

К ТЕОРИИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ СЛОЕВ

Л.Н. Александров

Развитие микроэлектроники, необходимость обеспечения монокристалличности или высокого структурного совершенства тонких слоев полупроводников и металлов, получаемых различными методами на ориентирующих и неориентирующих подложках, обуславливает актуальность вопросов кинетики структурной релаксации, уменьшения количества дефектов, протекания процессов возврата и рекристаллизации в тонких слоях. Изучение закономерностей процесса рекристаллизации имеет большое значение для обеспечения стабильности тонкопленочных полупроводниковых приборов, элементов памяти вычислительных систем, тонких защитных слоев. В последние годы увеличилось число работ, посвященных исследованию структурных характеристик тонких слоев [1], термодинамической их устойчивости [2], рекристаллизации и структурным изменениям при нагреве [3-6].

Целью настоящего сообщения является обсуждение метода расчета кинетики рекристаллизации тонкого поликристаллического слоя в зависимости от степени деформации, содержания примесей, температуры и времени отжига. Подвижность структурных дефектов (бывакансий, вакансий, примесных атомов, краевых и призматических дислокаций) и их вклад в кинетику возврата и рекристаллизации устанавливается анализом кинетики изменения релаксационных свойств тонких слоев.

Многие особенности процесса рекристаллизации как первичной, так и собирательной объясняются применением положений общей теории фазовых превращений [7]. Рост новых зерен может происходить из флуктуационно образовавшихся участков, свободных от напряжений, или из блоков, образованных в процессе деформирования [8]. Работа образования центров критических размеров при этом значительно уменьшается, однако наличие флуктуаций, отклоняющих систему в сторону, противоположную термодинамической целесообразности, и общая направленность изменения состояния системы в сторону минимума потенциальной энергии проявляются во всех случаях. Рассматривая процесс рекристаллизации (обработки) протекающим путем образования участков-зародышей и их последующего роста, получаем зависимость времени рекристаллизации t от температуры T , энергии активации рекристаллизации U и других параметров процесса [9]. Для доли η рекристаллизованного объема имеет место соотношение:

$$\eta = 1 - \exp \left[- \int_0^t v_0 J(\tau) d\tau \right], \quad (1)$$

где v_0 - скорость роста относительного объема растущего центра рекристаллизации. В первом приближении полагаем, для изотермического случая, скорость зарождения центров J стационарной и скорость роста зерен c постоянной и изотропной. При рекристаллизации в тонком слое рост зерен происходит в двух направлениях, начиная с момента времени прорастания зерен до поверхности $t_1 < \frac{\ell}{2c}$, где ℓ - толщина слоя (рис. I). В течение времени t_1 в тонком слое рекристаллизация протекает обычным трехмерным ростом зерен.^{х)} Если $t \gg t_1$, то для зерен-цилиндров высотой ℓ $v_0 = \pi r^2 c$, откуда

$$\eta = 1 - \exp \left(- \frac{\pi \ell}{3} J c^2 t^3 \right); \quad (2)$$

при этом время рекристаллизации доли η :

$$t = \left[- \frac{3 \ell \eta (1 - \eta)}{\pi \ell J c^2} \right]^{1/3}. \quad (3)$$

х) Усреднение по времени и месту образования центра в пленке дает для $\bar{t}_1 = \frac{1}{4} \frac{\ell}{c}$.

Для дальнейшего необходимо выяснить зависимость J и c от параметров конкретных процессов. Более общим выражением для кинетики рекристаллизации в тонком слое будет выражение (4), учитывающее стадию трехмерного роста за время t_1 :

$$\eta = 1 - \exp \left[- \int_0^{t_1} \frac{4}{3} \pi J c^3 (t - \tau)^3 d\tau - \int_{t_1}^t \pi J \ell c^2 (t - \tau)^2 d\tau \right] = 1 - \exp \left\{ - \frac{\pi \ell}{3} J c^2 t^3 \left[\frac{c}{\ell} \frac{t_1^4}{t^3} + \left(1 - \frac{t_1}{t} \right)^3 \right] \right\}. \quad (4)$$

При малых скоростях роста зерен или малых временах отжига $t < t_1$, и рекристаллизация протекает, как в обычных макроскопических образцах, трехмерным ростом. Для очень тонких пленок зерна с самого начального момента выходят на поверхность, и двухмерный рост происходит также по обычной кинетике. В большинстве случаев $\ell \sim 10^{-4}$ см, $c \sim 10^{-5}$ см/сек, что обуславливает применимость соотношений (2) и (3). Однако "эффект толщины", обусловленный торможением границ зерен поверхностными канавками термического травления и приводящий к остановке роста зерен в тонких слоях, когда их линейный размер становится примерно равным толщине слоя [10], также ограничивает применение схемы двухмерного роста. Проведенное рассмотрение оказывается справедливым для рекристаллизации в вакууме свободной пленки или находящейся на аморфной или слабо взаимодействующей подложке.

