

УДК 621.315.592

© 1991

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО БИНАРНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА В ПРОЦЕССЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

С. Ю. Карнов, Ю. В. Ковальчук, В. Е. Мячин, Ю. В. Погорельский,  
М. Ю. Силова, И. А. Соколов, М. И. Этинберг

Экспериментально исследованы условия образования метастабильной жидкой фазы фосфида индия при плавлении его наносекундными лазерными импульсами. Обнаружено значительное расширение температурного интервала существования метастабильной жидкой фазы в том случае, когда начальным состоянием является не кристаллический, а аморфный материал.

Часто наблюдаемыми эффектами, сопровождающими фазовые переходы первого рода, являются перегрев (или переохлаждение) исходной фазы относительно температуры перехода и образование промежуточных метастабильных фаз. Исключение составляет процесс плавления твердого тела, для которого эти эффекты нетипичны [1]. Причина этого состоит в том, что характерные для процесса плавления времена (образования зародышей жидкой фазы на открытой поверхности и структурной релаксации жидкости) малы; поэтому для наблюдения неравновесных эффектов требуется существенное уменьшение временного масштаба эксперимента.

В последнее время благодаря развитию лазерных методов стало возможным экспериментальное исследование фазовых превращений на временах  $\sim 10^{-13} \div 10^{-8}$  с. В этих экспериментах наблюдался заметный ( $\sim 100 \div 1000$  К при разных длительностях лазерного импульса) перегрев кристаллических материалов перед плавлением [2, 3]. Кроме того, оказалось, что при плавлении на временах  $\sim 10^{-8}$  с бинарных кристаллических полупроводников группы  $A^3B^5$  (фосфида индия и антимонида галлия) в зависимости от условий облучения могут образовываться два разных состояния жидкой фазы, одно из которых является метастабильным [4, 5]. Интервал плотностей энергии лазерного импульса, в котором образуется метастабильный расплав, ограничивается снизу порогом плавления кристалла  $E_n$ , сверху — плотностью энергии  $E_c$ , выше которой плавление происходит с образованием стабильной жидкой фазы. Экспериментально это удается наблюдать благодаря сильному различию оптических свойств монокристалла, стабильного и метастабильного расплавов в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [6].

В данной работе предпринято исследование влияния начального состояния материала на динамику образования метастабильной жидкой фазы.

На рис. 1 показан возможный ход температурных зависимостей химического потенциала кристаллической  $s$ , жидкой  $l$ , аморфной  $a$  и метастабильной жидкой  $l^*$  фаз бинарного полупроводника (рисунок носит иллюстративный характер, поскольку построение точных графиков невозможно из-за отсутствия данных о термодинамических характеристиках

изображенных фаз).<sup>1</sup> Температура  $T_{cl}$  соответствует равновесному переходу кристалл—жидкость. Из рис. 1, в частности, видно, что плавление с образованием метастабильной жидкой фазы возможно, только если кристалл предварительно перегрет выше температуры  $T_{cl}^* > T_{cl}$ . Эксперимент показывает [4-6], что интервал, в котором наблюдается метастабильный расплав, невелик и выше некоторой температуры  $T_c$  происходит плавление с образованием стабильной жидкой фазы.

Согласно предположению работы [6], метастабильный<sup>\*</sup> расплав отличается сильной корреляцией во взаимном расположении ионов III и V групп (плавление полупроводников  $A^3B^5$  сопровождается полной ионизацией валентных электронов, в результате чего связь в жидкой фазе становится металлической). У стабильного расплава такая корреляция отсутствует.

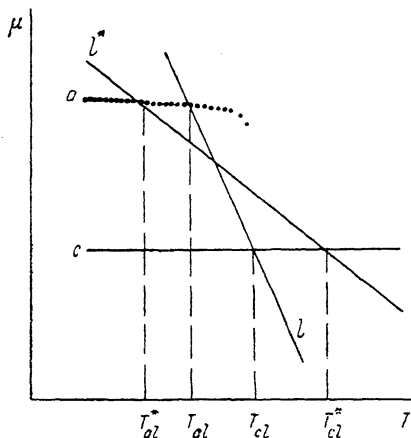


Рис. 1.

