

С.М. Левицький¹, Д.В. Гнатюк¹, О.В. Коба²

Закономірності масопереносу в CdTe під дією наносекундного лазерного випромінювання

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна, levytskyi@ua.fm

²Національна академія Національної гвардії України, Харків, Україна

Розглянуто механізми масопереносу в системі In/CdTe під дією наносекундних лазерних імпульсів. Вони обумовлені нерівноважністю, нестационарністю, фізичною й геометричною нелінійністю, високою швидкістю і одночасністю протікання різних фізичних процесів, зокрема, зміною агрегатного стану твердого тіла, генерацією пружних та ударних хвиль, значними градієнтами температури і напруг, дефектоутворенням, дифузією і т.д. Встановлено домінуючі закономірності та механізми масопереносу індію в CdTe при наносекундному лазерному опроміненні структури In-CdTe.

Ключові слова: CdTe, масоперенос, імпульсне лазерне опромінення.

Подано до редакції 23.06.2021; прийнято до друку 09.03.2022.

Вступ

Явище високої рухливості атомів у кристалах під впливом імпульсного лазерного опромінення (ІЛО) на сьогодні має велике прикладне значення. Зокрема, для твердофазного легування CdTe шляхом опромінення структури метал-CdTe імпульсами лазера з вибраними параметрами можна досягти високої ефективності, технологічності й відтворюваності при виготовленні детекторів на основі діодів з різким p-n переходом на малій глибині, що є чутливими до X та γ -випромінювання, мають низький рівень шуму та високі спектрометричні характеристики [1-3].

У той же час закономірності процесу масопереносу в структурах метал-напівпровідник при ІЛО на сьогодні з'ясовані недостатньо. В першу чергу, це контроль та прогнозована зміни електричних і фотоелектричних характеристик напівпровідникових структур з p-n переходом та омичними і випрямляючими контактами [1-6], особливо на основі телуриду кадмію, які використовуються для детекторів іонізуючого випромінювання [1, 2]. З'ясування та аналіз цих механізмів масопереносу необхідно для визначення оптимальних режимів наносекундного лазерного твердофазного легування

структур плівка металу-напівпровідник, зокрема, легування індієм телуриду кадмію.

Складність механізмів масопереносу під впливом наносекундного ІЛО обумовлена нерівноважністю, нестационарністю, фізичною та геометричною нелінійністю, високою швидкістю і одночасністю протікання різних фізичних процесів; зокрема, зміною агрегатного стану твердого тіла, генерацією пружних та ударних хвиль, значними градієнтами температури і напруг, дефектоутворенням, дифузією і т.д. Тому є задача виявлення домінуючих закономірностей й механізмів масопереносу In в CdTe при наносекундному лазерному опроміненні структури In-CdTe.

Експериментальні результати та їх обговорення

Для вивчення масопереносу використовувались кристали CdTe p-типу з орієнтацією (111), компенсовані Cl. Розміри кристалів становили $5 \times 5 \times 0,5..3$ мм³, питомий опір - $(2-4) \cdot 10^9$ Ом·см. Плівка In заданої товщини (30 - 400 нм) наносилась шляхом термічного напилення у вакуумі при тиску 10^{-5} атм.

Перед цим поверхня CdTe полірувалась хімічним травленням.

З аналізу концентраційного профілю атомів індію в монокристалі CdTe, що наведено авторами [1], видно, що глибина проникнення атомів індію In у кристал досягає 60 нм від поверхні CdTe. При цьому спостерігається характерний пік на глибині 6 нм, що пояснюється наявністю спрямованого потоку атомів углиб кристалу вздовж осі x із середньою дрейфовою швидкістю $\langle v_x \rangle$ [7, 8]. Наявність максимуму носить пороговий характер - він формується при

$$\langle v_x \rangle^2 t > 2D \quad [9, 10], \quad (1)$$

де D – коефіцієнт масопереносу, а t – сумарний час дії лазерного випромінювання, випаровування частини