В отличие от схемы свободного роста зерна (рис. Ia) проросшее закрепленное зерно, граница которого имеет на поверхности форму окружности радиуса r , может быть представлено в виде криволинейного цилиндра с поверхностью нулевой кривизны, обеспечивающей минимум свободной энергии и устойчивость зерна (рис. Ib). Угол поверхности зерна с плоскостью слоя $\delta = \ell / 2r$. Границы малых зерен не закреплены и могут смещаться, но после достижения предельного угла $\delta \approx 1$ стабилизируются. Эта стабилизация размеров наблюдается только в случае недеформированного слоя, т.е. когда происходит собирательная рекристаллизация, и при внешних условиях, благоприятствующих образованию канавок термического травления.

Для анализа характера зависимости времени рекристаллизации подставим в (3) значения J и c . Скорость образова-

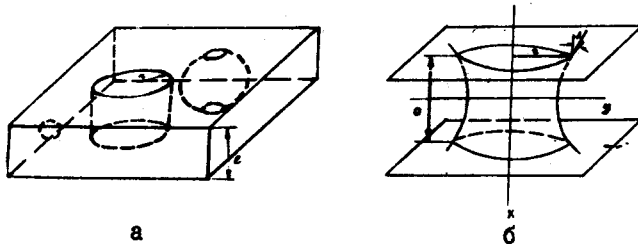


Рис. 1. Схематическое изображение растущего зерна в тонкой пластине: а - проросшее до поверхности свободнорастущее цилиндрическое зерно; б - закрепленное на поверхности канавками термического травления.

ния связана с частотой тепловых колебаний решетки ν , плотностью распределения атомов в объеме n_0 , работой образования критического зародыша w , структурным коэффициентом α :

$$J = n_0 \nu \alpha \exp\left(-\frac{w+u}{kT}\right), \quad (5)$$

где $u = \frac{V}{N}$, N - число Авогадро. Для сферического зародыша радиуса $\rho_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta F_0}$:

$$w = \frac{4}{3} \pi \rho_{кр}^3 \Delta F_0 - 4 \pi \rho_{кр}^2 \sigma = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(\Delta F_0)^2}. \quad (6)$$

Здесь σ - поверхностная энергия границы раздела деформированной и рекристаллизованной частей решетки; ΔF_0 - изменение свободной энергии при образовании единицы рекристаллизованного объема, параметр $\alpha \approx 1$.

Определение скорости роста c зерен требует рассмотрения механизма процесса роста. В чистом поликристалле рост зерен не сопровождается диффузией атомов на большие расстояния, так как переход атомов решетки из деформированного в недеформированный объем происходит путем их перемещения через границу раздела на доли межатомного расстояния с преодолением потенциального барьера. В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [II] для увеличения числа атомов в зерне за

единицу времени для центра любой формы принимаем

$$\frac{dn}{dt} = -n^* \frac{\nu^*}{kT} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \frac{d\Delta F_n}{dn}, \quad (7)$$

где n^* , ν^* - число атомов и частота их колебаний у границы зерна, которые мы полагаем одинаковыми для внутренней и внешней стороны поверхности зерна; $\frac{d\Delta F_n}{dn}$ определяет изменение свободной энергии при увеличении зерна на 1 атом и определяется через степень деформации решетки ϵ ; u - усредненная величина энергетического барьера для элементарного акта перехода атома. Среднюю частоту колебаний атомов можно выразить через характеристическую температуру $T_x = \frac{4\pi\sqrt{3}}{3} \frac{h}{k}$.

При рекристаллизации в тонком слое путем роста цилиндрических зерен радиуса ρ имеем для n , n^* , ΔF_n :

$$n = \frac{\pi \rho^2 \epsilon \beta}{\frac{4}{3} \pi z_a^3} = \frac{3}{4} \frac{\rho^2 \epsilon \beta}{z_a^3}, \quad n^* = \frac{2\pi \rho \epsilon \gamma}{\pi z_a^2},$$

$$\Delta F_n = \pi \rho^2 \epsilon \Delta F_0 - 2\pi \rho \epsilon \sigma, \quad (8)$$

где β, γ - коэффициенты заполнения атомами объема и поверхности кристаллов, h - постоянная Планка, z_a - радиус атома. При вычислении $\frac{dn}{dt}$ и $\frac{d\Delta F_n}{dn}$ учитываем, что

$$\frac{dn}{d\rho} = \frac{3}{2} \frac{\rho \epsilon}{z_a^3} \beta. \quad (9)$$

По (8) и (9) для скорости роста получаем:

$$c = \frac{d\rho}{dt} = \frac{4\pi}{3} \frac{T_x}{T} \frac{z_a^4 \Delta F_0}{h} \frac{\gamma}{\beta^2} \left(1 - \frac{\rho_{кр}}{2\rho}\right) \exp\left(-\frac{u}{kT}\right). \quad (10)$$

