

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОТЖИГЕ $Cd_xHg_{1-x}Te$

А. Валь, М. Кузьма, М. Поцяск, Е. М. Шерегий

Институт физики Высшей педагогической школы, 35—310, Жешув, Польша
(Получена 5.12.1991. Принята к печати 3.11.1992)

Расчитаны пространственно-временные распределения температуры, градиента температуры и концентрации ртути в эпитаксиальном слое $Cd_xHg_{1-x}Te$ под действием импульсов излучения лазера на 1.06 мкм. Распределение концентрации определялось с учетом дополнительных потоков за счет увеличения атомов ртути фононами при наличии градиента температуры (фононный ветер). Приведены распределения концентрации примеси при различной длительности импульсов. Показано, что наибольший эффект достигается при сравнительно длительных (≈ 250 мкс) импульсах лазерного излучения, а также при их многократном повторении.

Имеются противоречивые данные об изменении состава твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ под действием импульсного лазерного излучения. В работе [1] утверждается, что облучаемый приповерхностный слой обогащен ртутью. В большинстве других работ [2-4] предполагается обратное явление. Особо следует отметить работу [5], где динамика диффузии ртути при лазерной обработке связывается с изменением ширины запрещенной зоны.

В этой связи интерес представляет теоретическое моделирование процесса лазерного отжига материала короткими импульсами, при этом главное внимание следует обратить на диффузионные потоки собственных дефектов — межузельных атомов и вакансий ртути. Подобная проблема решалась для примесей меди и теллура в GaAs в работе [6], где впервые учтены дополнительные потоки в уравнении диффузии за счет огромных градиентов температуры и термоупругих напряжений.

Следуя [6], мы решили систему дифференциальных уравнений, первым из которых было стандартное уравнение теплопроводности с учетом мощности, выделяемой в кристалле при поглощении лазерного излучения: $q = W \exp(-\alpha x)$, где W — энергия лазерного излучения, выделяемая в единице объема кристалла, α — коэффициент поглощения излучения, x — расстояние от облучаемой поверхности в глубь кристалла (решалась одновременная задача, поскольку распределение энергии однородно по облучаемой поверхности).

Второе уравнение — уравнение диффузии¹

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \nabla \left[(D \nabla N) - \frac{1}{3} \frac{D}{k_B T} \left\langle \frac{\tau_f}{\tau_{if}} \right\rangle C_v \nabla T \right], \quad (1)$$

где $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, N — концентрация атомов ртути в кристалле (начальная концентрация $N_0 = 1 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, именно такого порядка концентрация собственных дефектов в кристаллах [13]). Последний член справа под оператором

¹ В аналогичном уравнении (6) в работе [6] имеется ошибка, в силу которой дополнительный член справа не попал под дифференцирование.

дифференцирования представляет собой поток атомов, обусловленный так называемым фононным ветром, т. е. при неоднородном нагреве в кристалле возникают потоки фононов, которые увлекают атомы примеси. Силу, действующую со стороны потока фононов на атом примеси, мы записали согласно [7] как

$$F_{pw} = -\frac{1}{3} \frac{1}{N} C_v \left\langle \frac{\tau_f}{\tau_{fi}} \right\rangle \nabla T,$$

где C_v — удельная теплоемкость, $\langle \tau_f / \tau_{fi} \rangle$ — усредненное отношение времен релаксации при рассеянии фононов на атомах кристалла (τ_f) и на атомах примеси (τ_{fi}). Полагаем, что эти времена незначительно отличаются друг от друга, если в качестве примеси выступает собственный дефект — межузельная ртуть (это согласуется с элементарной теорией упругости Рэллея для сечения рассеяния фононов на точечной массе в кристалле как сплошной среде [8]).² Это тем более справедливо, если точками приложения сил фононного ветра являются атомы ртути в узлах решетки. В последнем случае фононный ветер срывает атомы ртути с узлов и образует вакансии ртути, что способствует интенсификации вакансионного механизма химической диффузии [9]. Поэтому в дальнейшем вместо диффузии примеси будем говорить о диффузии ртути. При этом необходимо заметить, что диффузию межузельных атомов ртути нужно рассматривать с учетом потока вакансий, который возникает под действием нагрета лазерным излучением. В [9] показано, что взаимодействие этих двух типов дефектов в HgTe приводит к химической диффузии ртути, т. е. имеет место массоперенос ртути, и дана формула для приведенного коэффициента диффузии ртути. Позднее в работе [10] такой механизм диффузии был использован для объяснения образовавшихся неоднородных слоев в $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0.2$) и проведены параметры, характеризующие процесс диффузии: $D_0 = 0.6$ см²/с, $E_a = 0.96$ эВ.

