

Численное моделирование динамики фазовых переходов в CdTe, инициируемых наносекундным излучением эксимерного лазера

© С.П. Жвавий[¶], Г.Л. Зыков

Институт электроники Национальной академии наук Беларуси,
220090 Минск, Беларусь

(Получена 20 сентября 2005 г. Принята к печати 15 ноября 2005 г.)

Проведено численное моделирование воздействия наносекундного излучения KrF эксимерного лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс) на фазовые переходы в теллуриде кадмия с учетом диффузии компонентов в расплаве и их испарения с поверхности. Показано, что в результате испарения и диффузии компонентов теллурида кадмия в расплаве происходит обогащение приповерхностной области теллуридом. Полученное значение пороговой плотности энергии излучения 0.05 Дж/см², при которой происходит плавление, согласуется с экспериментальными данными.

PACS: 64.70.Kb

Исследования закономерностей модификации поверхностных слоев CdTe при воздействии наносекундного излучения рубинового лазера (см., например [1–6]) показали, что процессы плавления и последующей кристаллизации сопровождаются испарением его компонентов. В результате более интенсивного испарения атомов Cd происходит обогащение приповерхностной области теллуридом [5], вплоть до появления пленки теллура на поверхности [4]. Таким образом, массоперенос в жидкой фазе полупроводника и испарение его компонентов с поверхности при импульсном лазерном облучении могут приводить к существенному изменению стехиометрии. Аналогичные изменения должны проявляться и при воздействии наносекундного излучения KrF эксимерного лазера [7–10], однако при моделировании тепловой задачи не были учтены процессы диффузии компонентов в расплаве и их испарение с поверхности.

В настоящей работе рассмотрена динамика фазовых переходов в теллуриде кадмия, инициируемых наносекундным излучением KrF эксимерного лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс), с учетом диффузии компонентов в расплаве и испарения. Численное моделирование проводилось на основе одномерных уравнений теплопроводности и диффузии:

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

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где ρ — плотность, c — удельная теплоемкость, L_m — скрытая теплота плавления, $\delta(x)$ — δ -функция, $T(x, t)$ — температура на глубине x в момент времени t , T_m — температура плавления, k — коэффициент теплопроводности, C_i — концентрация компонента i (кадмия или теллура), $D = D_0 \exp(-U/k_B T)$ — коэффициент

диффузии, k_B — постоянная Больцмана, U — энергия активации.

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

$$S(x, T) = (1 - R) \frac{E(t)}{\tau} \alpha(x, T) \exp\left(-\int_0^x \alpha(x', T) dx'\right), \quad (3)$$

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

Граничные и начальные условия задавались в виде

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=Z(t)} = -Q, \quad T(x = d, t) = T_0, \quad T(x, 0) = T_0, \quad (4)$$

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=Z(t)} = \frac{j_i}{\rho_i}, \quad C_i(x = d, t) = C_0, \quad C_i(x, 0) = C_0, \quad (5)$$

где d — толщина материала, T_0 — начальная температура, $Q = L_{Cd}j_{Cd} + L_{Te}j_{Te}$ — поток тепла с поверхности, который определяется потоком испаряющихся атомов j , L_{Cd} и L_{Te} — скрытые теплоты испарения кадмия и теллура, Z — координата поверхности CdTe.

Для плотности потока массы испаряющихся в вакуум атомов j была использована зависимость [6]

$$j_i(T) = 0.435 P_s(T) X_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi k_B T}}, \quad (6)$$

где M — масса атома, $X_i = C_i / (C_{Cd} + C_{Te})$ — атомная доля i -го компонента. Давление $P_s(T)$ определяется уравнением фазового равновесия [11]

$$\lg P_s(T) = a - b/T. \quad (7)$$

Поскольку в результате интенсивного испарения атомов кадмия происходит обогащение приповерхностной

[¶] E-mail: zhvavyi@inel.bas-net.by

Оптические и теплофизические параметры теллурида кадмия

Параметры	Кристаллический CdTe	Расплавленный CdTe
ρ , г/см ³	$5.887 - 0.1165 \cdot 10^{-3} \cdot T$ [13]	$6.158 - 0.3622 \cdot 10^{-3} \cdot T$ [13]
c , Дж/г·К	$0.205 + 3.6 \cdot 10^{-5} \cdot T$ [14]	0.255 [14]
L_m , Дж/г	209 [14]	
T_m , К	1365 [14]	
k , Вт/см·К	$15.07/T$ [15]	$2 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot (2.213 - 3.654 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.52 \cdot 10^{-6} \cdot T^2)$ [16]
n ($\lambda = 248$ нм)	2.624 [17]	2.624 [17]
α , см ⁻¹	$1.1 \cdot 10^6$ [9]	$1.1 \cdot 10^6$ [9]
	Cd	Te
L , Дж/г	888 [6]	893 [6]
a^*	5.68 [11]	4.72 [18]
b	5720 [11]	5960.2 [18]
D_0 , см ² /с	$4.45 \cdot 10^{-3}$ [19]	$2.4 \cdot 10^{-3}$ [19]
U , эВ	0.43	0.44

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

области Te, движение границы раздела фаз пар–расплав $Z(t)$ определялось потоком испаряющихся молекул теллура:

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

где ρ_{Te} — плотность теллура.

