

О.В. Галочкін¹, В.М. Жихаревич², Г.І. Раренко¹,
В.М. Стребезев¹, Я.Д. Захарук¹, С.Г. Дремлюженко¹

Вплив потужного мілісекундного лазерного випромінювання на глибину проплавленого шару в кристалах CdTe та Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
бул. М. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна e-mail: microel-dpt@chnu.edu.ua

²Чернівецький факультет Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", м. Чернівці

В роботі наведені експериментальні дані та теоретичні розрахунки глибини проплаву поверхні пластин CdTe та Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te в результаті дії на неї потужного моноімпульсного лазерного випромінювання. Визначені значення густини енергії лазерного випромінювання, при яких процес випаровування речовини стає істотним. Для досягнення максимальної глибини проплаву поверхневого шару пластин, доцільно проводити лазерне опромінення у відновлювальній (інертній) атмосфері підвищеного тиску.

Ключові слова: лазерне опромінення, CdTe, Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te, глибина проплаву, густина енергії лазерного випромінювання.

Стаття постуила до редакції 15.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Як відомо, лазерне випромінювання можна успішно використовувати для модифікації електрофізичних властивостей приповерхневих та об'ємних шарів напівпровідникових кристалів. Лазерне опромінення при певній густині енергії приводить до зміни структури поверхневих шарів напівпровідника і може здійснювати вплив на його характеристики [1]. Спостерігається зміна кристалічної структури поверхні напівпровідника при надшвидкій плавці і подальшій рекристалізації, може відбуватись зміна типу електропровідності опромінених шарів за рахунок трансформації складу, вирівнювання концентрації імпліментованої домішки вздовж нормалі до поверхні зразка. Такі можливості лазерної обробки поверхні використовуються для створення омичних контактів високої якості до напівпровідникових зразків, одержання бар'єрних випрямляючих структур, створення діодів Шотткі. З іншого боку, швидка перекристалізація може збільшити концентрацію дефектів поверхні.

При застосуванні квантових генераторів для лазерного відпалу або створення поверхнево-бар'єрних структур, виникає необхідність контролювати глибину проплавленого шару. Так, при створенні фотодіодних структур, глибина залягання р-п переходу пропорційна глибині проплаву, яка залежить від потужності енергії падаючого опромінення. В свою чергу, глибина залягання

бар'єру впливає на спектральний розподіл і величину fotocугливості детекторних структур. Тому виникає необхідність заздалегідь визначити залежність між енергією лазерного опромінення та глибиною залягання р-п переходу, що в свою чергу дає можливість технологічно задавати цю глибину.

В роботі проведені експериментальні дослідження та виконані теоретичні розрахунки по визначенню глибини проплаву CdTe та його твердого розчину Cd_{1-x}Mn_xTe (x = 0,2) в залежності від густини енергії падаючого на поверхню цих матеріалів випромінювання мілісекундного рубінового лазера.

І. Експеримент

Для експериментальних досліджень методом Бріджмена були вирощені монокристали CdTe і Cd_{1-x}Mn_xTe (x = 0,2) з n-типом провідності та питомим опором $\rho = 2,9 \cdot 10^2$ і $0,83 \cdot 10^2$ Ом·см та рухливістю носіїв заряду $\mu = 983$ і 470 см²/В·с (T = 300 K) відповідно.

Вирощування кристалів проводили в графітованих кварцових ампулах для запобігання взаємодії активних компонентів шихти зі стінками. З вирощених кристалів були виготовлені зразки у вигляді пластин 7×7×1 мм. Підготовка поверхні відбувалась в декілька стадій, що включали шліфовку абразивними мікропорошками, поліровки алмазними пастами з поступовим зменшенням зерна та поліруюче травлення. Найбільш якісна поверхня

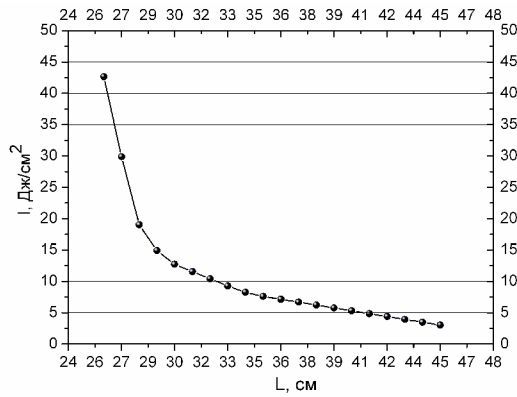


Рис. 1. Залежність густини енергії падаючого лазерного променя від відстані між фокусувальною лінзою лазера та поверхнею зразків.

