

10 [4]. В этом случае НЧ-биение не исчезает, а стабилизируется одновременно с биением $c/2L$. При уширении спектра генерации указанные режимы становятся неустойчивыми, как и режим захвата.

Подводя итог работы, можно сказать, что в газовых лазерах возможна генерация высококачественного кольцеобразного пучка, компоненты которого могут иметь как одинаковые, так и разные частоты. Достижимы очень высокие значения контраста освещенностей на «гребне» кольца и на его оси. Последнее, в частности, позволяет предложить еще одно применение кольцевых пучков — для оценки величины рассеяния света под малыми углами в разных оптических средах; можно ожидать, что чувствительность при этом будет выше, чем при использовании обычных гауссовых пучков. Интересная задача, требующая дополнительных исследований, — пространственная фильтрация кольцевой «моды», ее восстановление после прохождения оптической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскарьян Г. А., Чистый И. Л. Тепловая самофокусировка в световом луче с уменьшенной интенсивностью вблизи оси // ЖТФ.— 1970.— Т. 58, № 1.
2. Смит Д. Распространение мощного лазерного излучения. Тепловое искажение луча // ТИИЭР.— 1977.— Т. 65, № 12.
3. Berg A. D. Optical design problems in laser scanning and reading systems // Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng.— 1975.— V. 69.— P. 14.
4. Кохияма, Фуека, Кобаяши. Взаимный захват поперечных мод высокого порядка в He—Ne-лазере // ТИИЭР.— 1968.— Т. 56, № 3.
5. Vaughan J., Willets D. Temporal and interference fringe analysis of TEM₀₁* laser modes // JOSA.— 1983.— V. 73.— P. 1018.
6. Белоусова И. М., Винокуров Г. Н., Данилов О. Б., Розанов Н. Н. Взаимодействие типов колебаний в газовом оптическом квантовом генераторе с резонатором со сферическими зеркалами // ЖЭТФ.— 1967.— Т. 52.— С. 1146.
7. Власов С. Н., Таланов В. И. О селекции аксиальных типов колебаний в открытых резонаторах // Радиотехника и электроника.— 1965.— Т. 10, № 3.
8. Li T. Diffraction loss and selection of modes in maser resonators with circular mirrors // The Bell Syst. Techn. J.— 1965.— V. 44, N 5.— P. 917.
9. McCumber D. Eigenmodes of symmetric cylindrical confocal laser resonator and their perturbation by output-coupling apertures // The Bell Syst. Techn. J.— 1965.— V. 44, N 2.— P. 333.
10. Кольченко А. П., Никитенко А. Г., Троицкий Ю. В. Управление структурой поперечных мод лазера при помощи фазосдвигающих масок // Квантовая электрон.— 1980.— Т. 7, № 8.
11. Rigrod W. Isolation of axisymmetrical optical resonator modes // Appl. Phys. Lett.— 1963.— V. 2, N 3.— P. 51.
12. Hanna D. Astigmatic Gaussian beams produced by axially asymmetric laser cavities // IEEE J. Quant. Electr.— 1969.— V. 5, N 10.— P. 483.
13. Суханов И. И., Троицкий Ю. В. Стационарная синхронизация поперечных мод в газовом лазере // Автометрия.— 1983.— № 6.
14. Борн М., Вольф Э. Основы оптики.— М.: Наука. 1973.

Поступила в редакцию 18 ноября 1985 г.

УДК 539.213 : 536.75

Л. Н. АЛЕКСАНДРОВ, В. Ю. БАЛАНДИН, А. В. ДВУРЕЧЕНСКИЙ

(Новосибирск)

ФАЗЫ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙСЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СЛОЕВ

При локальном импульсном нагреве слоя аморфного вещества наблюдается явление самоподдерживающейся кристаллизации (СК), распространяющейся вдоль пленки за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. СК называют «взрывной» (а также «ударной», «лавиной») и разделяют на твердофазную, при которой аморфная структура переходит

дит непосредственно в кристаллическую [1], и жидкофазную, при которой перед фронтом кристаллизации образуется прослойка расплава. Последняя объясняет большие скорости распространения СК в Ge и Si [2]. Данные, свидетельствующие в пользу образования жидкой прослойки, получены в ряде экспериментов [3, 4].