Так как $\rho_{кр} \ll \rho$, то для проведения расчетов можно пользоваться упрощенной зависимостью c (T). Подставив в (3) выражения для J (учитывающее усредненное значение частоты колебаний) и c , получаем основное кинетическое уравнение для времени частичной рекристаллизации в тонком слое:

$$t = \frac{3h\beta}{\pi \Delta F_0 z_a^2 T_x} \left[\frac{\epsilon n (1-\eta) \Delta F_0 T z_a^2}{12 n_0 \epsilon} \frac{\beta}{\alpha \gamma^2} \right]^{1/3} \exp\left(\frac{u+\frac{1}{3}w}{kT}\right). \quad (II)$$

Влияние температуры на кинетику рекристаллизации проявляется в основном через изменение экспоненциальных членов, так как предэкспоненциальный множитель с температурой меняется

$\sim T^{2/3}$, что позволяет записать (II) в виде:

$$t = A_2 \exp\left(\frac{u + \frac{1}{3}w}{kT}\right) = A_2 \exp\left(\frac{U_{эф}}{kT}\right). \quad (I2)$$

Это соответствует обычно используемой для анализа экспериментальных результатов зависимости времени рекристаллизации от температуры через эффективную величину энергии активации.

Соотношения (II), (I2), получаемые из вероятностно-статистического рассмотрения кинетики по теории А.Н. Колмогорова и Мейля, кажутся предпочтительнее, чем получаемые по методу Аврами [I2], так как при этом обычно определяемые величины энергии активации имеют более ясный физический смысл. Однако анализ соотношений (II) и (I3):

$$\eta = 1 - \exp(-Bt^m), \quad (I3)$$

где параметр $B = B_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right)$, $q = U_{эф}/m$,

m - кинетический коэффициент в случае двумерного роста с постоянной скоростью, равный 3, показывает, что в обоих случаях построение зависимости $\ln t$ от $\frac{1}{T}$ для определенной степени рекристаллизации и $\ln[-\ln(1-\eta)]$ от $\ln t$ для определенной температуры позволяет вычислить значения кинетических параметров первичной и вторичной стадий рекристаллизации [I3].

При незначительных искажениях кристаллической решетки рекристаллизация в слое может протекать свободным ростом неперекрывающихся зерен. Тогда кинетика процесса описывается интегральным уравнением вида (I4):

$$V_0 - V(t) = \int_0^t J(\tau) V(\tau) v_0(t-\tau) d\tau, \quad (I4)$$

где $J(\tau) V(\tau)$ показывает число центров, образующихся в момент τ . Решение легко получается операционным методом [I4]. Для случая двумерного роста изображение искомой функции $\bar{V}(\rho) = \frac{\rho^3}{3\alpha^3 + \rho^3}$, откуда

$$V(t) = \frac{1}{3} V_0 \left\{ \exp\left[-(\eta J c^2 t)^{1/2}\right] + 2 \exp\left[(\eta J c^2 t)^{1/2}\right] \cos \frac{\sqrt{3}}{2} (\eta J c^2 t)^{1/2} \right\} \quad (I5)$$

При $\eta < 0,3$ по (I5) и (2) получаем совпадающие результаты. Проведенное выше рассмотрение относится к рекристаллиза-

ции при постоянной температуре, однако обобщение кинетических соотношений (2), (II) на случай превращений в тонких слоях при нагреве не представляет трудностей [I5].

В качестве примера приложения проведенных расчетов к рассмотрению процесса рекристаллизации можно привести, например, данные работ [I2, I6, I7]. На рис. 2 показано протекание ре-

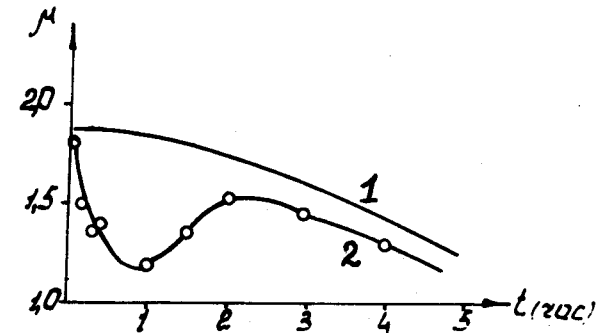


Рис. 2. Кинетика рекристаллизации в тонкой пленке серебра (0,05 мк) при 200°C по изменению термодинамической активности M , данные расчета (I) и эксперимента (2).