була отримана при використанні фінішної хіміко-механічної обробки [3].

Лазерну пропалку поверхневого шару зразків проводили за допомогою моноімпульсного оптичного рубінового генератора ГОР-100М (тривалість імпульсу $\tau = 1,2$ мс, $\lambda = 0,694$ мкм, сумарна енергія в імпульсі 100 Дж).

Теоретична модель, яка була застосована в даній роботі базується на тому, що основний результат лазерного опромінення в напівпровідниках являє собою нагрів матеріалу, внаслідок поглинання випромінювання в поверхневому шарі, та охолодження – при відведенні тепла вглиб матеріалу. Випромінювання тепла з поверхні за законом Стефана-Больцмана не враховувалось, оскільки, за різними оцінками [2], вплив цього ефекту незначний. Поглинуте випромінювання практично миттєво перетворюється в теплову енергію, яке розсіюється відповідно до теорії теплопровідності. При досягненні поверхнею матеріалу температури плавлення відбуваються процеси фазового перетворення речовини: плавлення, інтенсивне випаровування з рідкої фази, а також процес поглинання енергії лазерного випромінювання парами даного матеріалу.

Для того щоб уникнути окислення поверхні зразків під час пропалки та кристалізації, опромінення проводили в об'ємі, вакуумованому до тиску $1 \cdot 10^{-5}$ тор. Зразок розміщували в об'ємі вакуумної камери сконструйованої на базі установки ВУП-4. З метою оплавлення невеликої частини поверхні зразків було встановлено вольфрамову діафрагму з отвором $\varnothing 3$ мм, а для запобігання пошкодження елементів вакуумної камери використовували діафрагму з чорненого заліза.

Вакуумна камера, діафрагма, фокусувочна лінза та оптична головка лазера ГОР-100М закріплювались на станині оптичної лавки ОСК-2, довжиною 2 м. Зразки опромінювали одиночними імпульсами розфокусованого пучка лазера в інтервалі густини енергій від 5 до 30 Дж/см².

Зважаючи на гаусовський розподіл інтенсивності енергії в промені, застосування в експерименті діафрагми дозволяло обрізати краї розфокусованого

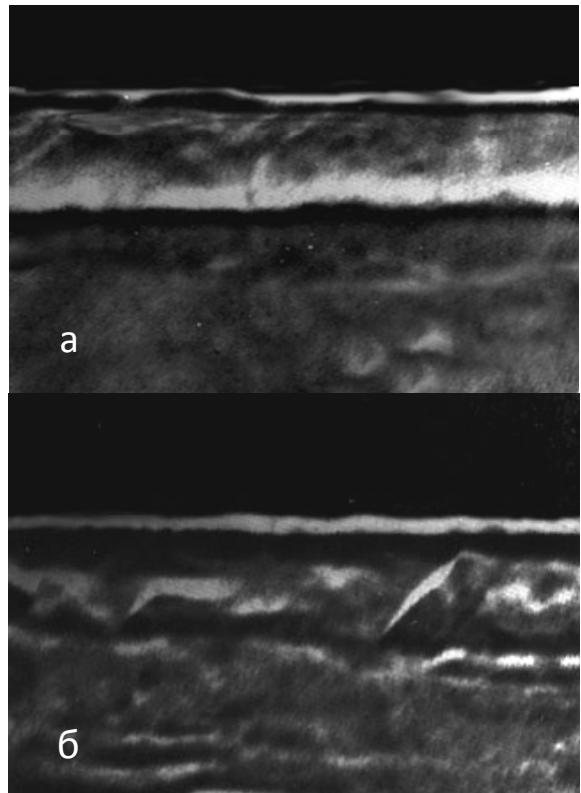


Рис. 2. Зображення поперечних сколів зразків, після лазерної пропалки пучком з густиною енергії $E=12,7$ Дж/см²: а.) CdTe; б.) Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te.