Аналізу твердофазной СК посвящены многие работы (например, [5]). Для жидкофазной СК получены лишь решения стационарной задачи, не учитывающей процесса нуклеации [2, 4].

Цель данной работы — решение нестационарной задачи жидкофазной СК аморфных слоев Si с учетом плавления аморфной фазы, зарождения и роста кристаллитов в расплаве в условиях быстромениющейся температуры. Для этой цели был разработан специальный алгоритм численного решения.

Модель и постановка задачи. Рассмотрим одномерную СК, вызываемую ленточным пучком электронов, при воздействии которого тепло выделяется мгновенно и однородно по толщине слоя. Вдоль слоя начальное распределение температуры зададим в виде гауссовой функции, расстояние r отсчитывается от ее максимума. Закономерности распространения СК по пленке исследовались в областях, достаточно удаленных от места инициирования, чтобы исключить влияние начального распределения температуры на ход процесса кристаллизации.

Решалась система уравнений, соответствующих конечно-разностной аппроксимации уравнения теплопроводности

$$c_i \rho_i \frac{T_i^j - T_i^{j-1}}{\Delta t} = k_{i+1} \frac{T_{i+1}^j - T_i^j}{\Delta r^2} - k_i \frac{T_i^j - T_{i-1}^j}{\Delta r^2} + S_i^j \quad (1)$$

с граничными условиями $T_0^j - T_1^j = 0$, $T_L^j = T_s$, где T_s — температура окружающей среды; $r = i\Delta r$; $i = 0, 1, \dots, L$; $L = 1000$; Δr — размер ячейки, выбранный равным размеру среднего кристаллита (10 нм) в области мелкодисперсного поликристалла, образовавшегося за счет процесса нуклеации [6]; $t = j\Delta t$, $j = 1, 2, \dots$ (Δt — шаг по времени); c_i , ρ_i , k_i — соответственно теплоемкость, плотность и теплопроводность, зависимости от температуры которых задавались в виде таблиц [7]; S — функция источников скрытых теплот фазовых превращений. Фазовые превращения рассматривались в каждой отдельной ячейке в зависимости от температуры. Временная последовательность плавления и затвердевания в ячейках дает описание динамики распространения СК.

Ячейка описывалась параметром состояния вещества (аморфное, жидкое, кристаллическое), температурой и долей выделившейся или поглощенной скрытой теплоты при фазовых переходах.

Рассмотрим фазовые превращения в отдельной ячейке.

Плавление аморфного материала. Равенство свободных энергий аморфной и жидкой фаз лежит в области глубоких переохлаждений расплава. Однако достижение точки плавления аморфного состояния возможно только в импульсных условиях, так как при медленном нагреве произойдет твердофазная кристаллизация. Верхний предел скорости кристаллизации α -Si в твердой фазе ~ 1 см/с [8]. Минимальное время процесса превращения при обычной толщине пленки ~ 1 мкм 10^{-4} с. Быстрый нагрев аморфного материала за время меньше 10^{-4} с позволяет избежать твердофазных процессов упорядочения и превысить температуру T_A , при которой осуществляется переход из 4-координированной разупорядоченной структуры в 6–12-координированную металлическую жидкую фазу. Время перехода по экспериментальным данным составляет $\sim 10^{-10}$ с [9] и при выбранном нами шаге по времени ($\Delta t = 10^{-9}$ с) может описываться как квазиравновесный фазовый переход без учета кинетики зарождения и роста: при достижении температуры T_A начинается плавление аморфного материала, температура ячейки поддерживается постоянной и равной T_A , а поступающая теплота суммируется, пока не достигает значения, соответствующего энтальпии перехода ΔH_A . Для аморфного крем-