кристаллизации в тонкой пленке серебра ($l = 500 \text{ \AA}$) при $T = 473^\circ\text{K}$ ($T_x = 225^\circ\text{K}$, $z_\alpha = 1,44 \text{ \AA}$, $n_0 = 6 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^3$, $u = 1,7 \cdot 10^{-22} \frac{\text{эрг}}{\text{атом}}$, $\sigma = 74 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ по расчету (кривая I)

и по экспериментальной оценке термодинамической активности пленки M (кривая 2) в химической реакции. Расхождение кривых в начальной стадии соответствует наблюдаемой немонотонности изменения уширения интерференционных линий на рентгенограммах при отжиге и связано с преобладающим влиянием в первый период граничных дефектов зерен по сравнению с объемными. На рис. 3 показаны кинетические кривые рекристаллизации в тонких проволоках вольфрама, степень рекристаллизации оценивалась по изменению механических свойств. Расчеты показали, что на проволоках диаметром 50-70 мк существен вклад в кинетику стадии трехмерного роста центров рекристаллизации. (Для вольфрама $z_\alpha = 1,41 \text{ \AA}$; $\beta = 0,55$; $\gamma = 0,65$; $T_x = 310^\circ\text{K}$).

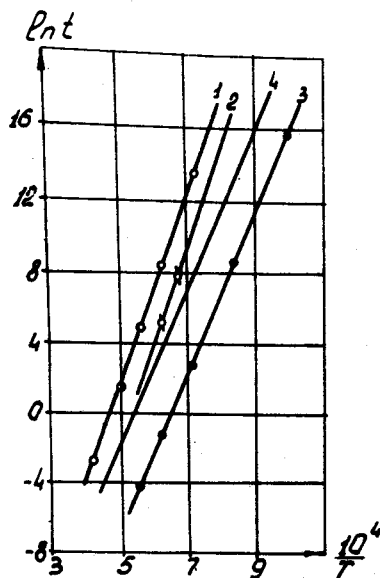


Рис. 3. Кинетика рекристаллизации тонкого проволочного вольфрама (до 50 мк) по данным эксперимента (1,2,3) и расчета (4).

Положительность u_0 следует из соответствия относительных размеров атомов примеси ω , решетки и размещения атома у дислокации (угол θ). В твердых растворах замещения атомы больших размеров располагаются под дислокацией, в растянутой области, а атомы меньших размеров - в области сжатия, над линией дислокации. В твердых растворах внедрения атом примеси располагается всегда под дислокацией и его наличие равносильно замене основного атома большим по размеру [19]. В выражении для u_0 :

$$u_0 = -\frac{4G\omega r_a^3}{R} \sin \theta, \quad (17)$$

Последовательная теория рекристаллизации требует учета влияния примесей, повышающих температуру начала рекристаллизации и увеличивающих эффективную энергию активации процесса. Растворимые примеси, собираясь на границах зерен, уменьшают подвижность атомов кристаллической решетки [18]. Особенностью тонких слоев является возможность скопления примесей на внешних поверхностях, вследствие чего достигается частичная очистка объема слоя, однако наличие границ зерен и положительность потенциальной энергии u_0 взаимодействия примесных атомов с границей (типа Коттрелловского взаимодействия атомов с дислокациями) обеспечивает сегрегацию примесей по закону

$$C = C_0 \exp\left(\frac{u_0}{kT}\right), \quad (16)$$

где G - модуль сдвига, θ - вектор Бюргерса, R - расстояние от дислокации, - это видно из того, что при $\omega > 0$ угол $\theta > 180^\circ$, а при $\omega < 0$ угол $\theta < 180^\circ$. Торможение дислокационной границы зерна атомами примеси можно принимать пропорциональным количеству примесей [20]. Проведенные для тонких проволочных образцов вольфрама расчеты торможения рекристаллизации при введении алюминия ($C_0 \sim 10^{-6}$ ат.д.) дали удовлетворительное согласие с экспериментом.

Вопрос о влиянии примесей при рекристаллизации тонких слоев особенно актуален вследствие интенсивного загрязнения их внешней средой адсорбированными на поверхности атомами газов и рассеянных атомов. Даже при невысоких температурах отжига при коэффициентах диффузии атомов $10^{-8} - 10^{-10}$ см²/сек слой толщиной $10^{-4} - 10^{-5}$ см пронизываются насквозь за

$$\tau = \frac{e^2}{D} \approx 1 \text{ сек, например, для лития в германии при } 200^\circ\text{C}$$

$$D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Насыщение примесями наблюдается в защитных атмосферах и при низком вакууме (10^{-2} тор). Проведенные нами исследования рекристаллизации тонкого проволочного вольфрама (46 мк) и фольг в водороде, вакууме (10^{-3} тор), аргоне и криптоне [21] показали ускорение распада волокнистой структуры и роста зерен в водороде и резкое замедление в криптоне. Атомы инертных газов внедрялись в кристаллическую решетку, создавая точки закрепления дислокаций и образуя включения в виде пузырьков газа. На тонких слоях влияние газовой среды сказывается более эффективно.