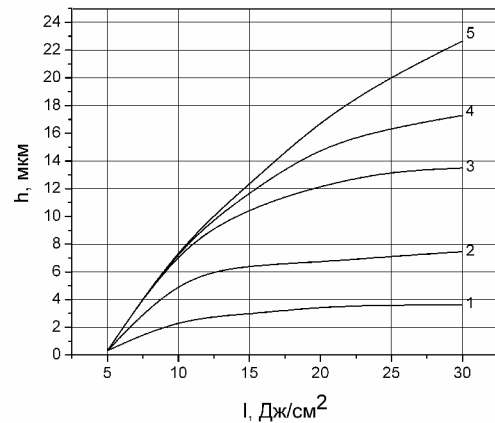


Рис. 3. Залежність товщини проплавленого шару CdTe від густини енергії лазерного випромінювання для різних значень температури кипіння розплаву.

лазерного променя, тому можна вважати, що розподіл густини енергії лазерного випромінювання по опроміненій площі зразка був рівномірним.

Для визначення густини енергії, яка припадає на одиницю площі, використовували прилад ИКТ-1М. Оптична система лазерної установки ГОР-100 М формує лазерний пучок за допомогою системи лінз. Змінюючи віддаль між лазером та мішенню, вдавалось керувати значенням густини енергії лазерного пучка, який падає на поверхню. В такий спосіб експериментально отримали залежність

густини енергії променя від відстані між мішенню та лазером з урахуванням втрат на скляному вікні вакуумної камери (рис. 1).

Вивчення структури і товщини проплавленого шару проводили шляхом дослідження поперечних сколів та поверхні зразків в растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У. Сканування електронним променем здійснювалось до поверхні шару та перпендикулярно площині сколу, прискорююча напруга $U = 15; 30 \text{ kV}$, струм електронного зонду $I_z = 10^{-10} \div 10^{-9} \text{ A}$.

II. Результати та обговорення

Морфологія поверхні і структура закристалізованих областей, які утворюються на поверхні монокристалів CdTe і $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ після лазерної проплавки, залежала від густини енергії опромінення і властивостей вихідного матеріалу.

Для стадії нагріву і охолодження були обрховані чисельним методом рівняння теплопровідності, з врахуванням поглинання світла на певній глибині зразка, зміни оптичних і термічних параметрів з температурою, та структури опроміненого шару. Оцінено приховану теплоту, поглинену або виділену під час фазових перетворень, а також було враховані процеси випаровування речовини з поверхні зразка. Для чисельного рішення даної крайової задачі теплопровідності було застосовано метод кінцевих різниць (метод сіток) [4]. Для знаходження координат фронтів фазових переходів в довільний момент часу (так званої задачі Стефана) було використано різницеву схему з дробовими кроками фронтів, що досить добре описує клас задач, які мають довільне число фронтів, які немонотонно рухаються та кусково-безперервні коефіцієнти теплопровідності, теплоємності і густини речовини. Випаровування речовини було враховано шляхом введення поправочних коефіцієнтів та функцій, які містять в собі питому теплоту пароутворення речовини, частину енергії, що поглинається продуктами випаровування та поправку на температуру кипіння розплавленого матеріалу. Величина цієї поправки зростає із зростанням потужності падаючого лазерного випромінювання через збільшення густини та внутрішньої енергії парів і, відповідно, збільшення газодинамічного тиску на розплавлену поверхню зразків.

Вважаємо, що лазерний пучок розповсюджується вздовж осі z , нормальній до поверхні зразка, причому склад мішені є однорідний в цій площині x та y , а просторові структурні зміни мають місце тільки в напрямі z . Припустимо, що поперечний переріз лазерного пучка набагато більший, ніж товщина зразка, який прогривається, таким чином, граничними ефектами можна нехтувати. Тоді рівняння теплопровідності буде мати вигляд:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a}{rC_p} I(z, t) + \frac{1}{rC_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (1)$$

де $I(z, t)$ – густина енергії лазерного випромінювання на глибині z в момент t ; T – температура; r – густина

матеріалу зразка; C_p – питома теплоємність; k – коефіцієнт теплопровідності; a – коефіцієнт поглинання випромінювання зразком. У гомогенному середовищі для густини енергії можна записати:

$$I(z, t) = I_0(t)(1 - R) \exp(-az), \quad (2)$$

де $I_0(t)$ – часова залежність енергії випромінювання лазера; R – відбивна здатність мішені.

