

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.315.592

**ДИНАМИКА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕЛЛУРИДЕ ЦИНКА**С.П. ЖВАВЫЙ¹, Г.Л. ЗЫКОВ¹, В.Е. БОРИСЕНКО²¹Институт электроники НАН Беларуси
Логойский тракт, 22, Минск, 220090, Беларусь²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*Поступила в редакцию 17 марта 2006*

Выполнено численное моделирование воздействия наносекундного лазерного излучения KrF эксимерного лазера ($\lambda=248$ нм, $\tau=20$ нс) на фазовые переходы в теллуриде цинка с учетом испарения компонент с поверхности и их диффузии в расплаве. Показано, что в результате этих процессов происходит обогащение приповерхностной области теллуrom.

Ключевые слова: лазерное излучение, ZnTe, плавление, кристаллизация, испарение, стехиометрический состав.

Введение

Теллурид цинка является одним из перспективных материалов современной оптоэлектроники. Он широко используется в качестве барьерного материала при создании различного рода низкоразмерных структур (квантовых точек, квантовых ям, сверхрешеток) на основе полупроводниковых соединений A^2B^6 , производстве переключающих устройств, буферных слоев детекторов ИК-излучения, солнечных элементов и прозрачных проводящих тонких пленок. 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 наносекундного излучения рубинового лазера (см., например, [1–4]) показали, что процессы плавления и последующей кристаллизации сопровождаются испарением его компонентов. В результате более интенсивного испарения атомов Cd происходит обогащение приповерхностной области теллуrom [2], вплоть до появления пленки теллура на поверхности [3]. 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 лазерного излучения на ZnTe, однако сведения о них в научной литературе отсутствуют.

Целью данной работы явилось моделирование динамика фазовых переходов в теллуриде цинка, инициируемых наносекундным излучением эксимерного лазера, с учетом процессов испарения с поверхности и диффузии компонентов в расплаве.

Модель

Тепловые процессы в теллуриде цинка, нагреваемом лазерным излучением наносекундной длительности, и сопутствующие диффузионные процессы в приповерхностном слое моделировали путем численного интегрирования одномерных уравнений теплопроводности и диффузии [5] соответственно:

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

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

где ρ — плотность теллурида цинка; c — его удельная теплоемкость; L_m — скрытая теплота плавления этого материала; $\delta(x)$ — дельта-функция; T_m — температура плавления теллурида цинка; k — коэффициент теплопроводности; C_i — концентрация компоненты i (цинка или теллура); $D = D_0 \exp(-U/k_B T)$ — коэффициент диффузии; k_B — постоянная Больцмана; U — энергия активации.

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

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

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

Граничные и начальные условия задавали в виде

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

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=Z(t)} = \frac{j_i}{\rho_i}, \quad C_i(x = d, t) = C_0, \quad C_i(x, 0) = C_0, \quad (4)$$

где d — толщина материала; T_0 — начальная температура; $Q = L_{Zn} j_{Zn} + L_{Te} j_{Te}$ — поток тепла с поверхности, который определяется потоком испаряющихся атомов j ; L_{Zn} и L_{Te} — скрытые теплоты испарения цинка и теллура; $Z(t)$ — координата поверхности ZnTe.

Для плотности потока массы испаряющихся в вакуум атомов j использовали зависимость [4]:

$$j_i(T) = 0,435 P_s(T) X_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi k_B T}}, \quad (5)$$

где M — масса атома; $X_i = C_i / (C_{Zn} + C_{Te})$ атомная доля i -го компонента.

Давление $P_s(T)$ определяется уравнением фазового равновесия [6]

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

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

$$\frac{dz}{dt} = \frac{j_{Te}}{\rho_{Te}}, \quad (7)$$

где ρ_{Te} — плотность теллура.

Концентрация компонентов в приповерхностном слое определяется скоростями их испарения на поверхности Z и диффузией в расплаве. Как следует из фазовой диаграммы теллурида цинка, 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 $Zn_{1-x}Te_x$ [7] ($X > 0,5$) для определения температуры кристаллизации $T_m = T_m(X)$ и скрытой теплоты фазового перехода $L_m = L_m(X)$:

$$T_m(X) = T_{m0} (15,98 - 112,09 X + 335,65 X^2 - 499,62 X^3 + 367,22 X^4 - 106,63 X^5), \quad (8)$$

$$L_m(X) = L_{m0} (16 - 110,78 X + 328,43 X^2 - 465,93 X^3 + 356,06 X^4 - 103,35 X^5). \quad (9)$$

Систему уравнений (1) решали численно. Используемые значения оптических и теплофизических параметров теллурида цинка приведены в таблице. Значения коэффициентов диффузии компонентов в твердой фазе были приняты на шесть порядков меньше, чем в расплаве. Форма лазерного импульса задавалась функцией $\sin^2(\pi t/2\tau)$.