Для изучения рекристаллизации тонких слоев важно оценить вклад и других точечных дефектов: вакансий и бивакансий. В работе [12] нами было показано, что неоднородное распределение избыточных вакансий в деформированных твердых телах сказывается на протекании рекристаллизации. В тонких слоях, полученных осаждением или рекристаллизацией, внутренние напряжения стабилизируют дефекты.

В более искаженных участках кристаллической решетки сохраняется повышенная концентрация вакансий. Для оценки концентрации вакансий на границе можно воспользоваться в первом приближении фермиевским распределением [22]:

$$C_{ГР} = \frac{C_0 \exp\left(\frac{q-E}{kT}\right)}{1 - C_0 + C_0 \exp\left(\frac{q-E}{kT}\right)}, \quad (18)$$

где q - энергия образования вакансии,
 e - энергия искажения решетки, вызванная вакансией,
 C_0 - концентрация вакансий в деформированном объеме.

С повышением температуры и началом рекристаллизации снимаются искажения, в рекристаллизованных участках концентрация вакансий уменьшается, а вблизи границ кристаллитов, являющихся стоками вакансий, возрастает. Создаются градиенты концентрации вакансий между исходным объемом слоя, рекристаллизованными участками и границами зерен, рост зерен сопровождается диффузионным перемещением вакансий. Энергия активации перемещения вакансий меньше энергии активации рекристаллизации, и их диффузия обычно не лимитирует рост зерен. Проведенные расчеты [22] показали, что подвижность вакансий влияет на кинетику начального периода рекристаллизации и может даже определять скорость перемещения границы зерна при малой кривизне её. Влияние вакансий сказывается и на малости эффективной величины энергии активации рекристаллизации в начальный период отжига. Вклад бивакансий, имеющих относительно меньшую концентрацию, по-видимому, также имеет место. Подробное рассмотрение связи диффузии вакансий и бивакансий и образования пор с протеканием рекристаллизации проведено в [23]. Однако содержание примесных атомов обычно превышает концентрацию вакансий, и поэтому они играют определяющую роль в кинетике рекристаллизации.

Следует отметить, что при отжиге вакуумно-конденсированных тонких слоев процесс рекристаллизации сопровождается изменением фазового состава, выделением компонентов, значительными структурными нарушениями [24, 25]. Температурные интервалы этих превращений в большинстве случаев не разделяются.

2. Кинетика рекристаллизации по изменению релаксационных свойств

Измерение релаксационного затухания - внутреннего трения твердых тел - позволяет получить ценную информацию о свойствах дефектов и их расположении [26], поэтому исследование кинетики переходного внутреннего трения, т.е. его изменений в процессе рекристаллизации, может помочь выяснению особенностей механизма рекристаллизации в тонких слоях.

В качестве примера нами приведены результаты изучения низкочастотного внутреннего трения тонкого проволочного воль-

фрама и молибдена (диаметр ~ 40 мк) в широком диапазоне температур. Методически исследования на проволочных образцах проще, чем на слоях (при исследовании на слоях вырезаются полоски шириной 50-100 мк), а конструкция примененного релаксометра типа вакуумного крутильного маятника с прямым безинерционным нагревом образца пропусканием тока [27] позволила изучить кинетику изменения внутреннего трения Q^{-1} в процессе рекристаллизации. Из приведенных на рис. 4 изотермических кривых зависимости $Q^{-1}(t)$

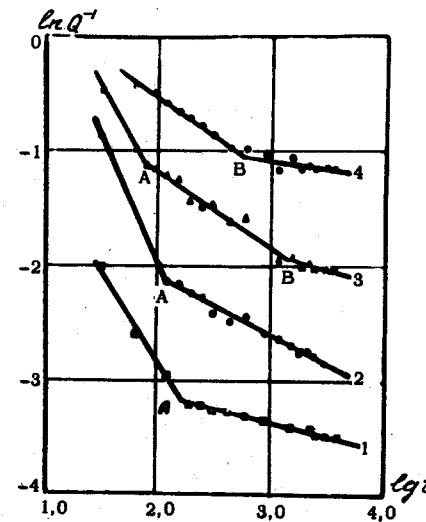


Рис. 4. Кинетика изменения внутреннего трения тонкого проволочного вольфрама при возврате и рекристаллизации. Температура отжига: 1050°C (1), 1200°C (2), 1550°C (3), 2100°C (4). Точки A и B соответствуют изменению релаксационных процессов.

