

УДК 539.3:536.42:621.373

©1995

ОБ ЭНЕРГЕТИКЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ И РЕЖИМАХ ДВИЖЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

С.В. Винценц

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
141120, Фрязино, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 17 ноября 1994 г.)

Из исследований фотодеформаций поверхности субмикронных пленок VO_2 оценена скрытая теплота фазового перехода полупроводник-металл, поглощаемая в «объеме» вещества $10^2\text{--}10^3 \mu\text{m}^3$ при локальном импульсном облучении. Обнаружены два режима движения границы раздела фаз к поверхности на стадии охлаждения вещества, которые определяются процессами высвобождения скрытой теплоты, теплоотводом в подложку и переохлаждением границы раздела.

Одной из основных характеристик фазовых переходов (ФП) первого рода является скрытая теплота L , а процессы ее поглощения и высвобождения при импульсном лазерном воздействии могут определять закон движения границы раздела «горячей» и «холодной» фаз (ГРФ) в поверхностной фазе образца, что важно, например, для задач об импульсном отжиге полупроводников [1,2]. В настоящей работе на примере ФП полупроводник-металл рассмотрена возможность экспериментального изучения таких процессов и развития безконтактной локальной диагностики структурных ФП по деформационному отклику образцов — фотодеформациям поверхности.

Возможность фотодеформационного изучения движения ГРФ и соответственно процессов поглощения и высвобождения L вытекает из того факта, что надпороговая деформация наряду с термоупругим вкладом, обусловленным расширением всего нагретого объема образца и приводящим обычно к вспучиванию поверхности, содержит вклад вследствие изменения плотности вещества γ_c при ФП от части образца, перешедшей в «горячую» фазу [3-5]. Это позволило ранее в пленках VO_2 экспериментально наблюдать сжатие вещества при фотоиндуцированном ФП и образование на поверхности лунки, а также выполнить оценки для γ_c [3] и связать знак γ_c с ориентацией поверхности [5] оценить максимальный размер r_{sm} «горячей» фазы [4], средние объемные скорости v_v движения ГРФ через всю толщину пленки d [3,4] и по поверхности образцов v_s [4]. В данной работе сообщается о возможности оценки L и изучения режимов движения ГРФ.

Как и в работах [3,5], измерялась кинетика угла наклона $\varphi(t)$ нагретой локальным импульсным облучением и деформированной поверхности пленок VO_2 толщиной $\approx 0.3 \mu\text{m}$ на сапфировой подложке с переменной внешней температурой образцов $290 \leq T_0 \leq 340 \text{ K}$ и изменяющейся энергией греющих импульсов E , следующих с частотой повторения 4 kHz . Подробнее методика детектирования обратимых импульсных фотодеформаций в режиме накопления на интеграторе и условия облучения VO_2 описаны в [3,4].

2. Результаты исследования и их обсуждение

Энергетические измерения фотодеформаций показали наличие двух особых точек (E_0 и E_d), связанных соответственно с порогом лазерного инициирования ФП $E_0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ J}$ и достижением ГРФ полупроводник-металл сапфировой подложки $E_d \approx 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ J}$ [3,4]. При $E \leq E_0$ поглощенная часть энергии импульса расходуется на нагрев полупроводниковой фазы, а при $E \geq E_0$ — как на нагрев полупроводниковой фазы до температуры $T_c \approx 340 \text{ K}$, так и на переход части пленки в «горячую» (металлическую) фазу за счет поглощения скрытой теплоты ФП, т.е.

