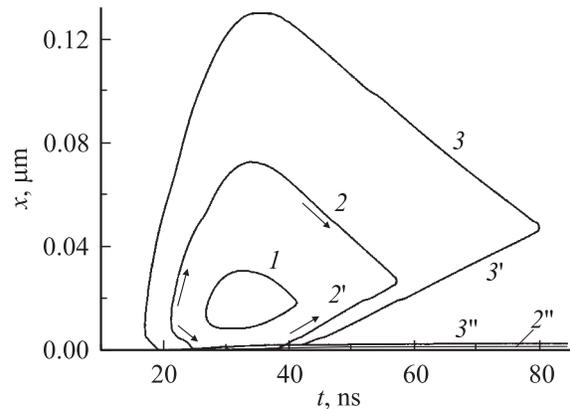


Рис. 5. Зависимость толщины расплавленного слоя CdTe x от времени при воздействии лазерного импульса с длительностью 20 нс и плотностью энергии $E = 0.06$ (1), 0.08 (2, 2'), 0.12 (3, 3') Дж/см². 2'', 3'' — толщина испаренного слоя при $E = 0.08, 0.12 \text{ Дж/см}^2$ соответственно.

температурного поля с максимальной температурой, находящейся в объеме полупроводника на расстоянии $\sim (20-30)$ нм от поверхности. Образовавшийся под поверхностью расплав при плотностях энергии излучения, превышающих пороговое значение, распространяется как к поверхности, так и в объем полупроводника. Процесс кристаллизации происходит как с поверхности в глубь образца в результате трехмерного роста зародышей в слое расплава с нестехиометрическим составом в условиях сильного обеднения расплава атомами кадмия и интенсивного теплоотвода, так и по направлению к поверхности путем эпитаксиального роста от подложки.

Список литературы

- [1] R. Bell, M. Toulemonde, P. Siffert. *Appl. Phys.*, **19**, 313 (1979).
- [2] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 10, 65 (1995).
- [3] Y. Hatanaka, M. Niraula, Y. Aoki, T. Aoki, Y. Nakanishi. *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 227 (1999).
- [4] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, O.S. Gorodnychenko, Y. Hatanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3704 (2003).
- [5] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. *ФТТ*, **42**, 548 (2000).
- [6] И.Ю. Висковатых, В.М. Лакеенков, П.К. Кашкаров, В.И. Петров, В.Ю. Тимошенко, Ф.И. Хилинский. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **57** (9), 12 (1993).
- [7] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лакеенков, Ю.Н. Сосновских, В.Ю. Тимошенко, Н.Г. Чеченин. *ФТТ*, **40**, 209 (1998).
- [8] L.A. Golovan, V.A. Markov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. *Sol. St. Commun.*, **108** (10), 707 (1998).
- [9] С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. *Действие излучения большой мощности на металлы* (М., Наука, 1970).
- [10] С. Дэшман. *Научные основы вакуумной техники* (М., Мир, 1964).
- [11] А.А. Самарский, Б.Д. Моисеенко. *ЖВМ и МФ*, **5**, 816 (1965).
- [12] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. *ЖФХ*, **75**, 1735 (2001).
- [13] K. Zanio. *Semiconductors and Semimetals*. V. 13: *Cadmium Telluride* (N.Y., Academic Press, 1978).
- [14] S. Adachi, T. Kimura. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, 3496 (1993).
- [15] R. Fang, R.F. Vrebrick. *J. Phys. Chem. Sol.*, **57**, 443 (1996).
- [16] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. *Теплофизические свойства полупроводников* (М., Атомиздат, 1972).
- [17] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1980).
- [18] V.V. Godlevsky, M. Jain, J.J. Derby, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **60**, 8640 (1999).
- [19] В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак. *Неорг. матер.*, **38**, 1314 (2002).
- [20] G.D. Ivlev, E.I. Gatskevich, S.P. Zhvavyi, R. Černý, P. Příkryl, V. Cháb, O.E. Cibulka. *Proc. 8th Int. Conf. Laser and Laser-Information Technologies: Fundamental Problems and Applications* (Plovdiv, Bulgaria, 2003) p. 25.

Редактор Л.В. Шаронова

Dynamics of laser-induced phase transitions in cadmium telluride

A.A. Kovalev, S.P. Zhvavyi, G.L. Zykov

Institute of Electronics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220090 Minsk, Belorussia

Abstract A numerical simulation of the dynamics of phase transitions induced in CdTe by the nanosecond radiation of a ruby laser has been carried out. The evaporation of Cd atoms is shown to lead to the surface cooling thus forming a nonmonotone profile of the temperature field with a temperature maximum, which is located inside of a semiconductor volume in the layer, being separated by $\sim 10-30$ nm from the surface. The melt that has been formed under the surface, spreads both to the surface and the volume of the semiconductor. Crystallization goes from the surface to the volume of the sample as a result of the nuclei growth under conditions of Cd depletion of the melt and intensive heat rejection both in the direction to the surface and due to the epitaxial growth from the substrate.