Система дифференциальных уравнений теплопроводности и диффузии решалась методом сеток [11] с использованием схемы счета — исключений Гаусса — для конкретного случая эпитаксиальной пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.2$) толщиной $d = 30$ мкм на подложке CdTe толщиной 1 мм. Для уравнения теплопроводности использованы такие граничные и начальные условия: 1) со стороны поверхности эпитаксиального слоя отсутствует теплообмен с воздухом (например, из-за наличия просветляющего покрытия), а в подложке происходит линейный спад температуры; 2) начальная температура соответствует комнатной. Для уравнения (1) граничные и начальные условия следующие: 1) начальная концентрация ртути распределена равномерно и равна N_0 ; 2) учтено испарение ртути с просветленной поверхности слоя в форме обратной диффузии [12], что соответствует следующему соотношению между концентрациями в приповерхностном слое кристалла N^1 и в воздухе N^0 : $N^0 = N^1 \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$, где $\operatorname{erf}(y)$ — функция ошибок, t — время; 3) на поверхности, разделяющей пленку x подложку, $N^{31} = N^{30} \operatorname{erfc}(h/2\sqrt{Dt})$, где $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y)$, N^{31} — концентрация в первом слое подложки, N^{30} — концентрация в последнем слое пленки (имеются в виду слои толщиной $h = d/30$ в методе сеток), что соответствует уходу ртути в подложку.

При расчете были приняты следующие значения входящих в уравнения величин: параметры диффузии взяты из [10] (см. выше); температуропроводность

² Что касается роли термоупругих напряжений, пропорциональных разности элементарных объемов атомов примеси и основного вещества [6], заметим, что в нашем кристалле число атомов в элементарной ячейке сравнительно большое. Изменение этого числа даже на один межузельный атом не приводит к значительной разности элементарных объемов атомов решетки и межузельного атома. Поэтому этими силами можно пренебречь.

$a = \lambda / C_p \rho = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, теплопроводность $\lambda = 5 \text{ В/мК}$, теплоемкость $C_p = 80 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$, плотность $\rho = 7.63 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ [13].

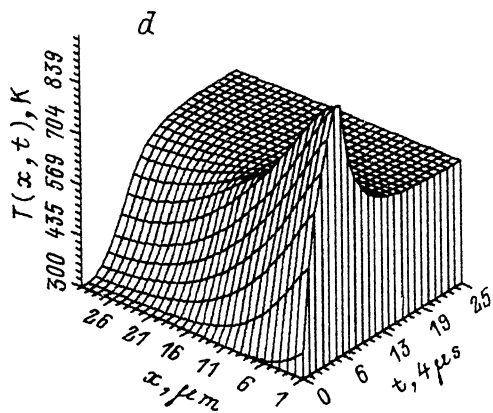
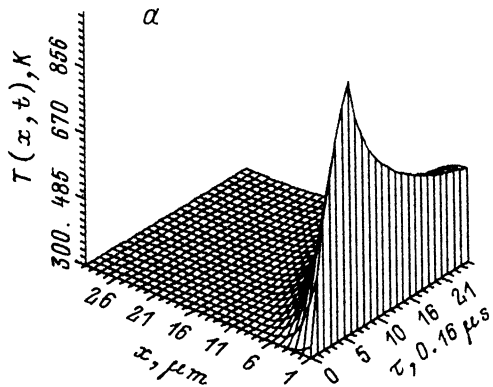
Предполагалось, что воздействие осуществляется излучением лазера на алюмо-иттриевом гранате с ниодимом YAG:Nd^{3+} ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$). Для этой длины волны использовано значение коэффициента поглощения в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ $\alpha = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$. Мощность лазерного излучения W выбиралась таким образом, чтобы нагрев приповерхностного слоя не превышал температуры плавления ($T_m = 1050 \text{ К}$).