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

або з роботи [7]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \langle v_x \rangle t)^2}{4Dt}\right) - \frac{C_0 \langle v_x \rangle}{4D} \exp\left(\frac{\langle v_x \rangle x}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + \langle v_x \rangle t}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3)$$

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

Розрахуємо теоретично температуру поверхні металу та, відповідно, інтерфейсу In-CdTe відповідно до механізму взаємодії потужного світлового потоку з тонкою плівкою поглинаючого матеріалу (металу) на підкладці. Розрахунки здійснено для діапазону

товщини плівки та релаксації градієнту температури та термопружних напруг у дифузійній зоні. Час $t = 100$ нс визначено з температурного профілю In-CdTe при опроміненні і це є часом інтенсивного масопереносу, впродовж якого існують сили за рахунок градієнтів температури та напруг. Після 100 нс процеси масопереносу практично заморожені і носять релаксаційний характер.

Так як у нашому випадку при ЛІО відбувається випаровування тонкої плівки In, скористаємось моделлю дифузії з нескінченно тонкого шару. Концентраційний профіль, з врахуванням кінетики процесу проникнення атомів In в CdTe при $C(x, 0) = C_0 \delta(x)$ по глибині, може бути описаний виразами з роботи [11]:

товщини 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 [9]:

$$\Delta T(t) = \frac{E A \sqrt{a_2 t}}{\tau \chi_2} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} + \gamma v \left[\exp\left(\frac{1}{\gamma^2 v^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\gamma v}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (4)$$

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 $\sqrt{a_1 t}$ (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 $\kappa = 6$ ($\lambda = 0,694$ мкм) та $\kappa = 2,8$ ($\lambda = 0,248$ мкм) рівні 18,4 нм та 14 нм відповідно.

Температуру плівки по товщині вважатимемо 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 виразу (4) максимальна температура плівки індію $h = 300$ 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 порогу плавлення $T_{пл}$ CdTe – 1067 °C, отже дифузійні процеси (масоперенос) у CdTe відбуваються у твердій фазі. $T_{пл}$ індію = 157 °C. Відзначимо, що при $E_{пад} = 16$ мДж/см², $R = 0,6 \dots 0,8$ плавлення індію не відбувається, проте

зміни ВАХ вказують на масоперенос.

Проаналізуємо результати моделювання, які наводять автори в [4, 6] для двох типових режимів опромінення значень $E = 80$ та 150 мДж/см². Глибина прогріву до 1 мкм. Температурний градієнт у плівці практично відсутній, а в підкладці CdTe він істотний: при $h_{In} = 30$ нм dT/dx становить $25 \cdot 10^9$ К/м при $E = 150$ мДж/см² та $18 \cdot 10^9$ К/м при $E = 80$ мДж/см²; при збільшенні товщини плівки dT/dx зменшується.

Під впливом ЛІО дані градієнти з часом рухаються від поверхні вглиб кристала, що стимулює термо- і баро- дифузію. По даним розрахункам кінетики нагріву встановлено пороги плавлення індію та CdTe при опроміненні In/CdTe. Плівка In плавиться при $E_{погл} \geq 5$ мДж/см² при товщині 30 нм, $E_{погл} \geq 8$ мДж/см² при $h_{In} = 100$ нм і $E_{погл} \geq 16$ мДж/см² при $h_{In} = 400$ нм. CdTe плавиться (1365 K) приблизно при $E_{погл} \geq 40$ мДж/см² за товщини товщині In 30 нм, при $E_{погл} \geq 50$ мДж/см² за товщини In 100 нм і при $E_{погл} = 100$ мДж/см² за товщини In 400 нм.