мой интегрированием обобщенного закона Гука:

$$Q^{-1}(t) = a_{\infty}^{-1} + (a_0^{-1} - a_{\infty}^{-1}) \exp(-\frac{t}{\tau}), \quad (19)$$

в логарифмическом масштабе хорошо видны переломы, указывающие на смену определяющих релаксацию механизмов (точки A, B). С повышением температуры изломы происходят раньше, при отжиге деформированного образца выше 1800°C (кривая 4) первый перелом (A) уже не обнаруживается, а ниже 1200°C (кривая 1) еще не выявляется второй перелом (B). Анализ полученных результатов [28] показывает возможность оценки энергии активации элементарных процессов, сопутствующих возврату и рекристаллизации. В предположении действия одного релаксационного механизма со временем релаксации τ кинетика уменьшения внутреннего трения выражается зависимостью (19), получаемой

где a_0^{-1} и a_∞^{-1} - начальное и установившееся после отжига внутреннее трение. Время релаксации меняется с температурой по закону:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{h}{\kappa T}\right), \quad (20)$$

где h - энергия активации релаксационного процесса. Полагая, что для состояний с близкими температурами a_0^{-1} , a_∞^{-1} и материальная постоянная τ_0 (обратная средней частоте тепловых колебаний) одинаковы, вводим степень относительного уменьшения внутреннего трения q :

$$q = \frac{a^{-1}(t) - a_\infty^{-1}}{a_0^{-1} - a_\infty^{-1}}, \quad \ln q = -\frac{t}{\tau} = -\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{h}{\kappa T}\right). \quad (21)$$

Из уравнения (21), аналогичного кинетическому уравнению рекристаллизации (12), при $q = const$ получаем:

$$h = \frac{\kappa \ln \frac{t_1}{t_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (22)$$

В соответствии со скоростью протекания структурной релаксации при отжиге происходит падение величины q . Изломы кинетических кривых вида, изображенных на рис. 4, соответствуют переходу от механизмов с меньшей к механизмам с большей энергией активации, и соответствующие значения h могут быть оценены для родственных участков соседних изотермических кривых. Более точной оценкой h является расчет по кривым (рис. 5), построенным для температурной зависимости ($\frac{1}{T}$) времени появления излома - смены механизмов релаксации.

Расчеты и сопоставление с данными микроструктурных, рентгеноструктурных, электрофизических исследований для вольфрама позволили сделать вывод, что при отжиге вначале происходит перемещение бивакансий и групп вакансий ($h = 0,4 - 0,6$ эв), затем начинают перемещаться отдельные вакансии и незакрепленные дислокации (h до 2 эв), после чего приходят в движение стенки краевых дислокаций, атомы примесей, призматические дислокации, происходит самодиффузия (h от 4 до 7 эв).

При снятии температурной зависимости внутреннего трения деформированного кристалла обнаруживают монотонное возрастание $Q^{-1}(T)$ и отдельные пики на кривой, соответствующие

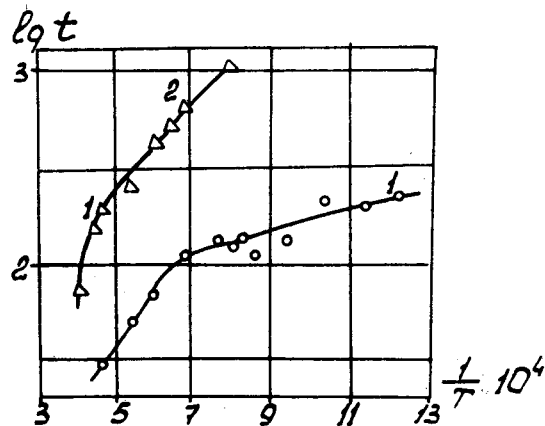


Рис. 5. Температурная зависимость времени изменения определяющего релаксационного процесса для тонкого проволочного вольфрама: 1 - первые изломы, точки А; 2 - вторые изломы, точки В.

релаксационным максимумам, для которых выполняется условие $\omega \tau = 1$. Частота колебаний образца может изменяться в широких пределах. При рекристаллизации уменьшается уровень внутреннего трения до фона, но отдельные пики могут сохраняться. Изменением степени деформации [29] и содержания примесей в образцах [30] исследовалась природа отдельных максимумов и фона. Уровень фона внутреннего трения рекристаллизованных образцов в пределе описывается экспоненциальной зависимостью вида (23):

$$Q^{-1}(T) = a_0^{-1} \exp\left(-\frac{h}{\kappa T}\right), \quad (23)$$

а энергия активации релаксационных процессов, вызывающих пики, может быть оценена по формуле Верта [31]:

$$h = \kappa T \ln \frac{\kappa T}{h \omega} + T \Delta s, \quad (24)$$

где Δs - изменение энтропии на 1 атом ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ эв). Кривые температурной зависимости внутреннего трения для двух проволочных образцов вольфрама, деформированных и рекристаллизованных, отличающихся жаропрочностью, представлены на рис. 6.

