

**ЭВОЛЮЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ИМПУЛЬСНОМ
ФОТОННОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ (ОБЗОР)**

Т.Л. Тураева

Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14
Тел.: (8473) 246-27-00, e-mail: tlturaeva@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 06.06.15 Заключение совета экспертов: 09.06.15 Принято к публикации: 12.06.15

Представлен обзор работ, посвященных исследованию термического воздействия на тонкопленочные структуры Ag-Cu, Au-Pt и Cu-Ni и сравнительному исследованию влияния импульсной фотонной обработки излучением ксеноновых ламп и термической обработки в эквивалентных температурных условиях на процесс рекристаллизации однофазных поликристаллических пленок благородных металлов Au, Pt и Pd.

Ключевые слова: тонкие пленки, межфазные границы, дислокации несоответствия, решетка совпадающих узлов, импульсная фотонная обработка, структура, ориентация, термический отжиг.

**EVOLUTION OF THIN-FILM STRUCTURES BY THERMAL
AND PULSED PHOTON EFFECTS**

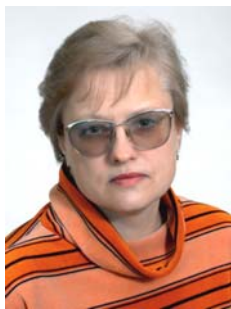
T.L. Turaeva

Voronezh State Technical University
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
Tel.: (8473) 246-27-00, e-mail: tlturaeva@mail.ru

Referred: 06.06.15 Expertise: 09.06.15 Accepted: 12.06.15

Presents a review of works devoted to the study of thermal effects in thin-film patterns of the Ag-Cu, Au-Pt and Cu-Ni and comparative study of the effect of pulsed photon radiation treatment xenon lamps and heat treatment equivalent temperature conditions on the process of recrystallization of single-phase polycrystalline films of noble metals Au, Pt and Pd.

Keywords: thin films, interphase boundaries, misfit dislocations, lattice matching nodes, pulse photon processing, structure, orientation, thermal annealing.



Татьяна Леонидовна
Тураева
Tatiana L. Turaeva

Сведения об авторе: доцент, канд. физ.-мат. наук, зав. кафедрой физики Воронежского государственного технического университета (ВГТУ).

Образование: Воронежский политехнический институт по специальности «Физика твердого тела» (1983).

Область научных интересов: материаловедение тонких пленок и наноструктур.

Публикации: 62.

Information about the author: associate Professor, candidate of phys.-math. sciences, head of Department of Physics, Voronezh State Technical University (VSTU).

Education: Voronezh Polytechnic Institute (VPI), "The Solid State Physics" (1983).

Research area: materials science of thin films and nanostructures.

Publications: 62.

Введение

Для создания гетерофазных структур применяют различные способы повышения диффузионной активности атомов, обеспечивающие локализацию энергии для активации процессов твердофазных реакций. Одним из основных способов является термическая обработка (ТО) при относительно высоких температурах в течение нескольких десятков минут. Однако интенсификация подвижности атомов путем проведения процесса при повышенных температурах в ряде случаев сопровождается ухудшением физико-механических свойств изделий вследствие роста зерна и охрупчивания материала. Если речь идет о гетероструктурах, содержащих полупроводниковые фазы, то длительная термообработка может привести к нежелательному диффузионному перераспределению легирующих элементов в уже сформированных *p-n* переходах, внедрению быстродиффундирующих примесей из металла в объем пластины и т.д. Известны и другие способы повышения диффузионной подвижности атомов: электронно-лучевая, ионно-лучевая обработка.

В ряде исследований выявлены эффекты фотонного воздействия на металлы и металлосодержащие гетероструктуры. Экспериментально установлены эффекты как лазерного излучения [1, 2], так и излучений со значительно меньшими значениями потока световой энергии: воздействие ультрафиолетового излучения дейтериевой лампы в спектральном диапазоне 0,1–0,2 мкм на свойства алюминиевых пленок отмечено в [3]; ускорение силицидо- и карбидообразования в металлосодержащих гетероструктурах в результате импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп показано авторами работ [4, 5].