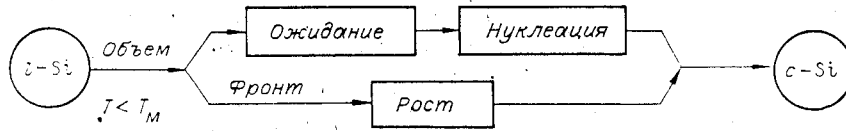


Рис. 1. Схема кристаллизации расплава

ния нами использовались значения $T_A = 1170$ К, $\Delta H_A = 1220$ Дж/г [10].

Кристаллизация расплава. Образование при плавлении аморфного Si глубоко переохлажденного расплава, а также быстрое изменение температуры в нем приводят к необходимости рассмотрения кристаллизации путем гомогенного зародышеобразования и роста. Схема кристаллизации расплава представлена на рис. 1.

Процесс образования кристаллита в гомогенном расплаве имеет скрытый период (ожидание). В этот период посредством флуктуационного присоединения и ухода атомов от докритического зародыша формируется центр новой фазы и в дальнейшем происходит развитие кристаллита до размеров, определяющих мелкодисперсность поликристалла (нуклеация), при котором выделяется скрытая теплота фазового перехода.

В образовании центра новой фазы могут участвовать атомы, находящиеся на расстоянии порядка $\sqrt{D\tau} = 10$ нм при коэффициенте самодиффузии в переохлажденном расплаве Si $D \sim 10^{-5}$ см²/с и среднем времени ожидания появления зародыша τ , которое, по нашим оценкам, составляет 100 нс. D оценивался по теории Эйринга [11]. При рассмотрении согласно [12] статистического ансамбля ячеек переохлажденной жидкости, находящейся при температуре T с некоторым стационарным распределением по размерам докритических зародышей (ячейка минимального объема, в ней образуется только один зародыш), можно показать, что время образования критического зародыша обратно пропорционально средней частоте стационарного зародышеобразования $I_0(T)$:

$$\tau(T) = N/I_0(T), \quad (2)$$

где N — число ячеек минимального размера в единице объема; N^{-1} — объем расплава, в котором еще возможно появление кристаллита посредством гомогенного зародышеобразования. Предполагается, что ячейки, в которых размер кристаллита больше критического, удаляются из ансамбля, а вместо них добавляются ячейки гомогенного расплава.

С учетом периода нестационарности процесса зародышеобразования время ожидания появления зародыша примет вид [13]

$$\tau(T) = (2t_{\text{нст}}N/I_0(T))^{\frac{1}{2}}, \quad (2a)$$

где $t_{\text{нст}}$ — период нестационарности процесса. Подставляя вместо $t_{\text{нст}}$ и $I_0(T)$ их выражения, получаем

$$\tau(T) = \tau_m A \frac{\sqrt{T}}{T_M - T} \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{8\pi\sigma^3 T_M^2}{3k_B \Delta H^2 T (T_M - T)^2}\right), \quad (3)$$

здесь ΔU и ΔH — энергия активации на атом и энтальпия перехода из жидкого состояния в кристаллическое; σ — поверхностное натяжение. Предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, для удобства представлен в виде произведения $\tau_m A$, где A находится из условия $\tau(T)/\tau_m = 1$ в минимуме функции $\tau(T)$. Параметр τ_m является минимальным временем начала гомогенной кристаллизации и характеризует способность расплава к зародышеобразованию.