Знаходження координат фронту між рідкою і твердою фазою в довільний момент часу здійснювалось із застосуванням виразу:

$$rLv_\phi = k_s \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_s - k_l \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_l, \quad (3)$$

де L – питома теплота плавлення матеріалу; v_ϕ – швидкість руху фронту фазового переходу; k_s, k_l – коефіцієнти теплопровідності відповідно для твердої і рідкої фази. Максимальне значення координати z фронту фазового переходу під час процесу нагрівання поверхневого шару напівпровідникового кристала лазерним випромінюванням, та наступного його охолодження за рахунок відведення тепла вглиб матеріалу, являє собою глибину проплаву.

Оскільки опромінення зразків проводилось у вакуумі, то очевидно, що процес плавлення поверхні матеріалу супроводжувався інтенсивним випаровуванням речовини. Отже розрахунок глибини проплаву, в такому випадку, потребує врахування ефектів, які супроводжують процес утворення парової фази. По-перше випаровування речовини відбувається з поглинанням деякої кількості тепла, що визначається питомою теплотою випаровування. По-друге цей процес є незворотнім, тобто кількість речовини, яка випарувалась з поверхні зразка назад вже не сконденсується. По-третє пари матеріалу поглинають енергію лазерного випромінювання і тим самим впливають на густину енергії, що потрапляє на поверхню зразка. І, нарешті, створюючи газодинамічний тиск на розплавлену поверхню зразків, продукти випаровування збільшують температуру кипіння розплавленого матеріалу.

Можна оцінити значення критичної енергії лазерного випромінювання, при якому досягається відчутне випаровування поверхневих шарів матеріалу за формулою [4]:

$$I_k = t_i \frac{\sqrt{p}}{2} \left(\frac{T_k k}{\sqrt{Dt_i}} \right), \quad (4)$$

де t_i – тривалість імпульсу; T_k – температура кипіння речовини; $D = k/rC_p$ – коефіцієнт температуропровідності.

Для опису процесу інтенсивного випаровування використовувався вираз:

$$I_k = Gr \sqrt{Dt_i}, \quad (5)$$

де G – питома теплота випаровування. В цьому випадку швидкість випаровування перевищує швидкість розповсюдження тепла, тобто речовина переважно випарується з поверхні зразка в той час, як товщина розплавленого шару стає мінімальною.

На рис. 3 зображено ряд теоретично розрахованих залежностей товщини проплавленого

Таблиця 1

Значення температури кипіння та енергії випаровування для графіків з рисунку 3

Номер графіка (рис. 3)	1	2	3	4	5
Температура кипіння, К	1500	2000	3500	5500	10000
Енергія початку випаровування (ф-ла 4), Дж/см ²	9,56	13,34	23,345	36,685	66,7
Енергія початку випаровування (рис. 3), Дж/см ²	9,61	12,45	22,38	33,76	60,12

шару зразка CdTe від густини енергії лазерного випромінювання при різних температурах кипіння (що залежать від тиску оточуючого середовища) розплаву, значення яких занесені в таблицю 1. З рисунку видно, що при порівняно невеликих значеннях густини енергії лазерного випромінювання, збільшення глибини проплаву із зростанням енергії відбувається швидше, ніж при більших значеннях. Це пов'язано з тим, що при опроміненні поверхні зразків пучком невеликої енергії, та її частина, яка витрачається на випаровування речовини, не перевищує енергію, що йде на нагрівання та плавлення поверхневого шару. При зростанні енергії лазерного пучка стає помітним процес випаровування, який обмежує збільшення товщини проплавленого шару. При підвищенні температури кипіння, що може бути пов'язане, наприклад, із зростанням тиску в камері, в якій проводиться обробка зразків, росте значення густини енергії випромінювання, при якому випаровування стає помітним. Крім того більшим температурам кипіння речовини відповідають більші глибини проплаву поверхневого шару при одних і тих самих значеннях густини енергії лазерного випромінювання.