Оптические и теплофизические параметры теллурида цинка

Параметры	Кристаллический ZnTe	Расплавленный ZnTe
ρ , г/см ³	$5,701 - 1,539 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [7]	$5,692 - 4,713 \cdot 10^{-4} \cdot T$ [7]
c , Дж/(г·К)	$0,267 + 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1775,3 \cdot T^{-2}$ [8]	0,34 [8]
k , Вт/(см·К)	$1,6 \cdot 10^{-3} + 34,5/T$ [9]	0,0236 [9]
L_m , Дж/г	331,12 [10]	
T_m , К	1568 [7]	
n ($\lambda=248$ нм)	3,0 [11]	3,0
R ($\lambda=248$ нм)	0,424 [11]	0,424
α , см ⁻¹	$1,1 \cdot 10^6$ [11]	$1,1 \cdot 10^6$
D_{Zn} , см ² /с		$1,0 \cdot 10^{-4}$ [12]
D_{Te} , см ² /с		$3,2 \cdot 10^{-5}$ [12]
	Zn	Te
L , Дж/г	1770 [13]	893 [4]
a^*	5,75 [5]	4,72 [14]
b	6560 [5]	5960,2 [14]

* Величины для давления в атмосферах.

Результаты моделирования и их обсуждение

На стадии нагрева (рис. 1), ход временной зависимости температуры приповерхностной области такой же, как и для полупроводников А4 и АЗВ5, а на стадии остывания он существенно отличается. Вместо характерного температурного плато на уровне равновесного значения температуры плавления здесь на стадии кристаллизации наблюдается дальнейшее уменьшение температуры у поверхности. Это связано с испарением компонент теллурида цинка и изменением стехиометрии в приповерхностной области.

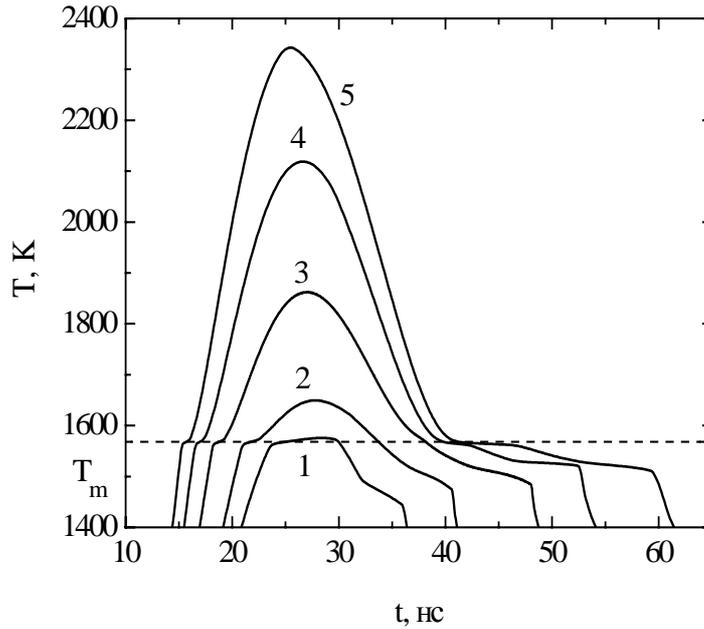


Рис. 1. Временная зависимость температуры поверхности ZnTe при плотности энергии лазерного излучения $E=0,09$ (1), $0,1$ (2), $0,12$ (3), $0,14$ (4) и $0,16$ (5) Дж/см²

Заметное испарение компонентов теллурида цинка начинается при достижении температуры 1200 К и образования расплава на поверхности (рис. 2). Практически одновременно начинается движение двух границ раздела фаз: расплав/кристалл и пар/расплав (рис. 3). Поскольку поток испаряющихся атомов с поверхности не компенсируется диффузионным потоком в расплаве, то происходит обеднение компонентами приповерхностного слоя (рис. 4) и уменьшение потока испаряющихся атомов из-за их зависимости от поверхностной концентрации (5).