При таких воздействиях в материалах образуются новые фазы и, соответственно, межфазные границы (МГ), в системах реализуются оптимальные ориентационные соотношения: когда имеется несоответствие по параметру (f_0) и разориентации решеток (θ) МГ свойственна собственная релаксированная периодическая структура с периодом, равным периоду 0-решеток.

К моменту постановки настоящей работы был накоплен большой экспериментальный материал по исследованию МГ эпитаксиального типа в системах с малым несоответствием параметров кристаллических решеток. Показана возможность применения моделей решетки совпадающих узлов (PCY) и 0-решетки, созданных для описания границ зерен (ГЗ), к МГ в системах с большим несоответствием параметров и к МГ кручения (к несоответствию f_0 добавляется несоответствие по углу $\Delta\theta$). Однако специальные МГ, кроме границ, соответствующих ориентационным соотношениям Нишиямы – Вассермана и Курдюмова – Закса, практически не исследовали.

Поскольку сложность совокупного процесса при твердофазных реакциях в гетеросистемах затрудняет количественную оценку эффекта фотонной обработки, то было проведено сравнительное исследование влияния ИФО излучением ксеноновых ламп и ТО в эквивалентных термических условиях на процесс рекристаллизации однофазных поликристаллических пленок благородных металлов Au, Pt и Pd, контролируемый самодиффузией и миграцией межзеренных границ.

Методика эксперимента

Для экспериментального определения характера зависимости энергии МГ от угла разориентации кристаллических решеток фаз и выявления специальных МГ использована методика, в основе которой лежит диффузионное спекание монокристаллических пленок одной фазы и одноориентационных островковых пленок второй фазы с электронно-дифракционным контролем ориентационных изменений в островковой фазе [6–8].

Монокристаллические пленки получали методом термического испарения Au, Ag и Cu из вольфрамовых корзиночек, Pt и Ni с вольфрамовой нити диаметром 1 мм. Для получения более совершенных монокристаллических пленок и наступления сплошности на более ранних стадиях роста поток конденсируемых атомов ионизировали с помощью электронной пушки. Скорость конденсации и температура подложки подбирались таким образом, чтобы

обеспечить получение совершенных монокристаллических пленок и островковых пленок с максимальным размером островков. На ранней стадии роста пленок для закрепления зародышей напылялся тонкий слой углерода методом дугового распыления углеродных стержней.

Выявление низкоэнергетических межфазных границ проводили методом спекания островков одной фазы с монокристаллической пленкой другой. Этот метод обеспечивает надежную статистику, одну плоскостную ориентацию островков, возможность интегральной оценки ориентации островков по картине дифракции электронов и возможность наблюдения структуры МГ. На поверхность монокристаллической пленки одного металла помещали зафиксированную углеродной пленкой одноориентационную островковую пленку другого металла в заданной относительной разориентации (вблизи специальной). Полученные таким образом образцы разрезали на части: одна часть образца для исследования ориентации и структуры до отжига, вторая – после отжига.

Системы Au-Pt отжигали на воздухе при температуре 800 К, время отжига составляло 1-3 часа. Системы Ag-Cu и Cu-Ni спекали в среде водорода при $T = 540-570$ К в течение 0,5-1 часа.

Для создания МГ монокристаллические пленки металлов складывали так, чтобы между ними выполнялось заданное ориентационное соотношение. Затем их делили на две части: для исследования исходного образца и после отжига. Полученные бикристаллы Au-Pt отжигали на воздухе, Ag-Cu и Cu-Ni в среде H_2 при указанных выше режимах.