$$(I - R)E \approx C_p m(T_c - T_0) + m_1 L, \quad (1)$$

где $R \approx 0.2$ — коэффициент отражения греющего света, $C_p \approx 1.4 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ — теплоемкость [6,7], m — масса нагретой части пленки, $T_0 = 290 \text{ K}$ — внешняя температура, m_1 — масса «горячей» фазы, L — скрытая теплота ФП. Если при $E \geq E_0$ избыточная надпороговая энергия $E - E_0$ расходуется в основном на увеличение массы «горячей» фазы Δm_1 (см. далее), тогда поглощенная часть энергии $(I - R)(E_d - E_0)$ приблизительно равна количеству скрытой теплоты $L m_1$, где масса m_1 для энергии E_d может быть грубо оценена как $m_1 \approx \rho \omega^2 d$ (здесь $2\omega \approx 40 \mu\text{m}$ — размер зоны облучения) [3]. Отсюда скрытая теплота ФП $L \approx (I - R)(E_d - E_0)/(\rho \omega^2 d) = 59 \text{ J/g}$. Более точная оценка m_1 , согласно «треугольной» модели образования «горячей» фазы при локальном облучении VO_2 [4], дает $m_1 \approx \frac{1}{3} \rho \pi r_{sm}^2 d$ и соответственно $L \approx 30 \text{ J/g}$.

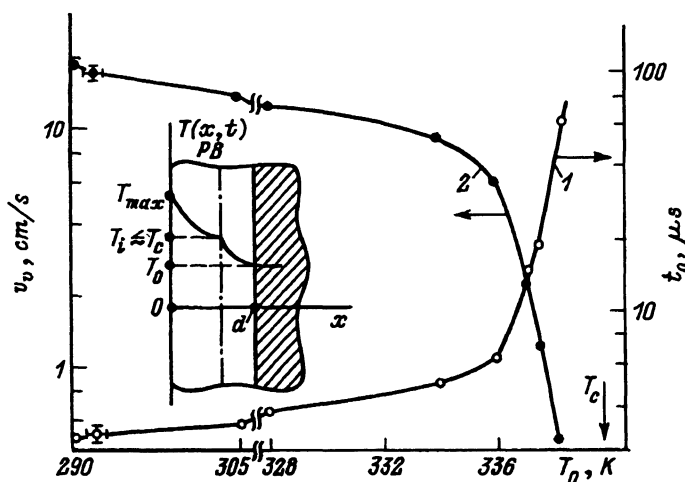
Полученная величина L несколько завышена, поскольку мы пренебрегли потерями на дополнительный (при $E \geq E_0$) нагрев полупроводниковой фазы и игнорировали реальный отток тепла в подложку на стадии нагрева. Однако указанные факторы в использованных экспериментальных условиях должны слабо влиять на оценку L , поскольку при $E \geq E_0$ в соответствии с ожиданием наблюдался резкий рост m_1 [3,4], а длина диффузии тепла за время длительности импульсов ($\tau \approx 300 \text{ ns}$) не превышала d . Этот вывод подтверждается также качественным согласием полученной величины L со справочными данными $40\text{--}60 \text{ J/g}$ для объемного VO_2 [6,7].

Таким образом, анализ энергетических измерений импульсных фотодеформаций поверхности позволяет исследовать процессы быстрого поглощения скрытой теплоты ФП и оценивать в адиабатическом приближении величину L для субмикронных слоев.

Вторым важным аспектом изучения ФП в твердых телах с помощью импульсного облучения является возможность исследования макроскопической кинетики ФП (закона движения ГРФ) в реальном масштабе времени [1,2]. Напомним, что в работах с газо-микрофонным исследованием фотоакустического эффекта источником сигнала от ФП были аномалии теплоемкости и теплопроводности VO_2 [8,9] и других веществ [10-13] вблизи температуры T_c . Это обстоятельство, а также инерционность отклика [14] затрудняли получение прямых данных о процессах быстрого поглощения и высвобождения L (изучались температуры T_c [8-13], а в работе [14] наблюдалась медленная миллисекундная кинетика фотоакустического эффекта). Исследования кинетики фотодеформаций поверхности позволяют в основном обходить эти трудности и получать сведения о скоростях движения ГРФ [3,4].

Рассмотрен наиболее интересный случай движения ГРФ через всю толщину пленок d по направлению к поверхности на стадии охлаждения, что соответствует уменьшению во времени массы металлической фазы и высвобождению [3]. Методика оценки v_v из времени жизни лунки на поверхности t_0 описана в [4].