Концентрация компонентов в приповерхностном слое определяется скоростями их испарения на поверхности полупроводника Z и диффузией в расплаве. Как следует из фазовой диаграммы, избыток теллура в расплаве должен приводить к понижению температуры кристаллизации и уменьшению скрытой теплоты фазового перехода. Чтобы учесть эти изменения, нами была выполнена аппроксимация кривой ликвидуса $Cd_{1-x}Te_x$ [12] для определения температуры кристаллизации $T_m = T_m(X)$ и скрытой теплоты фазового перехода $L_m = L_m(X)$ при $X > 0.51$:

$$T_m(X) = 10^3(-3.45 + 30.4X - 68.6X^2 + 66.1X^3 - 23.7X^4), \quad (9)$$

$$L_m(X) = 10^3(-0.32 + 3.34X - 7.55X^2 + 7.29X^3 - 2.62X^4). \quad (10)$$

Система уравнений (1), (2) решалась численно. Оптические и теплофизические параметры теллурида кадмия, используемые при решении задачи, приведены в таблице. Значения коэффициентов диффузии компонентов в твердой фазе нами были приняты на 6 порядков меньше, чем в расплаве. Форма лазерного импульса задавалась функцией $\sin^2(\pi t/2\tau)$.

Как следует из результатов моделирования, на стадии нагрева ход временной зависимости температуры поверхности такой же, как и для полупроводников A^{IV} и $A^{III}B^V$ (рис. 1), а на стадии остывания существенно отличается. Вместо характерного температурного плато на уровне равновесного значения температуры

плавления здесь на стадии кристаллизации наблюдается дальнейшее уменьшение температуры поверхности. Это связано с испарением компонентов теллурида кадмия и изменением стехиометрии в приповерхностной области.

Заметное испарение компонентов CdTe (рис. 2) начинается при достижении температуры поверхности ≥ 1000 К и образовании расплава на поверхности. Поток испаряющихся атомов кадмия существенно превосходит поток теллура, поскольку давление паров атомов кадмия на порядок больше давления паров теллура. Поскольку поток испаряющихся атомов с поверхности не компенсируется диффузионным потоком в расплаве, происходит обеднение компонентами приповерхностного слоя (рис. 3) и резкое уменьшение потоков испаряющихся атомов из-за их зависимости от поверхностной концентрации (6). Практически одновременно начинается движение двух границ раздела фаз: расплав–кристалл и пар–расплав (рис. 4).

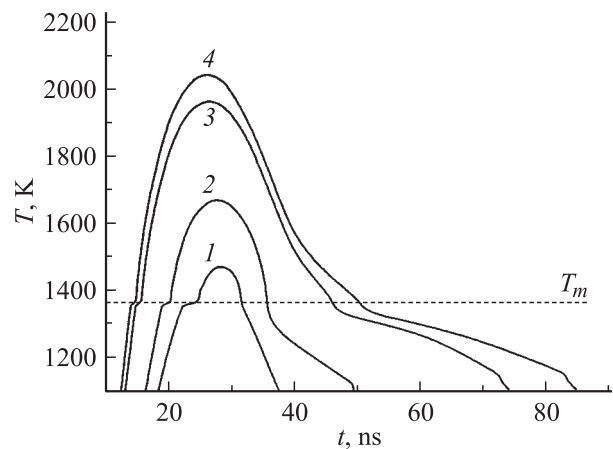


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности CdTe при плотности энергии E , Дж/см²: 1 — 0.05, 2 — 0.06, 3 — 0.09, 4 — 0.1.