На рис. 1 и 2 показаны результаты расчета для трех длительностей импульса лазера t_i : 1, 25, 250 мкс. Влияние этого параметра хорошо видно на рис. 1, где показано распределение температуры $T(x, t)$, градиента температуры $\nabla T(x, t)$ и концентрации ртути для $t_{i1} = 1 \text{ мкс}$ и $t_{i2} = 25 \text{ мкс}$. Если в первом случае резкий градиент $\nabla T(x, t)$ распространяется на глубину пленки $x \approx 5 \text{ мкм}$, то для t_{i2} значительный градиент температуры имеет место на протяжении не менее половины ее толщины ($\approx 15 \text{ мкм}$). Интересно, что в первом случае распределение концентрации $N(x, t)$ практически не изменяется, в то время как при более длительном импульсе появляется резкая сегрегация ртути: с глубины $\leq 1 \text{ мкм}$ она испаряется, зато уже при $x \approx 1 \text{ мкм}$ концентрация достигает максимума и примерно в 10 раз превышает первоначальную концентрацию. Степень сегрегации возрастает с увеличением длительности импульса до $t_{i3} = 250 \text{ мкс}$ и при ее дальнейшем увеличении максималная $N(x, t)$ практически не возрастает. Этот максимум концентрации, безусловно, связан с фононным ветром. Это следует из расчетов, результаты которых приведены на рис. 2, *c, d*. Видно, что исключение потока примесей, обусловленного этим механизмом, из уравнения (1) приводит к полному исчезновению максимума $N(x, t)$ (рис. 2, *d*). На рис. 2, *e, f* показано распределение ртути после двукратного и трехкратного облучения лазерными импульсами длительностью $t_{i3} = 250 \text{ мкс}$. Видно, что сегрегационный максимум возрастает при этом соответственно почти в 3—4 раза. Таким образом, краткий лазерный импульс порядка 1 мкс приводит к очень большим градиентам температуры, но только в приповерхностном слое, и поток примеси, вызванный этим градиентом, слишком мал по мощности, поскольку формируется в малом объеме. С увеличением длительности импульса лазерного излучения эффективность фононного ветра возрастает и появляется резкая сегрегация ртути. С нашей точки зрения это наиболее интересный результат расчетов: включение механизма фононного ветра в уравнение диффузии приводит к тому, что наблюдается подход атомов ртути к облучаемой поверхности. Этот, с первого взгляда, парадоксальный результат подтверждается, однако, экспериментальными данными [1⁴], хотя расчетная величина концентрации максимума в принятой теоретической модели на 6 порядков превышает величину, полученную нами.

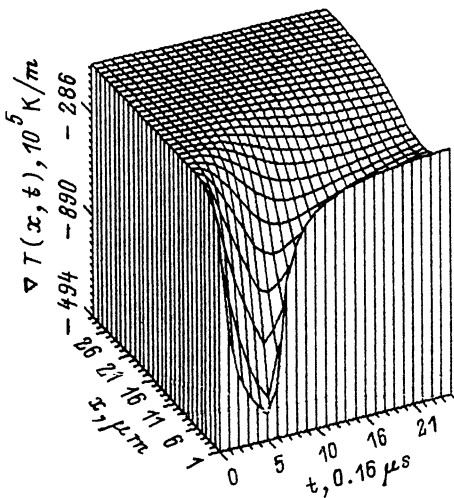
Расчеты показали, что многократными импульсами можно достичь почти такого же многократного увеличения сегрегации примеси без дополнительного увеличения мощности излучения.

Как следует из проведенных расчетов, распределение концентрации ртути быстро стабилизируется после окончания импульса, что соответствует исчезновению значительного градиента температуры и прекращению фононного ветра. Наши вычисления подтвердили предыдущий вывод о слабой роли самодиффузии [т. е. диффузии, обусловленной только первым членом справа в уравнении (1)] в нестационарных процессах при лазерном отжиге [1⁴].