Підкладка знаходиться в розплавленому стані у 10 разів менший час, ніж плівка, яка перебуває в ньому понад 1 - 10 мкс (рис. 1), тоді як підкладка порядку 10 і сотні наносекунд. Час існування плівки In у розплавленому стані при $E_{погл} = 40$ мДж/см² становить 590 нс, 620 нс і 680 нс при товщинах плівки $h_{In} = 30,$

100, 400 нм, відповідно; при 100 мДж/см² – 4020 нс, 3870 нс і 4560 нс при товщинах плівки h_{In} 30, 100, 400 нм. На рисунку 2 видно, що при $E = 40$ мДж/см² максимальна температура складає $T_{max} = 1610$ К при товщині In 30 нм, $T_{max} = 1200$ К для товщини 100 нм та $T_{max} = 660$ К для товщини 400 нм.

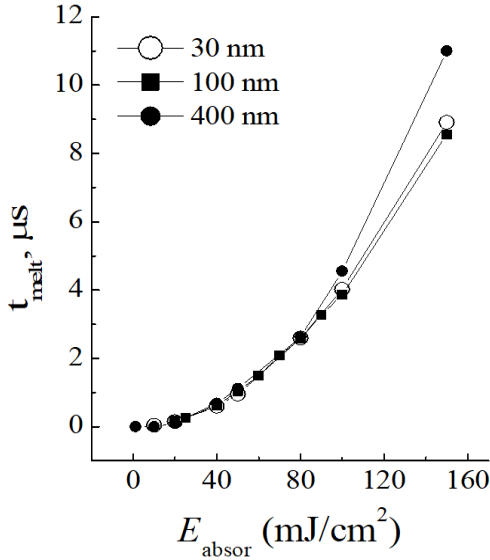


Рис. 1. Залежність часу існування розплаву на поверхні In/CdTe від густини енергії.

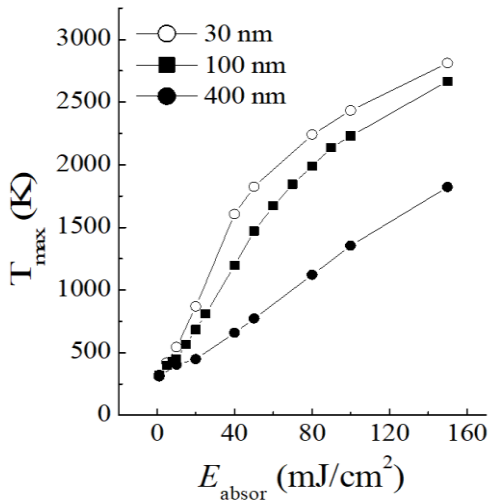


Рис. 2. Залежність максимальної температури на поверхні In/CdTe від густини енергії.

Величина випаруваного шару індію при 100 мДж/см² при лазерній абляції, оцінена по виразу (5) [12], що при розрахунку становить ~ 50...120 нм:

$$x(t) = \frac{3\mu_{In}\bar{v}_{In}^3}{\lambda_{In}} t \exp\left[-\frac{\lambda_{In}k_{CdTe}\sqrt{\pi}}{2IAR\sqrt{a_{CdTe}t}}\right] \quad (5)$$

У нашому випадку \bar{v}_{In} - середня швидкість звуку

в індії, 1400 м/с; μ – молярна вага In, 117 г/моль; R – газова стала; $A = 1 - R$ – 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 – теплопровідності.

Товщина розплавленого шару індію, розрахована згідно виразу (6) [13], при T при $E_{пад} = 100$ мДж/см², дорівнює $x_{розпл} \approx 130$ нм.

$$x_{розпл} = \frac{a_{рід}}{V} \ln\left(1 + \frac{C_{рід}\rho_{рід}(T_{пар}-T_{пл})}{C_m\rho_m(T_{пл}-T_0) + \rho_m Q_{пл}}\right), \quad (6)$$

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

Експериментально виявлено, що у випадку $h = 30$ нм плівка повністю зникла за рахунок дифузії, плавлення та абляції, як і у [3], але плавлення приповерхнього шару CdTe не відбувається, температура нижче $T_{пл}$ CdTe. Зі збільшенням енергії ІЛЮ при деякому E приповерхневий шар CdTe буде плавитися та може проявитись механізм перемішування фаз [14], 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 випарування атомів, поглинання плазмою в момент і після пробію [15]; але зважаючи на високу температуру випаровування індію (3000 К) та велику теплоту випаровування 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.