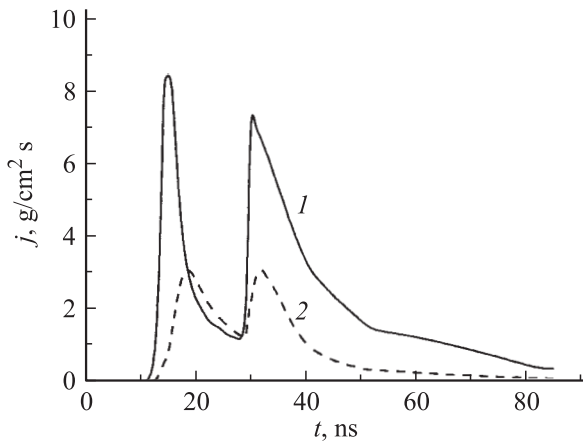


Рис. 2. Зависимость потока испаряющихся атомов Cd (кривая 1) и Te (кривая 2) от времени при воздействии на теллурид кадмия излучением эксимерного лазера с плотностью энергии $E = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ и длительностью импульса $\tau = 20 \text{ нс}$.

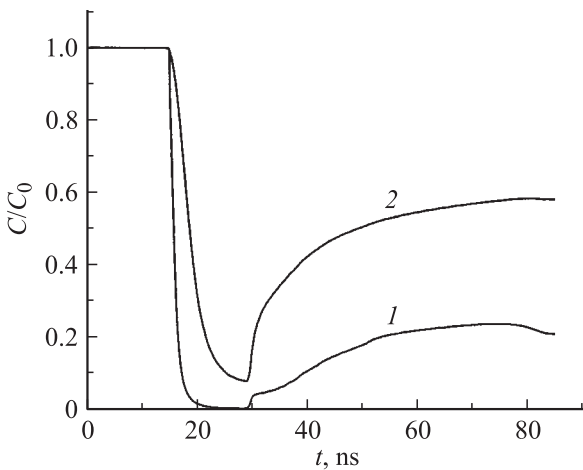


Рис. 3. Зависимость поверхностной концентрации Cd (кривая 1) и Te (кривая 2) от времени при $E = 0.1 \text{ Дж/см}^2$.

Как следует из расчетов, порог плавления CdTe при воздействии на его поверхность излучением эксимерного лазера составляет $\sim 0.05 \text{ Дж/см}^2$, что согласуется с экспериментами [9,10]. При плотности энергии $E = 0.05 \text{ Дж/см}^2$ расплав распространяется на глубину $\sim 9.5 \text{ нм}$ (рис. 4, кривая 1) и существует $\sim 18 \text{ нс}$. При повышении E от 0.06 до 0.1 Дж/см^2 толщина расплавленного слоя увеличивается от 28 до 86 нм, а толщина испаренного слоя возрастает от 1.5 до 8.3 нм.

По окончании действия лазерного импульса движение фронта испарения практически прекращается (рис. 4). В результате диффузии компонентов CdTe в расплаве увеличивается поверхностная концентрация атомов, что вновь приводит к увеличению потоков испарения. На рис. 5 представлены распределения атомных долей компонентов теллурида кадмия в различные моменты времени. Видно, что на начальной стадии испарения (кривые 1, 2) обогащение поверхностного слоя теллуридом достаточно высокое (> 0.9). Однако к моменту

завершения процесса кристаллизации образца в результате диффузии атомов кадмия в расплаве происходит уменьшение обогащения поверхности теллуридом до 0.75 (кривая 5). Увеличение плотности энергии приводит не только к увеличению толщины испаренного слоя, но и увеличению толщины слоя, обедненного кадмием и обогащенного теллуридом.

Таким образом, результаты численного моделирования воздействия излучения эксимерного лазера на теллурид кадмия показали, что в результате испарения и диффузии компонентов теллурида кадмия в расплаве происходит обогащение приповерхностной области теллуридом. Значение пороговой плотности энергии излучения 0.05 Дж/см^2 , при которой происходит плавление CdTe, согласуется с экспериментальными данными [9,10].

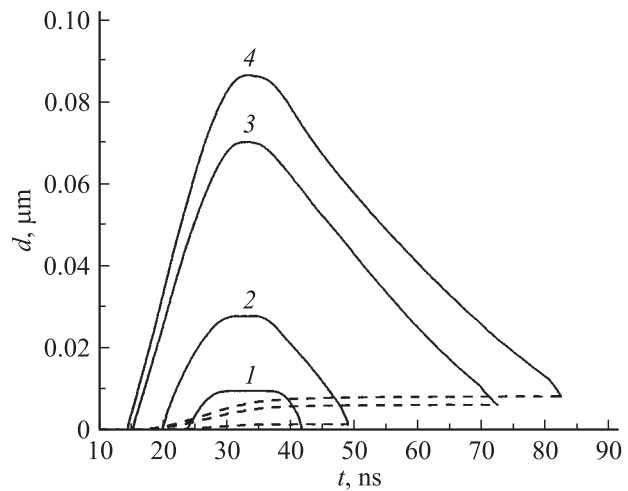


Рис. 4. Зависимость толщины расплавленного слоя CdTe от времени при плотности энергии E , Дж/см^2 : 1 — 0.05, 2 — 0.06, 3 — 0.09, 4 — 0.1.