Для изучения закономерностей рекристаллизации тонких металлических пленок были подготовлены следующие типы гетероструктур: Au-SiO₂-Si-SiO₂-Au, Pt-SiO₂-Si-SiO₂, Pd-SiO₂-Si-SiO₂-Pd. ИФО проводили в вакууме при давлении 10^{-3} Па на установке УОЛП – 1М пакетами импульсов длительностью 0,01 с в течение 2 с. Значения потока поглощаемой образцом энергии (E_n) рассчитаны с учетом эффективных коэффициентов отражения исследуемых материалов в действующем диапазоне длин волн и составили 80-175 Дж/см² для Au и 100-230 Дж/см² для Pt и Pd, что соответствует потоку фотонов порядка 10^{20} квантов/см². Температуру для термического отжига определяли в соответствии с методикой, описанной в [5].

Эквивалентные по температурному режиму ИФО и ТО были реализованы в двух вариантах: 1) при двухстороннем нанесении пленки металла (гетероструктуры Au-SiO₂-Si-SiO₂-Au и Pd-SiO₂-Si-SiO₂-Pd) – облучением образцов с одной стороны, обеспечивающим в силу малого перепада температур практически одинаковый температурный режим для обеих пленок Au (Pd) (согласно [9] разница температур на обеих сторонах не превышает 2,5 К и устанавливается за 1,2 с); 2) при одностороннем нанесении пленки (гетероструктура Pt-SiO₂-Si-SiO₂) – опусканием образца в коаксиальную печь на 2 с при температуре

печи, обеспечивающей установившуюся при ИФО температуру образца (T_y). Поскольку оптические и теплофизические характеристики металлов в зависимости от температуры изменяются в достаточно широком диапазоне, то рассчитанные значения T_y , а значит, и значения температуры печи, лишь в некотором приближении можно считать эквивалентными истинной T_y образцов при соответствующих режимах ИФО. В связи с этим для оценки близости рассчитанных и истинных значений T_y образцы гетероструктур Au-SiO₂-Si-SiO₂-Au отжигали и погружением в коаксиальную печь.

Структурные изменения в пленках после ИФО и ТО исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

Система Ag-Cu

Межфазная граница (001)[100]Ag || (110)[1 $\bar{1}$ 1]Cu. На рис. 1 приведены электронограмма исходного двуслойного образца Ag-Cu и увеличенные фрагменты электронограмм от исходного образца и после термического отжига различной длительности. Увеличенные фрагменты электронограмм свидетельствуют об ориентационных изменениях, происходящих при отжиге.

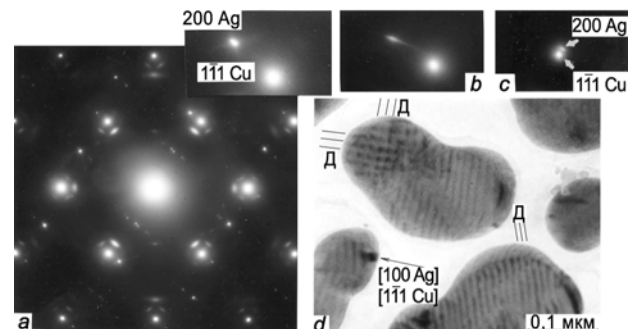


Рис. 1. Электронограмма (a) и увеличенные фрагменты исходного образца с разориентацией вблизи (001)[100]Ag || (110)[1 $\bar{1}$ 1]Cu (a) и после отжига в течение 0,3 ч (b) и 0,5 ч (c); d – микрофотография образца после отжига

Fig. 1. Electronography (a) and enlarged fragments of the original sample misorientation close to (001)[100]Ag || (110)[1 $\bar{1}$ 1]Cu (a) and after annealing within 0,3 h (b) and 0,5 h (c); (d) – micrograph of the sample after annealing

В образцах, отожженных при $T = 580$ К в течение 0,3 ч, наблюдается непрерывный ряд углов разориентации от $\Delta\theta \approx 9$ до $\Delta\theta = 0^\circ$ (рис. 1, b). Отжиг при той же температуре в течение 0,5 часа приводит к полной перестройке островковой структуры в ориентацию совпадения, для которой $\Delta\theta = 0$ (рис. 1, c). Таким образом, при отжиге происходит вращение островков Ag в ориентацию $\langle 100 \rangle Ag \parallel [1 \bar{1} 1] Cu$ при сохранении плоскостной ориентации. Существенных

морфологических изменений в процессе спекания не произошло, однако очевидны структурные изменения. В островках после отжига появился периодический контраст, имеющий дислокационную природу, т.е. несоответствие на этой МГ устраняется двумя ортогональными системами дислокаций.