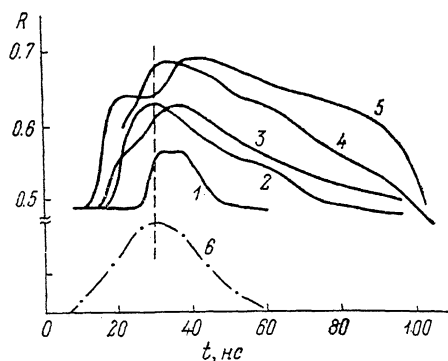


Рис. 2.

Наличие дополнительного ближнего порядка у метастабильной жидкой фазы отражено на рис. 1 меньшим по сравнению со стабильной жидкостью наклоном температурной зависимости химического потенциала. Это означает, что в области глубоких переохлаждений (относительно равновесной температуры перехода  $T_{cl}$ ) химический потенциал метастабильной жидкой фазы должен стать меньше химического потенциала стабильной.

Рассмотрим теперь аморфное состояние полупроводника. На рис. 1 показана ситуация, при которой температура  $T_{al}^*$ , соответствующая равенству химических потенциалов аморфной и метастабильной жидкой фаз, лежит ниже температуры  $T_{al}$ , при которой сравниваются химические потенциалы аморфного вещества и стабильной жидкости. Это означает, что плавление аморфного полупроводника под действием наносекундных импульсов произойдет при температуре  $T_{al}^*$  и будет сопровождаться образованием метастабильного расплава (на временах  $\sim 10^{-8}$  с твердофазная кристаллизация аморфного вещества не происходит, пока не становится возможным его плавление [10]). Интервал существования метастабильной жидкой фазы в этом случае по-прежнему сверху будет ограничиваться температурой  $T_c$ .

Таким образом, при выборе в качестве начального состояния аморфного, а не кристаллического полупроводника можно ожидать на временах  $\sim 10^{-8}$  с расширения температурного интервала существования мета-

<sup>1</sup> Для большинства материалов переход из аморфного состояния в жидкое не является фазовым переходом, и линия *a* на рис. 1 в этом случае непрерывно переходит в линию *l*. Особую группу составляют Si, Ge и соединения  $A^3B^5$ , для которых переход аморфная фаза—жидкость происходит при вполне определенной температуре [7, 8] и сопровождается образованием зародышей жидкой фазы [9]. Это согласуется с кардинальным различием структуры жидкой и твердой фаз (скрытая теплота плавления кристалла на порядок превышает разницу энтальпии аморфной и кристаллической фаз).

стабильной жидкой фазы. Этот вывод допускает прямую экспериментальную проверку.

В качестве образцов нами использовались пластины монокристаллического InP (100). Формирование аморфного материала осуществлялось путем имплантации в часть образцов ионов  $Zn^+$  с энергией 100 кэВ и дозой  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Толщина аморфизированного слоя при этом составляла  $\sim 80$  нм [11].

Лазерное воздействие осуществлялось импульсами второй гармоники YAG : Nd<sup>3+</sup> лазера, работающего в режиме модулированной добротности (TEM<sub>00</sub>-мода,  $\lambda_n = 532$  нм,  $\tau_n = 25$  нс на полувысоте). В экспериментах регистрировалась динамика изменения коэффициента отражения света, зондирующего поверхность полупроводника в процессе облучения ( $\lambda = 633$  нм, s-поляризация, угол падения на образец  $\theta = 24.5^\circ$ ). Временное разрешение регистрирующей системы не более 2 нс. При использованном соотношении диаметров воздействующего и зондирующего пучков ( $\sim 20 : 1$ ) погрешность определения плотности энергии в точке зондирования составляла  $\sim 3\%$ ; погрешность измерения коэффициента отражения в отдельном выстреле  $\sim 2\%$ .

Коэффициент отражения зондирующего света от поверхности кристалла и ионно-имплантированного InP измерялся непосредственно перед экспериментом. Коэффициент отражения от стабильного и метастабильного расплава измерялся в процессе плавления кристалла аналогично тому, как это сделано в работе [6]. Результаты измерений: кристаллический материал  $R_c = 0.335$ , аморфизированный слой  $R_a = 0.490$ , стабильная жидкая фаза  $R_j = 0.485$ , метастабильная жидкая фаза  $R_i^* = 0.690$  (видно, что коэффициенты отражения от имплантированного слоя InP и от стабильной жидкой фазы в пределах точности измерений совпадают).