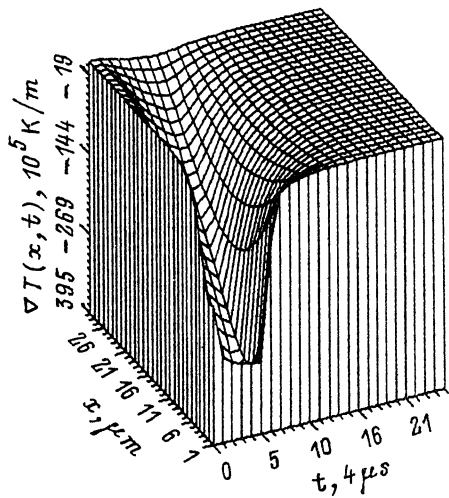
Рис. 1. Распределение температуры $T(x, t)$ (*a, d*), градиента температуры $\nabla T(x, t)$ (*b, e*) и концентрации ртути $N(x, t)$ (*c, f*) после действия импульса излучения. Параметры импульса: (*a—c*) — $t_{i1} = 1 \text{ мкс}$, $W = 9.82 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$; (*d—f*) — $t_{i2} = 25 \text{ мкс}$, $W = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$. *c, f* — начальная концентрация $N_0 = 1 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.



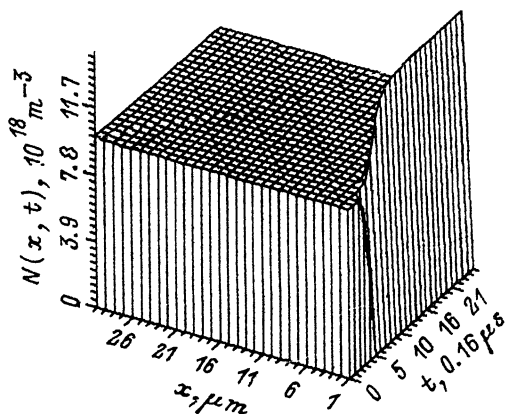
b



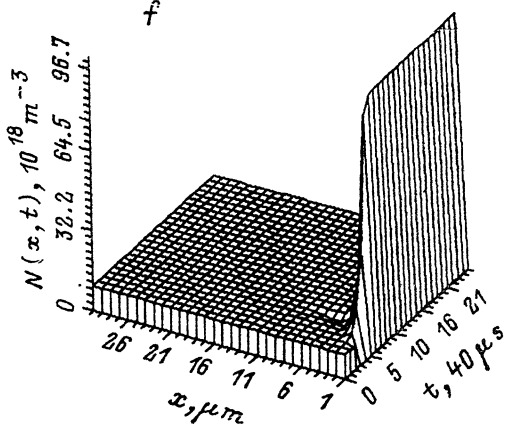
e



c



f



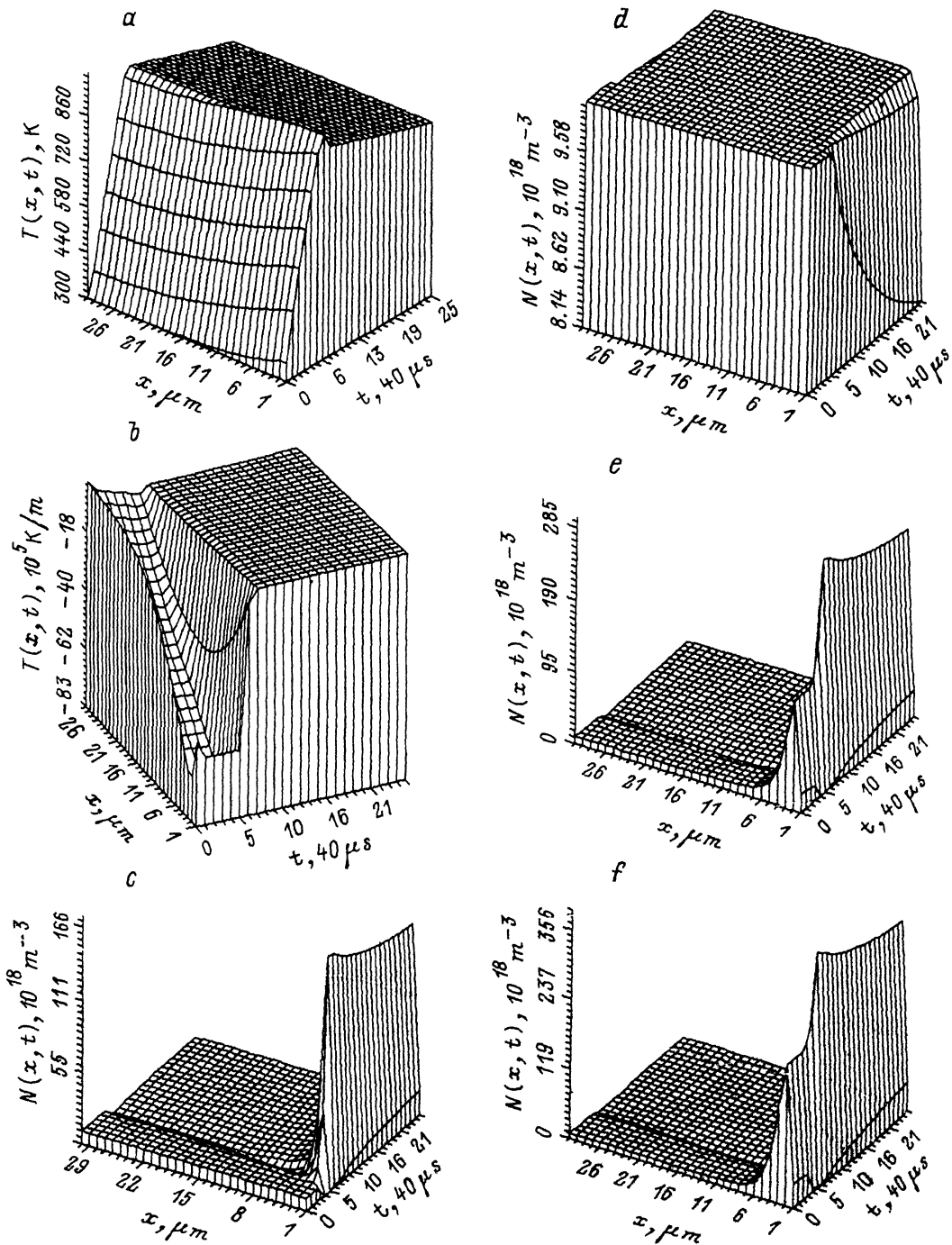


Рис. 2. Распределение температуры $T(x, t)$ (a), градиента температуры $\nabla T(x, t)$ (b) и концентрации $N(x, t)$ (c–f) после действия импульсов излучения. Параметры импульса: $t_{13} = 250$ мкс, $W = 3.08 \cdot 10^{13}$ Вт/м³. Число импульсов: a–d–1, e–2, f–3. d – расчет без учета фононного ветра.

- [1] Г. Г. Громов, С. В. Серегин, С. В. Жук, В. Б. Уфимцев. Физ. и хим. обраб. материалов, вып. 4, 19 (1990).
- [2] Н. Н. Васюк, А. А. Дружинин, Г. А. Ильчук, Р. В. Лыцев, С. П. Палишин. УФЖ, 28, 1218 (1983).