Межфазная граница $(111)[0\bar{1}1]\text{Ag} \parallel (001)[110]\text{Cu}$. Для МГ данной ориентации ориентационные изменения в процессе термического отжига не выявлены, однако произошли существенные морфологические и структурные изменения: нарушилась сплошность пленки Ag из-за ее автокоалесценции вследствие незначительной межфазной связи и на двухслойных участках образца образовались системы дислокаций. Для объяснения их природы рассмотрена геометрия решетки, образующейся при соответствующем наложении решеток Ag и Cu. Несовпадение параллельных плоскостей типа (110) при сопряжении фаз может компенсироваться решеточными дислокациями с вектором Бюргерса типа $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Если считать, что межфазная граница релаксирует к некоторой средней решетке и вектор Бюргерса является ее вектором $\vec{b} = a_{\text{cp}}/2 \langle 110 \rangle$, то период дислокаций, рассчитанный по формуле $P_d = |\vec{b}|/F_0$, составляет $\sim 24,73$ нм.

Экспериментально наблюдаемые дислокации входят в островки Ag, образовавшиеся в процессе нарушения сплошности, в трех направлениях, перпендикулярных $\langle 110 \rangle$ Ag, однако максимальная плотность дислокаций достигается в одном направлении, перпендикулярном $[01\bar{1}]\text{Ag} \parallel [1\bar{1}0]\text{Cu}$. Период дислокаций, измеренный по микрофотографии, составляет $\sim 24,0$ нм, что соответствует расчетному значению. Таким образом, установлено, что на межфазной границе $(111)[0\bar{1}1]\text{Ag} \parallel (001)[110]\text{Cu}$ отклонение от точной PCY компенсируется системой дислокаций с решеточным вектором Бюргерса [7, 10].

Система Pt-Au. $(001)\text{Pt} \parallel (001)\text{Au}$

На рис. 2 приведены электронограммы, полученные от исходного двуслойного образца $(001)\text{Pt} \parallel (001)\text{Au}$ с исходной разориентацией $\theta_{\text{и}} \approx 38^\circ$ (ближайшая ориентация совпадения $\theta_{\text{к}} = 36,87^\circ$) до (а) и после (b) отжига.

Анализ электронограмм показал, что после отжига появились ранее отсутствовавшие отражения Pt в окрестности отражений Au (расположены по дуге окружности и на рис. 1, b показаны стрелкой). Это свидетельствует о том, что островки Pt в процессе поворота от исходного положения с $\theta_{\text{и}} \approx 38^\circ$ до $\theta = 0^\circ$ не фиксируются в ориентациях близкого совпадения, находящихся в этом интервале.

Если в исходных образцах Pt наряду с островками $(001)\text{Pt} \parallel (001)\text{Au}$ присутствовали островки с плоскостной ориентацией $(111)\text{Pt} \parallel (001)\text{Au}$ (что свойственно эпитаксиальным островковым пленкам ГЦК ме-

таллов на NaCl), то при отжиге наблюдается взаимная ориентация $(111)[1\bar{1}0]\text{Au} \parallel (111)[1\bar{1}0]\text{Pt}$. При этом происходит разрушение монокристаллической пленки Au, нарушается ее сплошность. Природа наблюдаемого эффекта заключается в том, что, во-первых, поверхностная энергия для грани (111) ГЦК металлов на 13,3% меньше, чем для (001) [11]; во-вторых, парциальный коэффициент диффузии Au в Pt выше. Поэтому перестройка островка в ориентацию (001) невыгодна, и при отжиге при островковая область сплошной пленки Au (001) становится источником для диффузии атомов Au в островки (111) Pt. В итоге происходит образование лунки или сплошного отверстия в пленке Au.