Вследствие быстрого изменения температуры время существования переохлажденного расплава t_0 вычислялось из условия

$$\sum_{i=j_0=1}^J \frac{\Delta t}{\tau(T_i^j)} = 1, \quad t_0 = J\Delta t, \quad (4)$$

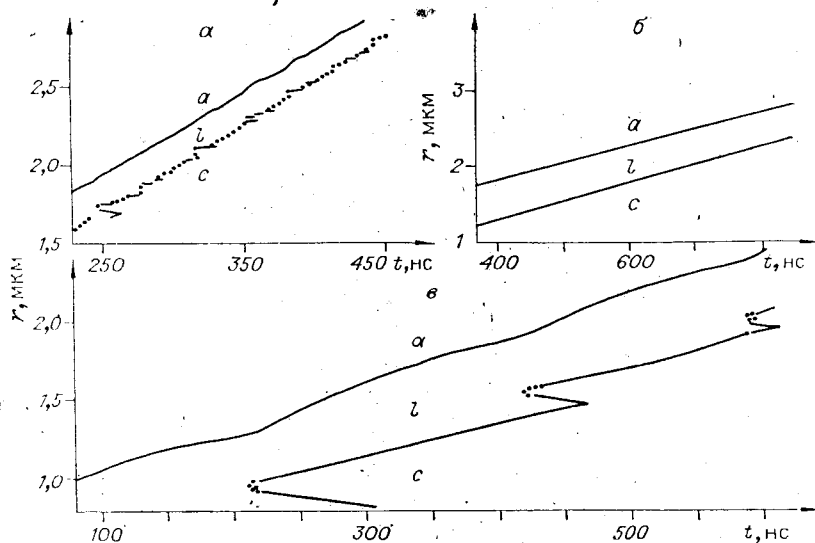


Рис. 2. Положение фронтов плавления ($a-l$) и кристаллизации ($l-c$) в зависимости от времени для СК Si:

a — фаза хаотичной нуклеации: $T_S = 650$ К; $\tau_m = 20$ нс; $б$ — фаза роста монокристалла: $T_S = 750$ К, $\tau_m = 150$ нс; $в$ — фаза периодической СК: $T_S = 800$ К, $\tau_m = 100$ нс; точками показаны места образования зародышей, линии, соединяющие их, — разрастание кристаллитов

так как лишь в течение времени Δt температура ячейки остается постоянной. Здесь $j_0 \Delta t$ — момент образования переохлажденного расплава. При выполнении условия (4) начинается гомогенная кристаллизация. За время кристаллизации выделяется скрытая теплота перехода с интенсивностью, определяемой переохлаждением расплава на каждом шаге по времени.

В случае, когда ячейка расплава находится на границе с кристаллом, ее кристаллизация происходит за счет так называемого нормального роста, описываемого известной зависимостью для скорости движения фронта бездиффузионного фазового перехода:

$$v(T) = C \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta H(T_M - T)}{k_B T_M T}\right)\right). \quad (5)$$

Множитель C вычисляется из сопоставления с экспериментальными данными [14]. Выделение скрытой теплоты кристаллизации пропорционально $v(T)$. Применение (5) оправдано в случае, когда граница кристалл —

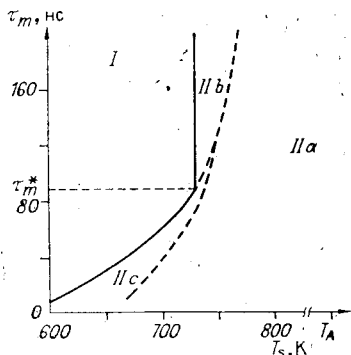


Рис. 3. Области реализации фаз СК в зависимости от минимального времени ожидания и T_S :

I — затухающая СК; II — незатухающая СК; IIa — фаза периодической СК, IIb — фаза хаотичной нуклеации, IIc — фаза роста монокристалла

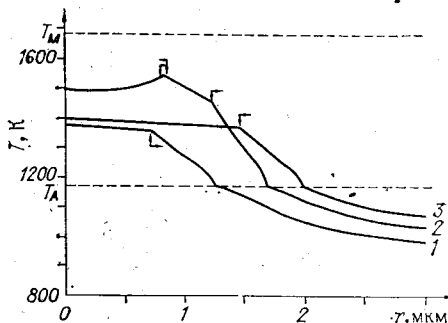


Рис. 4. Температура слоя при периодической СК $T_S = 800$ К, $\tau_m = 100$ нс в различные моменты времени: через 200 (1), 300 (2) и 400 нс (3).