Из рисунка видно, что в температурном диапазоне $334 \text{ K} \leq T_0 \leq T_c$ скорость v_v быстро уменьшается при приближении T_0 к T_c (t_0 растет [3,4]), а в диапазоне температур $290 \leq T_0 \leq 334 \text{ K}$ скорость изменяется слабо, т.е. качественно фиксируются два режима движения ГРФ. Температурный интервал быстрого изменения v_v , как минимум, в 2.5-3 раза превышает ширину петли гистерезиса в измерениях электросопротивления исследованных пленок [3,4] и не связан с возможным изменением v_v за счет начала темнового образования зародышей металлической фазы или других термически стимулированных изменений



Зависимости от внешней температуры T_0 времени жизни лунки t_0 на поверхности VO_2 (1) и рассчитанной по методике работ [3,4] средней скорости движения ГРФ (PB) v_v (2) при $E \approx E_d$.

На вставке — качественный вид распределения температуры в пленке VO_2 в момент времени t при движении ГРФ [6, с.127].

свойств самой пленки. Мы полагаем, что в случае быстрого изменения v_v , когда температурные градиенты в «холодной» фазе вблизи ГРФ малы (см. вставку на рисунке), детектируется хорошо изученный по проблеме импульсного отжига полупроводников [1,2] режим движения ГРФ, «лимитированный отводом тепла», когда скорость v_v при температуре границы T_i , близкой к T_c , описывается граничным условием Стефана

$$L\rho v_v \simeq K_m \text{grad } T_m - K_s \text{grad } T_s, \quad (2)$$

где ρ — плотность, K_m и $\text{grad } T_m$ — теплопроводность металлической фазы и температурный градиент вблизи ГРФ со стороны «горячей» фазы, K_s и $\text{grad } T_s$ — эти же величины для полупроводниковой фазы. В пользу этого свидетельствует совпадение по порядку величины экспериментальных значений $L\rho v_v \simeq 2 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$ и оценки $K_s \text{grad } T_s \simeq K_s(T_c - T_0)/2(\chi\tau)^{1/2} \simeq (1-7) \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$, где χ — теплопроводность VO_2 [6]. Действительно, приближение T_0 к T_c , согласно (2) и вставке на рисунке, должно уменьшать теплоотвод и замедлять движение ГРФ.

Второй режим, соответствующий слабому увеличению v_v при значительном уменьшении T_0 , не может быть объяснен теплоотводом при условии $T_i \simeq T_c$, поскольку в этом случае в температурном интервале $290 \leq T_0 \leq 334 \text{ K}$ величина $K_s \text{grad } T_s$ должна изменяться в 7–10 раз при экспериментально полученном изменении v_v в 1.5–2 раза. Поскольку при понижении T_0 полученное в эксперименте произведение $L\rho v_v$ становится меньше оценки для теплоотвода (см. выше), ограничение роста v_v естественно связать с обсуждавшимися в [2] атомными процессами, «лимитированными на самой ГРФ», и эффектами переохлаждения границы раздела. В случае плавления полупроводников, например, для количественного описания скоростей кроме уравнения (2) предлагают использовать следующее граничное условие, вытекающее из рассмотрения кинетики атомных процессов на движущейся границе:

$$v_v \simeq K^f \left\{ 1 - \exp(-L_c/kT_c)(\Delta T_i/T_i) \right\}, \quad (3)$$

где $K^f = A^f \exp(-\Delta H^{he}/kT)$ — скорость прямых переходов, с которой атомы покидают «горячую» фазу и переходят в «холодную», T_i — истинная температура границы, $\Delta T_i \equiv (T_c - T_i)$ — степень переохлаждения ГРФ, L_c — скрытая теплота на один атом, A^f — предэкспоненциальный фактор, зависящий, в частности, от плотности атомов на границе, геометрической вероятности перехода и частоты колебаний атомов «горячей» фазы, ΔH^{hc} — энергия активации атомных переходов в «холодную» фазу. На межфазной границе из-за различия в ее атомном строении, по-видимому, возрастает роль эффектов ангармонизма колебаний атомов, что скажется на ряде термических и упругих характеристик и на закономерностях миграции колебательной энергии. В этих условиях возможны накопление на границе колебательной энергии и развитие атермических флуктуаций (например, шумов [15]). Точное решение тепловой задачи с граничными условиями (2), (3) и учет эффектов ангармонизма требуют сложного компьютерного расчета.