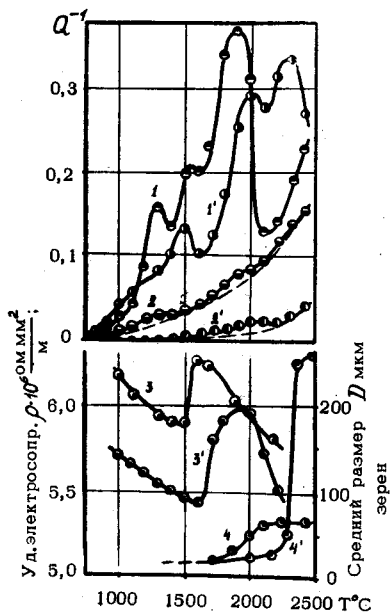


Рис. 6. Кривые температурной зависимости внутреннего трения Q^{-1} деформированного (1, 1') и рекристаллизованного (2, 2') тонкого проволоочного вольфрама, отличающегося содержанием и распределением примеси.

зававшихся при рекристаллизации обработки. Третий пик наблюдается в области температуры собирательной рекристаллизации, ему соответствует и резкое увеличение размера зерен (кривые 4, 4'). Энергия активации h для этого пика достигает 6,6 эв для вольфрама с кремниево-алюминиевой присадкой (до 0,05 вес.%) и уменьшается до 4,9 эв для зонноочищенного вольфрама (примесей $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%). Соответственно смещению пика влево наблюдается рост фона внутреннего трения. Для кривых фона в координатах $\ln Q^{-1} - \frac{1}{T}$ удалось обнаружить изломы, аналогичные изображенным на рис. 4, разделяющие фон на высоко-

показано изменение электросопротивления при комнатной температуре и среднего размера зерен при рекристаллизации этих образцов. Исследования подтвердили существование соответствия между релаксационным спектром и фоном внутреннего трения: при смещении спектра в сторону низких температур фон возрастает и наоборот. При этом каждый релаксационный механизм дает по (23) вклад в фон и, в соответствии с энергией активации по условию резонанса (24), дает пик внутреннего трения при некоторой температуре T_{max} . Первый пик внутреннего трения обнаруживается в области температур рекристаллизации обработки и его энергия соответствует $U_{эф}$ рекристаллизации. Второй пик связан с перемещением примесей, возрастание электросопротивления при T_{max} этого пика (кривые 3, 3' рис. 6) подтверждает сегрегацию примесей на границах зерен, образовавшихся при рекристаллизации обработки. Третий пик наблюдается в области температуры собирательной рекристаллизации, ему соответствует и резкое увеличение размера зерен (кривые 4, 4'). Энергия активации h для этого пика достигает 6,6 эв для вольфрама с кремниево-алюминиевой присадкой (до 0,05 вес.%) и уменьшается до 4,9 эв для зонноочищенного вольфрама (примесей $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%). Соответственно смещению пика влево наблюдается рост фона внутреннего трения. Для кривых фона в координатах $\ln Q^{-1} - \frac{1}{T}$ удалось обнаружить изломы, аналогичные изображенным на рис. 4, разделяющие фон на высоко-

температурную и низкотемпературную ветви. Легирование смещает точки излома, увеличивая энергию связи в решетке. Удастся показать вакансионный пик, а пик внутреннего трения, вызванный движением бивакансий, проявляется при 150°K [30]. Возможно разделение вкладов в фон каждого из релаксационных процессов. Прямые измерения внутреннего трения на тонких слоях могут быть проведены применением поверхностных ультразвуковых волн или с помощью миниатюрных крутильных маятников, применяемых для исследования в вакууме релаксационных свойств нитевидных кристаллов, диаметром от 4 мк [32]. Изучение этим методом низкочастотной релаксации на слоях германия, полученных в различных условиях кристаллизации и термической обработки и сопоставление с изменением электрических свойств позволило выяснить участие вакансий в акцепторной проводимости. На рис. 7 приведены кривые температурной зависимости внутреннего трения тонкого монокристаллического слоя германия.

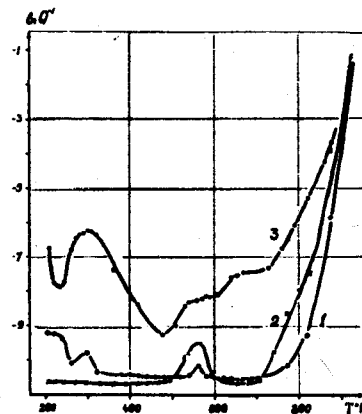


Рис. 7. Кривые температурной зависимости внутреннего трения в монокристаллическом слое германия (50 мк): 1 - после выращивания на ориентирующей подложке и отделения; 2 - после закалки от 1000°C ; 3 - после закалки от 1100°C .