В экспериментах регистрировались временные зависимости коэффициента отражения зондирующего света  $R(t)$  при различных плотностях энергии воздействующего импульса  $E$ . Типичные кривые, полученные на аморфном InP при  $E_n < E < 260$  мДж/см<sup>2</sup> ( $E_n = 25$  мДж/см<sup>2</sup> — порог плавления аморфного материала; 1 — 38, 2 — 62, 3 — 113, 4 — 154, 5 — 210 мДж/см<sup>2</sup>, 6 — лазерный импульс), показаны на рис. 2. Как видно, в целом кривые  $R(t)$  имеют колоколообразный вид с сильно затянутым задним фронтом. Амплитуда коэффициента отражения при  $E_n < E < 130$  мДж/см<sup>2</sup> заметно превышает уровень  $R_j = 0.48$ , характерный для стабильного расплава, а при  $100$  мДж/см<sup>2</sup>  $< E < 260$  мДж/см<sup>2</sup> выходит на уровень  $R_i^*$ , соответствующий метастабильной жидкой фазе. Это означает, что плавление аморфного InP в данном интервале плотностей энергии сопровождается образованием метастабильного расплава. Промежуточные значения коэффициента отражения при  $E_n < E < 130$  мДж/см<sup>2</sup>, как и в случае кристаллического материала, связаны с частичным плавлением приповерхностного слоя.

Совершенно иное поведение коэффициента отражения наблюдается на имплантированных слоях InP при  $340$  мДж/см<sup>2</sup>  $< E < 400$  мДж/см<sup>2</sup>. В этом случае в процессе лазерного воздействия не регистрируются какие-либо изменения отражения зондирующего света (возникающие модуляции коэффициента отражения находятся на уровне шумов). В то же время изменения коэффициента отражения в точке зондирования, проведенные после окончания действия лазерного импульса, дают значение  $R_c = 0.33$ , соответствующее кристаллическому материалу. Такое поведение обусловлено образованием в процессе плавления аморфного InP стабильного расплава (как уж отмечалось, коэффициенты отражения стабильного расплава и слоя имплантированного материала практически совпадают) и последующей эпитаксиальной кристаллизации полупроводника из жидкой фазы.

При плотностях энергии  $E > E_p$  ( $E_p = 400$  мДж/см<sup>2</sup> — порог разрушения поверхности аморфного InP) воздействие лазерного импульса сопровождается резким падением коэффициента отражения зондирующего

света. При этом на поверхности полупроводника вследствие интенсивного испарения материала образуется кратер.

С целью сравнения энергетических интервалов существования фаз,<sup>2</sup> возникающих в процессе облучения аморфного и кристаллического полупроводников, были построены зависимости максимального (для каждой кривой  $R(t)$ ) значения коэффициента отражения  $R_m$  от плотности энергии