Стрелки указывают местоположение фронтов кристаллизации и направление их движения

расплав не атомарно гладкая, а «шероховатая», что наблюдается в эксперименте. Результаты исследований Сидельникова [15] о нулевой лазерной аморфизации поверхности монокристаллических образцов Si [16] следует, что $\tau_m \geq 10^{-9}$ с. Отсутствие зарождения кристаллитов в условиях быстрого нагрева и охлаждения определяет нижнюю границу τ_m .

Процесс СК в области температур $T_s < T_s^*$ является затухающим: диссипация скрытого тепла кристаллизации в слое превалирует над его выделением на фронте. С приближением T_s к T_s^* ширина закристаллизовавшейся посредством СК полосы резко возрастает и при $T_s \geq T_s^*$ становится бесконечной [17]. В последнем случае выделение тепла кристаллизации и его отток уравниваются посредством проявления противоположных тенденций в процессе, например, уменьшение ширины зоны в расплаве вызывает увеличение градиента температуры в ней, что в конечном итоге приводит к уширению зоны расплава. Незатухающая, установившаяся СК распространяется по пленке в зависимости от условий, следуя одному из трех видов (фаз) процесса (рис. 2). Первая фаза реализуется при кристаллизации расплава путем гомогенной нуклеации, вторая — посредством периодически чередующихся процессов нуклеации и роста, третья представляет процесс роста. В результате проявления первой фазы СК образуется мелкодисперсный поликристалл, второй — периодическая структура с чередующимися областями мелкодисперсного и крупноблочного поликристалла и третьей — монокристаллический слой. Области значений параметров T_s и τ_m , при которых реализуются перечисленные структуры, приведены на рис. 3. Граница затухающей СК обозначена сплошной линией.

Периодическая фаза СК (рис. 2, б) наблюдается при T_s , близких к T_s^* . Рассмотрим продвижение СК за один период. Пусть в некоторый момент времени кристаллизация расплава идет путем роста, а распределение температуры в слое описывается кривой 1 (рис. 4). В данной ситуации интенсивность выделения теплоты кристаллизации на фронте меньше, чем интенсивность его оттока в слой. Поэтому по мере продвижения жидкой прослойки температура на фронте падает, что приводит к уменьшению градиента температуры в расплаве. В результате уменьшается скорость плавления α -Si. Система фронтов плавления и кристаллизации релаксирует к некоторому стационарному состоянию процесса СК. Вместе с тем увеличивается время существования расплава при больших переохлаждениях и становится возможным выполнение условия (4) в некоторой области жидкой прослойки, где начинается гомогенное зародышеобразование. Скрытое тепло объемной кристаллизации повышает температуру в данной области более чем на 100 К (см. рис. 4, кривая 2), увеличивает градиент температуры в зоне расплава и скорость плавления α -Si. Уменьшение переохлаждения расплава делает невозможным дальнейшее зародышеобразование, кристаллизация идет посредством роста, в процессе которого происходит релаксация системы к состоянию, описанному выше (см. рис. 4, кривая 3).

Достижение стационарного состояния процесса роста кристалла и плавления аморфного материала возможно при снижении T_s в случае, когда $\tau_m > \tau_m^*$ (см. рис. 3, IIb). Снижение T_s вызывает сокращение жидкой прослойки и уменьшение времени существования расплава, за которое ни в одной точке слоя не выполняется условие для зарождения кристаллита. Таким образом реализуется фаза роста процесса СК (см. рис. 2, б).

клеации (см. рис. 2, а).