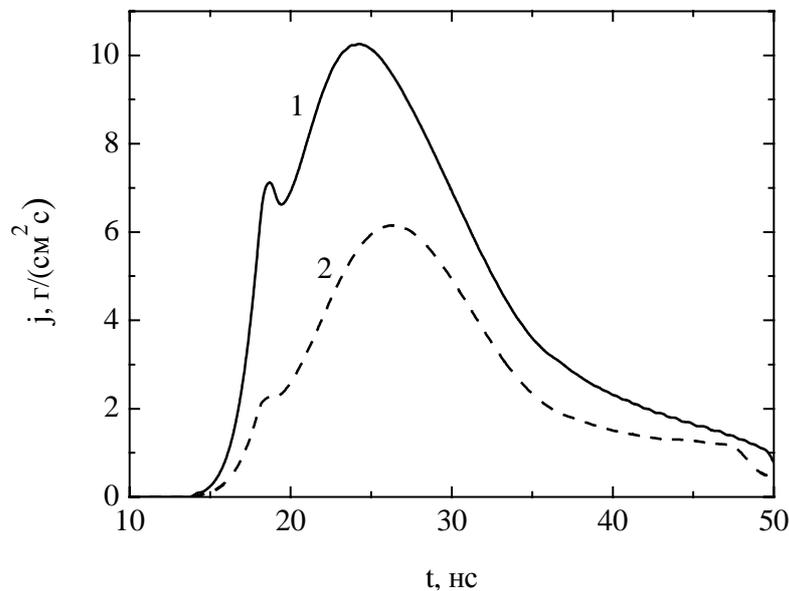


Рис. 2. Зависимость потока испаряющихся атомов Zn (1) и Te (2) от времени при плотности энергии лазерного излучения $E=0,12$ Дж/см²

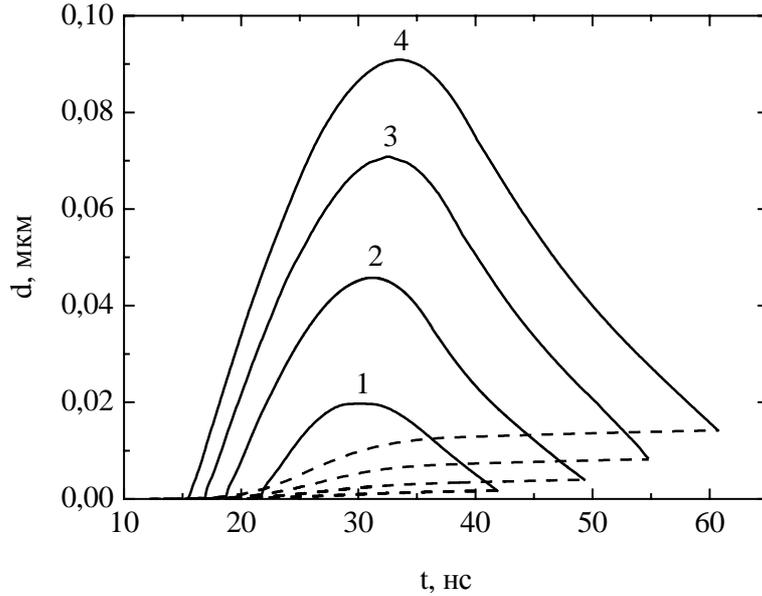


Рис. 3. Зависимость глубины распространения расплавленного (сплошная линия) и испаренного (штриховая) слоя ZnTe от времени при плотности энергии лазерного излучения $E=0,1$ (1), $0,12$ (2), $0,14$ (3) и $0,16$ (4) Дж/см²

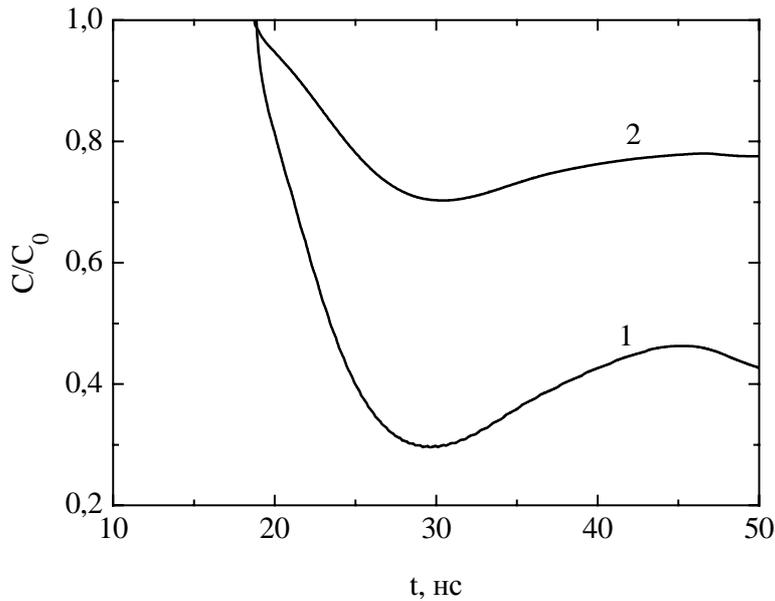


Рис. 4. Зависимость поверхностной концентрации Zn (1) и Te (2) от времени при плотности энергии лазерного излучения $E=0,12$ Дж/см²