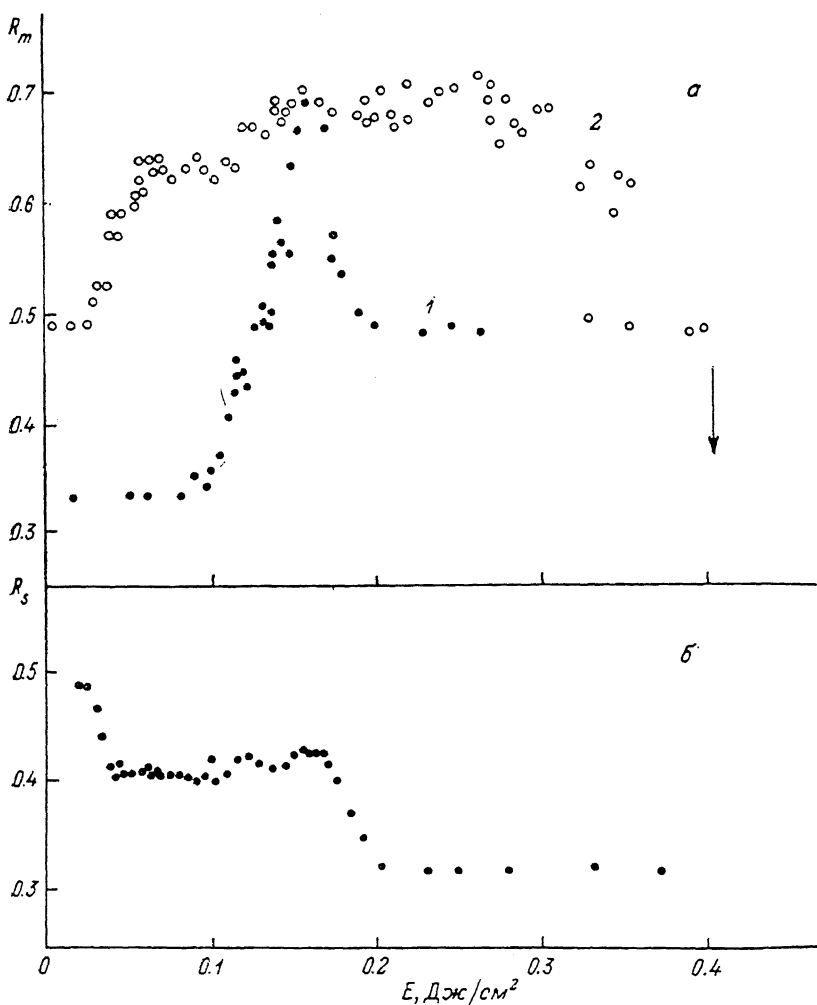


Рис. 3.

лазерного импульса  $E$ . На рис. 3, а показаны зависимости  $R_m(E)$ , полученные на кристаллическом (1) и аморфном (2) фосфиде индия. Видно, что при облучении кристалла метастабильная жидкая фаза возникает в интервале плотностей энергии  $E=110 \div 185$  мДж/см<sup>2</sup>. В то же время при плавлении аморфного полупроводника метастабильный расплав образуется в гораздо более широком энергетическом интервале  $E=25 \div 340$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 3, б).

Таким образом, изменение начального состояния бинарного полупроводника (от кристаллического к аморфному) позволяет «стабилизировать» образующуюся на временах  $\sim 10^{-8}$  с метастабильную жидкую фазу. По-

<sup>2</sup> Мы сравниваем энергетические интервалы существования метастабильной фазы на кристалле и аморфном слое, а не абсолютные значения плотностей энергии, так как кристаллический и аморфный материалы имеют разные значения коэффициента поглощения и теплопроводности, что проявляется, например, в значительной разнице порогов плавления.

сколькx свойства (в частности, дефектность) материала, кристаллизующегося из стабильного и метастабильного расплава, различны [6], эффект стабилизации может оказать существенное влияние на характеристики отожженных лазером имплантированных слоев. Отметим также, что наблюдаемый эффект должен проявляться не только на аморфных полупроводниках, но и в любой другой системе, обладающей избыточной по отношению к кристаллическому состоянию свободной энергией. Примером такой системы может быть вюрцитная фаза ряда полупроводников  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ .

#### Список литературы

- [1] Уббелoде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1975. 389 с.
- [2] Hermes P., Danielzik B., Fabricius N., von der Linde D., Kuhl J., Heppner J., Strizker B., Pospieszczuk A. // Appl. Phys. A. 1986. V. 39. N 1. P. 9—11.
- [3] Williamson S., Mouron G., Li J. C. M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 26. P. 2364—2367.
- [4] Васильев А. Н., Карпов С. Ю., Ковальчук Ю. В., Мячин В. Е., Погорельский Ю. В., Соколов И. А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 18. С. 1115—1119.
- [5] Аверьянова М. Ю., Алферов Ж. И., Карпов С. Ю., Ковальчук Ю. В., Мячин В. Е., Погорельский Ю. В., Соколов И. А., Фокин Г. А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 2. С. 83—85.
- [6] Васильев А. Н., Карпов С. Ю., Ковальчук Ю. В., Мячин В. Е., Погорельский Ю. В., Силова М. Ю., Соколов И. А., Фокин Г. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 96. № 4 (10). С. 1459—1472.
- [7] Peercy P. S., Thompson M. O., Tsao J. Y. / MRS Symp. Proc. 1987. V. 74. P. 15—30.
- [8] Thompson M. O., Peercy P. S., Tsao J. Y., Aziz M. J. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. N 10. P. 558—560.
- [9] Ивлев Г. Д. // ФТП. 1985. Т. 19. № 12. С. 2188—2190.
- [10] Olson G. L., Roth J. A., Nygren E., Pogany A. P., Williams J. S. // MRS Symp. Proc. 1987. V. 74. P. 109—116.
- [11] Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М., 1983. 359 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
18 июня 1990 г.