- [3] A. Baidullaeva, B. K. Duletmuratov, V. A. Gnatyuk, P. E. Mozol. Phys. St. Sol. (a), 122, 243 (1990).
- [4] E. M. Sheregii, J. O. Ugrin, I. S. Virt, C. Abeynayake, M. Kuźma. In: Proc. Laser Technology III, 1391, 199. Szczecin (1990).
- [5] И. С. Вирт, А. В. Любченко, И. Е. Мозоль, В. А. Гнатюк. ФТП, 23, 1386 (1989).
- [6] В. П. Воронков, Г. А. Гурченко. ФТП, 24, 1831 (1990).
- [7] В. И. Фикс. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М. (1969).
- [8] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела, 472. М. (1974).
- [9] Ф. А. Заитов, А. В. Горшков, Г. М. Шалыпина. ФТТ, 20, 1601 (1978).
- [10] U. I. Ivanov-Omskii, N. N. Berchenko, A. I. Elizarov. Phys. St. Sol. (a), 103, 11 (1987).
- [11] Н. Г. Кондрашов, Н. В. Павлюкевич. В кн.: Методы определения теплопроводности (под ред. А. В. Лыкова), 208. Минск (1967).
- [12] Г. Б. Абдулаев, Т. Д. Джафаров. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах, 230. М. (1969).
- [13] J. Piotrowski, A. Rogalski. Półprzewodnikowe detektory podczerwieni, 402. Warszawa (1978).
- [14] M. Kuźma, E. Sheregii, I. Virt, C. Abeynayake. Acta Phys. Polon. A, 80, 475 (1991).

Редактор Л. В. Шаронова