Якщо підставити величини температур кипіння, при яких побудовано графіки на рис. 3 у формулу (4), то отримаємо значення критичних густин енергій випромінювання, при яких стає відчутним процес випаровування, що занесені в таблицю 1. З іншого боку, під час побудови графіків, зображених на рис. 3 було проаналізовано, при яких значеннях густини енергії випромінювання починається помітне випаровування. Критерієм для цього слугувало досягнення поверхнею зразків температури кипіння. Величини знайдених таким чином енергій також занесені в таблицю 1. Із порівняння даних, отриманих двома шляхами видно, що значення цих критичних енергій корелюють між собою.

Початок процесу інтенсивного випаровування, при якому швидкість випаровування перевищує швидкість розповсюдження тепла, був оцінений за допомогою формули (5). Для CdTe він становить 90 Дж/см². При перевищенні енергії випромінювання цієї критичної межі товщина проплавленого шару почне зменшуватись.

Для інтенсивного випромінювання квантів з енергією більшою, ніж ширина забороненої зони напівпровідника, що має місце в даній роботі,

приводить до різкого збільшення концентрації вільних носіїв заряду в кристалі. Оскільки процес відбувається у вузькій поверхневій області кристалу, залежність концентрації збуджених випромінюванням вільних носіїв заряду від часу та координати буде мати вигляд [6]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G(ln - \Delta E) - (n/t + g_0 n^3) + D_a \partial^2 n / \partial x^2, \quad (6)$$

де n – концентрація нерівноважних електронно-діркових пар, G – швидкість їх генерації в одиниці об'єму, τ – ефективний час життя пар, що визначається рекомбінацією на рівнях в забороненій зоні, γ_0 – коефіцієнт Оже-рекомбінації, D_a – коефіцієнт амбіполярної дифузії, $h\nu$ – енергія кванту падаючого випромінювання, ΔE – ширина забороненої зони.

З ростом концентрації збуджених вільних носіїв росте і коефіцієнт поглинання. Зв'язок між ними дається виразом:

$$a = gn l^2 e^3 / (4\pi \epsilon_0 m^2 n' C m), \quad (7)$$

де λ – довжина хвилі, e – заряд електрона, ϵ_0 – діелектрична постійна вакууму, m – ефективна маса носіїв, n' – коефіцієнт заломлення світла, C – швидкість світла, μ – рухливість носіїв, параметр g визначається механізмом розсіювання.

На рис. 4 зображено порівняння теоретичних і

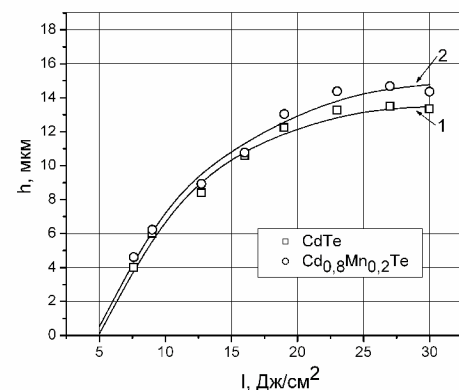


Рис. 4. Залежність товщини проплавленого шару монокристалів CdTe (1) та Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (2) від густини енергії лазерного випромінювання (неперервні лінії – теоретичні розрахунки; точки – експеримент).

експериментальних залежностей товщини проплавленого шару для зразків CdTe та Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te від густини енергії

лазерного випромінювання. Слід відмітити досить гарне узгодження теоретичних і експериментальних даних. При розрахунках прийнято, що температура поверхні, з якої випаровується речовина (температура кипіння) змінюється по лінійному закону: від 2500 К при 5 Дж/см² до 3500 К при 30 Дж/см². Збільшення температури кипіння пов'язане із зростанням внутрішньої енергії, а отже і тиску продуктів випаровування на розплавлену поверхню зразків. Температура плавлення Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te ненабагато більша за температуру плавлення CdTe, тому різницю в глибині проплаву цих двох матеріалів при одній і тій самій густині енергії можна пояснити різницею в коефіцієнтах поглинання на заданій довжині хвилі ($\lambda=0,694$ мкм). Коефіцієнт поглинання у власній області залежить від концентрації вільних носіїв, яка, в свою чергу, залежить від температури, ширини забороненої зони, концентрації домішки та ін.