Из сравнения полученных значений и зависимостей периода СК от T_s и τ_m с экспериментальными данными [18] следует, что значение τ_m для пленок аморфного кремния лежит в пределах 10—100 нс. Фаза роста СК, по-видимому, наблюдалась в [19], где инициация СК сопровождалась предварительным импульсным прогревом слоя а-Si. Процесс СК в Si идет со скоростью движения жидкой прослойки 1,5—10 м/с, причем при периодической фазе и фазе хаотичной нуклеации скорость монотонно возрастает с повышением T_s , а в фазе роста монотонно падает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко В. М., Мельников В. И. «Лавинная» кристаллизация аморфных металлов // ЖЭТФ.— 1982.— Т. 82, вып. 3.
2. Gilmer G. H., Leamy H. J. An analysis of the explosive crystallization of amorphous layers // Laser and Electron Beam Processing of Materials.— N. Y.: Academ. Press, 1980.
3. Leamy H. J., Brown W. L., Celler G. K. e. a. Explosive crystallization of amorphous germanium // Appl. Phys. Lett.— 1981.— V. 38, N 3.— P. 137—139.
4. Andra G., Geiler H. D., Gotz G. e. a. Explosive liquid-phase crystallization of thin silicon films during pulse heating // Phys. Stat. Sol. (a).— 1982.— V. 74.— P. 511—515.
5. Шкловский В. А. Тепловая неустойчивость фронта фазового превращения при распаде «замороженных» метастабильных состояний // ЖЭТФ.— 1982.— Т. 82, вып. 2.
6. Narayan J., White C. W. Pulsed laser melting of amorphous silicon layers // Appl. Phys. Lett.— 1984.— V. 44, N 1.— P. 35—37.
7. Wood R. F., Giles G. E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting // Phys. Rev. B.— 1981.— V. 23, N 6.— P. 2923—2942.
8. Kokorowski S. A., Olson G. L., Hess L. D. Kinetics of laser-induced solid phase epitaxy in amorphous silicon films // Appl. Phys.— 1982.— V. 53, N 2.— P. 921—926.
9. Алферов Ж. И., Ковальчук Ю. В., Погорельский Ю. В. и др. Новый фазовый переход в Si и GaAs под действием пикосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ.— 1983.— Т. 9, вып. 22.
10. Baeri P., Foti G., Poate J. M. e. a. Phase transition in amorphous Si produced by rapid heating // Phys. Rev. Lett.— 1980.— V. 45.— P. 2036—2039.
11. Dvurechenskii A. V., Grotzschel R., Igonina N. M. e. a. Diffusion of impurities in undercooled melt of pulse heated ion-implanted silicon // Phys. Stat. Sol. (a).— 1984.— V. 84.— P. 171—177.
12. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ.— 1942.— Т. 12, № 11—12.
13. Александров Л. Н. Кинетика зарождения новой фазы при импульсном нагреве полупроводников // Письма в ЖТФ.— 1982.— Т. 8, вып. 24.
14. Wood R. F. Amorphous phase trapping as a result of laser irradiation of silicon // Laser-Solid Interactions and Transient Thermal Processing of Materials.— N. Y.: North Holland, 1983.— V. 13.— P. 83—88.
15. Gilmer G. H. Ising model simulations of impurity trapping in silicon // Ibid.— P. 249—261.
16. Tsu R., Hodgson R. T., Tan T. Y., Baglin J. E. Order-disorder transition in single-crystal silicon induced by pulsed uv laser irradiation // Phys. Rev. Lett.— 1979.— V. 42, N 20.— P. 1356—1358.
17. Balandin V. Yu., Dvurechenskii A. V., Aleksandrov L. N. Dynamics of selfsustaining crystallization of amorphous silicon layers // Phys. Stat. Sol. (a).— 1984.— V. 81, N 1.— P. 63—68.
18. Köster U. Crystallization of amorphous silicon films // Phys. Stat. Sol. (a).— 1978.— V. 48.— P. 313—321.
19. Wagner M., Geiler H. D., Andra G., Gotz G. Control of explosive liquid-phase crystallization of ion-implanted silicon layers by double pulse laser irradiation // Phys. Stat. Sol. (a).— 1984.— V. 83.— P. K1—K3.

Поступила в редакцию 25 ноября 1985 г.