В настоящей работе ограничимся качественным рассмотрением. Условие (3) предсказывает отклонение зависимости $v_v(T_0)$ от режима движения ГРФ, лимитированного отводом тепла (с $T_i = T_c$), в сторону уменьшения и даже возможного ограничения величины скорости при малых T_0 и соответственно при больших ΔT_i , в том числе за счет температурной зависимости K^f , достаточно сильной при $\Delta H^{hc} \simeq 2\text{eV}$ [2, p. 265]. Учет $K^f(T)$ приводит к сверхлинейному росту ΔT_i с увеличением v_v , что соответствует (2) с $T_i \neq T_c$ и может являться причиной ограничения скоростей при значительном уменьшении T_0 , поскольку реальный $\text{grad } T_s$ и теплоотвод зависят от разницы температур $T_i - T_0$, т.е. от истинной температуры границы [1,2].

Таким образом, помимо оценки L (см. выше) исследования фотодетформаций поверхности позволяют изучать особенности макроскопической кинетики ФП в реальном масштабе времени и качественно свидетельствуют о наличии двух режимов движения ГРФ при локальном импульсном облучении VO_2 , которые определяются на стадии охлаждения вещества как процессами высвобождения L и условиями теплоотвода, так и переохлаждением ГРФ.

Автор благодарит С.Г. Дмитриева и В.Ф. Киселева за обсуждение результатов.

Настоящая работа частично поддержана грантом К0000 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М. (1982). 208 с.
- [2] Wood R.F., White C.W., Young R.T. Pulsed Laser Processing of Semiconductors. Semiconductors and Semimetals (1984), V. 23. 693 p.
- [3] Vintzents S.V., Kisel'ev V.F., Levshin N.L., Sandomirskii V.B. Surf. Sci. **241**, 225 (1991).
- [4] Винценц С.В., Левшин Н.Л. Поверхность, **2**, 67 (1993).
- [5] Авилов А.С., Винценц С.В., Левшин Н.Л., Поройков С.Ю., Хитрова В.И. Изв. АН. Сер. физ. **57**, 9, 43 (1993).
- [6] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л. (1979), С. 183.
- [7] Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 3. **17-G**, 185 (1984).
- [8] Koriun P., Baumann J., Lusher E., Paramokos E., Tilgner R. Phys. Stat. Sol. (a) **58**, K13 (1980).
- [9] Siqueira M.A.A., Chizoni C.C., Vargas J.I., Menezes E.A., Vargas H., Miranda L.C.M. J. Appl. Phys. **51**, 1403 (1980).
- [10] Florian R., Pelzl J., Rozenberg M., Vargas H., Wernhardt R. Phys. Stat. Sol. (a) **48**, K35 (1978).
- [11] Bechthold P.S., et. al. Solid State Commun. **36**, 225 (1980).
- [12] Rosenzwaig A. Recent Adv. Anal. Spectrosc. Proc. Int. Conf. Atom. Spectrosc. 311 (1982).
- [13] Глазов А.Л., Гуревич С.Б., Ильяшенко Н.Н., Калмыкова Н.П., Муратиков К.Л., Рогачев Н.А. Письма в ЖТФ **12**, 3, 138 (1986).
- [14] Глазов А.Л., Гуревич С.Б., Ильяшенко Н.Н., Калмыков Н.П., Муратиков К.Л. Письма в ЖТФ **13**, 21, 1284 (1987).
- [15] Киселев В.Ф. Кинетика и катализ **35**, 5, 714 (1994).