Поверхня проплавлених шарів містила орієнтовані моноблоки, які мали огранку і чіткі міжблочні границі. Товщина області проплаву визначалася як відстань між паралельними площинами, які проходять по середині границь розділу проплавлених шар-вакуум і проплавлених шар-підкладка. При цьому треба відмітити, що в залежності від режиму опромінення перехідна область проплавлених шар-підкладка була або різкою (рис. 2, а) або плавною (рис. 2, б). Також спостерігались викривлення границі проплавлених шар-підкладка. Збільшення товщини перехідної області (рис. 2, б) можна пояснити різною швидкістю руху фронту кристалізації для Cd_{1-x}Mn_xTe з різним x. Повільне охолодження внаслідок різної теплопровідності твердих розчинів певного складу приводить до різних умов кристалізації на межі проплавлених шар-підкладка і в глибині епітаксійного шару. Нерівність гетерограниці пов'язана з інтерференцією відбитих від поверхні лазерних променів в певних областях матриці і утворення просторових ділянок з чергуванням більшої і меншої густини енергії. Біля границі шар-підкладка спостерігаються орієнтовані мікротріщини, утворенні в місцях накопичення дефектів

(дислокацій), де виникають великі напруження, викликані дією лазерного випромінювання.

Оскільки ширина забороненої зони Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te більша за CdTe, то швидкість генерації нерівноважних електронно-діркових пар буде інтенсивніша в CdTe і, відповідно, коефіцієнт поглинання CdTe на $\lambda=0,694$ мкм буде більшим. Тому в зразках CdTe основна енергія лазерного випромінювання поглинеться у тоншому, ніж в Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te поверхневому шарі, що призведе до швидшого досягнення поверхнею зразків CdTe критичних значень температури і більш інтенсивного випаровування, що зменшить глибину проплаву при одній і тій самій густині енергії.

Висновки

Проведено теоретичний розрахунок та експериментально визначено залежності глибини проплаву поверхневого шару зразків CdTe і Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te від густини енергії лазерного випромінювання на $\lambda=0,694$ мкм. Оцінені значення густин енергій опромінення, при яких процес випаровування речовини стає істотним і впливає на глибину проплавленого шару.

Отримано узгодження теоретичних розрахунків і експериментальних даних по залежності товщини проплавленого шару від густини енергії лазерного випромінювання, для кристалів CdTe і Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te.

Галочкін О.В. – аспірант;

Жихаревич В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Раренко Г.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Стребжев В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Захарук Я.Д. – старший науковий співробітник;

Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] И.Л. Шульпина, Н.К. Зеленина, О.А. Матвеев. *Воздействие импульсного лазерного излучения на реальную структуру монокристаллов CdTe* // ФТТ. т.40 №1. с. 68-72. (1998).
- [2] Ф.Ф. Водоватов, А.А. Чельный, В.П. Вейко, М.Н. Либенсон. *Лазеры в технологи.* Энергия, М. 215 с. (1975).
- [3] S. G. Dremlyuzhenko, Z. I. Zakharuk, A. I. Savchuk, P. M. Fochuk *Effect of treatment on the CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe and Cd_{1-x}Zn_xTe surface stoichiometry* // Phys. stat. sol. (b), **244**, No. 5, 1650–1654 (2007)
- [4] Н.М. Беляев, А.А. Рядно. *Математические методы теплопроводности.* Вища школа, К. 415 с. (1993).
- [5] Е.И. Верховский. *Лазерная технология в производстве интегральных микросхем.* Высшая школа, М. 56 с. (1990).
- [6] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов.* Наука, М. 207 с. (1982).

O.V. Galochkin, V.M. Zhykharevich, A.I. Rarenko, V.M. Strebezhev,
Ya.D. Zakharuk, S.G. Dremlyuzhenko

Powerful Monoimpulsive Laser Radiation Influence on Melting Depth of CdTe and Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te Crystals

The experimental information and theoretical calculations of melting depth of surface of CdTe and Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te plates as a result of powerful monoimpulse laser irradiation taking into account the processes of intensive evaporation are presented in this article. The values of energy density of laser radiation are determined, at which the process of evaporation of materials becomes substantial. It is shown, that for achieving the maximal depth of melting of superficial layer, it is necessary to conduct a laser irradiation in the inert atmosphere of the promoted pressure, which multiplies the boiling temperature of the molten material and diminishes intensity of evaporation.