По окончании действия импульса лазерного излучения движение фронта испарения существенно замедляется (рис. 3). В результате диффузии компонентов в расплаве увеличивается их поверхностная концентрация. На рис. 5 представлены распределения атомных долей компонентов теллурида кадмия в различные моменты времени. На начальной стадии испарения (кривые 1, 2) обогащение поверхностного слоя теллуром достаточно высокое ($>0,7$). Однако к моменту завершения процесса кристаллизации расплавленного слоя в результате диффузии атомов кадмия в расплаве происходит уменьшение обогащения поверхности теллуром до $0,65$ (кривая 5). Увеличение плотности энергии приводит не только к увеличению толщины испаренного слоя, но и увеличению толщины слоя, обогащенного теллуром.

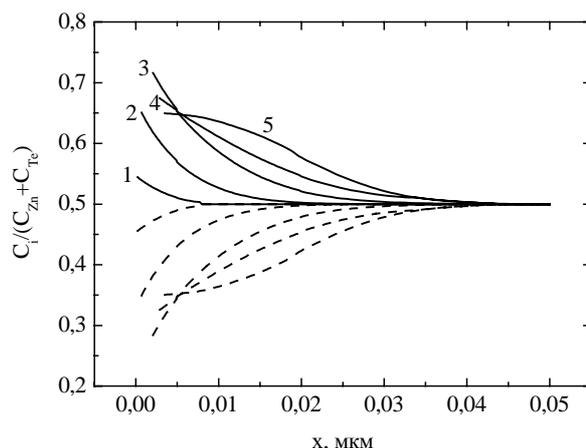


Рис. 5. Распределение атомных долей компонентов ZnTe (сплошная линия — Te, штриховая — Zn) при плотности энергии лазерного излучения $E=0,12$ Дж/см² в моменты времени $t=20$ (1), 24 (2), 30 (3), 36 (4) и 48 (5) нс

Заключение

Численное моделирование воздействия излучения эксимерного лазера наносекундной длительности на теллурид цинка в режиме плавления его приповерхностной области показало, что в результате несбалансированного испарения и диффузии компонентов этого полупроводникового соединения происходит обогащение приповерхностной области теллуром.

DYNAMICS OF LASER-INDUCED MELTING AND CRYSTALLIZATION IN ZINC TELLURIDE

S.P. ZHVAVYI, G.L. ZYKOV, V.E. BORISENKO

Abstract

A numerical simulation of phase transitions in zinc telluride, subjected to the KrF excimer laser nanosecond radiation ($\lambda=248$ nm, $\tau=20$ ns) has been performed taking into account diffusion of the components in the melt and their evaporation. These processes are shown to result in the tellurium atoms to enrich the near-surface region of the material.

Литература

1. Шульпина И.Л., Зеленина Н.К., Матвеев О.А. // ФТТ. 2000. Т. 42, № 3. С. 548–552.
2. Головань Л.А., Кашкарров П.К., Лакеенков В.М. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 2. С. 209–211.
3. Байдуллаева А., Булах М.Б., Власенко А.И. и др. // ФТП. 2004. Т. 38, № 1. С. 26–29.
4. Golovan L.A., Markov V.A., Kashkarov P.K., Timoshenko V.Yu. // Sol. St. Commun. 1998. Vol. 108, № 10. P. 707–712.
5. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Мн., 1992.
6. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М., 1964.
7. Haloui A., Feutelais Y., Legendre B. // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol. 260. P. 179–192.
8. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 10. С. 1735–1741.
9. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Михайлова М.С. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 4. С. 638–641.
10. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Дадашев А.И. // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 3. С. 390–394.
11. Sharma R.C., Chang Y.A. // J. Cryst. Growth. 1988. Vol. 88, № 2. P. 193–204.
12. Ozaki S., Adachi S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32, № 6A. P. 2620–2625.
13. Jain M., Godlevsky V.V., Derby J.J., Chelokowsky J.R. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 65. P. 035212-1–035212-7.
14. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения А³В⁵. Справочник. М., 1984.
15. Fang R., Brebrick R.F. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. Vol. 57, № 4. P. 443–450.