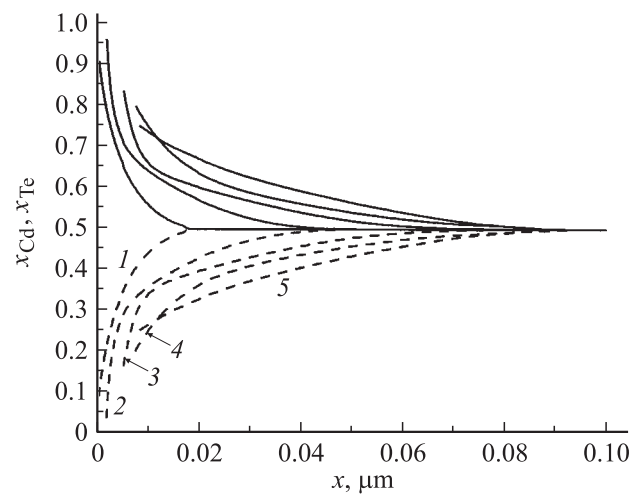


Рис. 5. Распределение атомной доли компонентов CdTe (сплошная линия — Te, штриховая — Cd) при плотности энергии $E = 0.1 \text{ Дж/см}^2$ в моменты времени t , нс: 1 — 17, 2 — 22, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 80.

Список литературы

- [1] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Поверхность. Физики, химия, механика, **10**, 65 (1995).
- [2] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. ФТТ, **42** (3), 548 (2000).
- [3] И.Ю. Висковатых, В.М. Лакеев, П.К. Кашкаров, В.И. Петров, В.Ю. Тимошенко, Ф.И. Хилинский. Изв. РАН. Сер. физ., **57** (9), 12 (1993).
- [4] А. Байдуллаева, М.Б. Булах, А.И. Власенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. ФТП, **38**, 2629 (2004).
- [5] Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Лакеев, Ю.Н. Сосновских, В.Ю. Тимошенко, Н.Г. Чеченин. ФТТ, **40**, 209 (1998).
- [6] L.A. Golovan, V.A. Markov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Sol. St. Commun., **108** (10), 707 (1998).
- [7] P.D. Brewer, J.J. Zinck, G.L. Olson. Appl. Phys. Lett., **57**, 2526 (1990).
- [8] Y. Hatanaka, M. Niraula, Y. Aoki, T. Aoki, Y. Nakanishi. Appl. Surf. Sci., **142**, 227 (1999).
- [9] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, O.S. Gorodnychenko, Y. Hatanaka. Appl. Phys. Lett., **83**, 3704 (2003).
- [10] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka. Surf. Sci., **542**, 142 (2003).
- [11] С. Дэшман. *Научные основы вакуумной техники* (М., Мир, 1964).
- [12] A. Haloui, Y. Feutelais, B. Legendre. J. Alloys Comp., **260**, 179 (1997).
- [13] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. ЖФХ, **75**, 1735 (2001).
- [14] K. Zanio. *Semiconductors and Semimetals*. V. **13**. *Cadmium Telluride* (N.Y., Academic Press, 1978).
- [15] R.O. Bell, M. Toulemonde, P. Siffert. Appl. Phys., **19**, 313 (1979).
- [16] А.А. Ковалев, С.П. Жвавый, Г.Л. Зыков. Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук, **1**, 83 (2005).
- [17] S. Adachi, T. Kimura. Jap. J. Appl. Phys., **32**, 3496 (1993).
- [18] R. Fang, R.F. Brebrick. J. Phys. Chem. Sol., **57**, 443 (1996).
- [19] E. Ko, M.M.G. Alemany, J.R. Chelikowsky. J. Chem. Phys., **112** (2), 942 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Numerical simulation of dynamics of phase transitions in CdTe induced by excimer nanosecond irradiation

S.P. Zhvavyi, G.L. Zykov

Institute of Electronics of the National Academy of Sciences of Belarus,
220090 Minsk, Belarus

Abstract A numerical simulation of influence of KrF excimer laser nanosecond radiation ($\lambda = 248$ nm, $\tau = 20$ ns) on phase transitions in cadmium telluride taking into account diffusion of components in the melt and evaporation of components from the surface has been carried out. It is shown that as a result of evaporation and diffusion of cadmium telluride components the near-surface region is enriched with tellurium. The obtained melting threshold value of energy density 0.05 J/cm² is in a reasonable agreement with experimental data.