В заключение следует отметить, что хотя основной задачей физики тонких плёнок является получение и изучение свойств монокристаллических слоев, теория процессов, способствующих повышению совершенства пленок, а также теория старения пленок, в том числе и монокристаллических, полученных различными методами, не может быть построена без учета рекристаллизационных закономерностей и особенностей релаксационных процессов в тонких слоях.

1. D.W.Pashley. *Advances in Physics*, I4, № 55, 327 (1965).
2. Ф.А.Кузнецов, Т.П. Смирнова. *Вычислительные системы, СО АН СССР*, в. 15, 39 (1965).
3. Л.К.Бейзигер, И.К. Витол. *Кристаллография, АН СССР*, 9, в. 2, 308 (1964).
4. R.E.Thun. *Physics of thin films*, I, 1963, Acad. Press, 187.
5. Л.С. Палатник, М.Н. Набока, Н.Т. Гладких. *Кристаллография*, 10, в. 4, 399 (1965).
6. Z.Malek, W.Schüppel. *Ferromagnetische dünne Schichten. Akademie-Verl., Berlin, 1964. Physica status solidi, Vol. 2, 1962. Перевод: Тонкие ферромагнитные пленки. Мир, 1964, стр. 61.*
7. J.E.Burke, D.Turnbull. *Progress in Metal Physics*, L.3, p. 220, 1952. Перевод: *Успехи физики металлов, вып. I, стр. 368, 1956.*
8. С.С. Горелик, М.П. Усиков. *Физика металлов и металловедение*, 17, в. I, 63 (1964).
9. Л.Н. Александров, *Известия вузов, Физика*, № 2, 77 (1961).
10. W.W.Mullins. *Acta metallurgica*, 6, № 6, 414 (1958).
11. Б.Я. Лобов. *Проблемы металловедения и физики металлов*, № 5, 294 (1958), *Металлургиздат.*
12. Л.Н. Александров. *Известия Вузов, Черная металлургия*, № 6, 103, (1961).
13. Л.Н. Александров. *Известия Вузов, Физика*, № 6, 135 (1963).
14. Л.Н. Александров. *Механизм и кинетика кристаллизации, АН БССР, 1964, стр. 386.*
15. В.И. Иванов, К.А. Осипов. *Возврат и рекристаллизация в металлах при быстром нагреве. Москва, Наука, 1964.*
16. Ф.А. Кузнецов, Т.П. Смирнова, И.Н. Тороповская. *Сб. Синтез и рост кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск, Наука, 1965, стр. 36.*
17. Л.Н. Александров. *Физика твердого тела, Ученые записки* № 36, Саранск, Мордиз, 1964, стр. 3.
18. P.Beck. *Zeitschrift für Metallkunde*, 52, I, 13 (1961).
19. Л.Н. Александров, А.Н. Коган. *Сборник "Физика твердого тела", Саранск, Мордиз, 1966, стр. 23. Физика металлов и металловедение, 23, в. 4, 668 (1967).*
20. J.Cahn. *Acta metallurgica*, 10, 9, 789 (1962).
21. Л.Н. Александров, Ю.М. Александрова. *Сборник Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965, стр. 100.*
22. Л.Н. Александров. *Механизм и кинетика кристаллизации, АН БССР, Минск, 1964, стр. 392.*
23. Я.Е. Гегузин. *Макроскопические дефекты в металлах. Металлургиздат, 1962.*
24. Л.С. Палатник, Н.Т. Гладких, Л.В. Герловская. *Физика металлов и металловедение*, 20, 396 (1965).
25. B.Ja. Pines, Nguyen Xuan Chah. *Physica Status Solidi*, 13, 225 (1966).
26. K.Lücke. *Zeitschrift F Metallkun*, 53, N1, 57 (1962)
27. Л.Н. Александров, В.С. Мордюк. *Новые машины и приборы для испытания металлов. Металлургиздат, 1963, стр. 132.*
28. Л.Н. Александров, В.Н. Орлов. *Релаксационные явления в металлах и сплавах. Москва, Металлургиздат, 1963, стр. 292.*
29. Л.Н. Александров, В.С. Мордюк, Л.Ф. Савина. *Физика твердого тела, АН СССР*, 7, 3153 (1965).
30. Л.Н. Александров, В.С. Мордюк. *Физика металлов и металловедение, АН СССР*, 21, 103 (1966).
31. C.Wert, J.Marx. *Acta metallurgica*. 1, N1, 113 (1953).
32. В.С. Постников, А.М. Беляев. *Релаксационные явления в твердых телах. Рефераты докладов. Воронеж, 1965, стр. 81.*
33. Л.Н. Александров. *Сб. Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Новосибирск, 1967, стр. 3.*

Институт физики
полупроводников
СО АН СССР .

Поступила в редакцию
31.X.1967 г.