Висновки

Експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки показали, що в залежності від товщини плівки In і густини енергії лазерного випромінювання відбуватимуться як рідкофазна дифузія In у CdTe, так і твердофазна. Плавлення суттєво впливає на механізми масопереносу In в CdTe.

- [1] V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Hatanaka, Applied Physics Letters 88, 242111 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2213511>.
- [2] O.I. Vlasenko, V.A. Gnatyuk, S.M. Levytskyi, T. Aoki, Method of surface doping of A^{II}B^{VI} semiconductor compounds with A^{III} group elements for formation of electrical barrier structures by an elastic wave, The patent for useful model No 41215, Official Bulletin, No 9 (Kyiv, Ukraine [in Ukrainian], 2009).
- [3] V.P. Veleshchuk, A.I. Vlasenko, E.I. Gatskevich, V.A. Gnatyuk, G.D. Ivlev, S.N. Levytskyi, Toru Aoki, Journal of Materials Science and Engineering B 2(4), 230 (2012).
- [4] A. Baidullaeva, V.P. Veleshchuk, O.I. Vlasenko, V.A. Gnatyuk, B.K. Dauletmuratov, S.N. Levytskyi, T. Aoki, Ukr. Phys. Journ. 56(2), 171 (2011); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/56/2/560210p.pdf>.
- [5] N. Andreev, V.I. Vovchenko, A.A. Samokhin, Prokhorov General Physics Institute Works 60, 149 (2004).
- [6] V.P. Veleshchuk, A. Baidullaeva, A.I. Vlasenko, V.A. Gnatyuk, B.K. Dauletmuratov, S.N. Levitskii, O.V. Lyashenko, T. Aoki, Physics of the Solid State 52(3), 476 (2010); <https://doi.org/10.1134/S1063783410030054>.
- [7] S.P. Zhvavyi, G.L. Zykov. PTS 40(6), 652 (2006).
- [8] K.K. Dzhamanbalin, A.G. Dmitriev, PTS 24(11), 2024 (1990).
- [9] A.A. Karabutov, A.G. Kaptilny, A.Yu. Ivochkin, High Temperature Thermal Physics 45(5), 680 (2007).
- [10] A.M. Molodets, A.A. Golyshev, PSS 51(2), 213 (2009).
- [11] N.K. Zelenina, O.A. Matveev, Technical Physics Letters 24(11), 1 (1998); <https://doi.org/10.1134/1.1262136>.
- [12] V.M. Mironov, T.F. Mironova, Yu.N. Koval, D.S. Herzriken, V.V. Alekseeva, Bulletin of SamGU - Natural Science Series 3(43), 134 (2006).
- [13] A.E. Pogorelov and K. P. Ryaboshapka, A. F. Zhuravlyov, Journal of Applied Physics 92(10), 5766 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1512972>.
- [14] L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, V.M. Lakeenkov [et al.], PSS 40(2), 209 (1998).
- [15] L. Shulpina, N.K. Zelenina, O.A. Matveev, PSS 42(3), 548 (2000).

S.M. Levytskyi¹, D.V. Gnatyuk¹, O.V. Koba²

Mass Transmission Regularities in CdTe under Nanosecond Laser Irradiation

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, e-mail: levytskyi@ua.fm

²National Academy of National Guard of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

In this paper, the mechanisms of mass transfer in the In/CdTe system under nanosecond pulsed laser irradiation, which are due to nonstationarity, nonequilibrium, physical and geometric nonlinearity, high speed and simultaneity of various physical processes; in particular, it is a change in the physical state of a solid body, the generation of elastic and shock waves, significant temperature and stress gradients, defect formation, diffusion, and others. The dominant mechanisms and regularities of indium mass transfer in CdTe under nanosecond laser irradiation of the In-CdTe structure have been established.

Keywords: CdTe, pulsed laser irradiation, mass transmission.