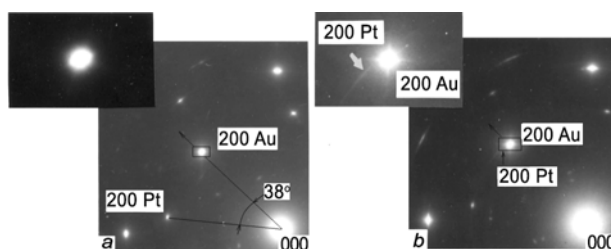


Рис. 2. Фрагменты электронограмм исходного образца островковая пленка $(001)\text{Pt}$ – монокристаллическая пленка $(001)\text{Au}$ с $\theta_{\text{и}} \approx 38^\circ$ (ось разориентации $\langle 001 \rangle$) до (а) и после отжига (b)

Fig. 2. Fragments of electron diffraction initial sample insular film $(001)\text{Pt}$ – monocrystalline film $(001)\text{Au}$ with $\theta_{\text{и}} \approx 38^\circ$ (axis orientation of $\langle 001 \rangle$) before (a) and after annealing (b)

Трехслойная структура в системах Au-Pt и Cu-Ni

Анализ электронограмм от спеченных монокристаллических пленок ориентаций (001) систем Au-Pt и Cu-Ni, развернутых друг относительно друга на углы, близкие к специальным $(18,5$ и $36,9^\circ)$, показал, что они отвечают дифракции на трехслойных структурах. В результате диффузии происходит перестройка сопрягающихся решеток вблизи МГ во взаимно параллельную ориентацию с $\theta = 0$, в то время как слой, удаленный от МГ, остается в исходной ориентации, т.е. формируется трехслойная структура, схема которой показана на рис. 3. При этом между пленкой Pt и твердым раствором на основе $\text{Au}(\alpha_1)$ формируется МГ с $\theta = 0$, а пленка Au находится в высокоугловой разориентации $36,9^\circ$ относительно твердого раствора и между ними образуется специальная МГ с очень малым несоответствием. Измеренный период и направление наблюдаемой дислокационной структуры соответствуют рассчитанным для МГ Pt-твердый раствор на основе Au ($a = 0,405$ нм) с $\theta = 0$.



Рис. 3. Схема образовавшейся трехслойной структуры
Fig. 3. The scheme formed three-layer structure

Аналогичная трехслойная структура после отжига образовалась и в бикристаллах Cu-Ni. Наблюдается структура МГ с $\theta = 0$, период дислокаций составляет 11 нм, что соответствует уменьшению несоответствия на ней до величины $f_0 = 0,023$ за счет диффузионного перемешивания слоев и сближения параметров решеток при образовании твердого раствора (несоответствие между кристаллическими решетками Cu и Ni составляет 0,026).

Таким образом, при спекании пленок данных систем в ориентационном соотношении, отвечающем точной зернограницной ориентации совпадения, выгоднее образование трехслойных структур с параллельной межфазной границей и специальной МГ с очень малым несоответствием.

Монокристаллическая пленка Au (110) – монокристаллическая пленка Pt (110)

Методом машинного моделирования было показано, что для границ зерен глубина энергетического минимума, соответствующего двойниковой ориентации ($\kappa = 70,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$), сравнима с соответствующей величиной для параллельной ориентации. В то же время эта ориентация обнаруживается в системе Ag-Cu. Для оценки предельной величины несоответствия f_0 , при которой существование двойниковых межфазных границ энергетически оправданно, и для выявления возможности реализации таких границ в системах со средней величиной f_0 провели эксперимент по спеканию двухслойных пленок (110)Pt || (110)Au.

Ориентационные и субструктурные изменения, происходящие в образце (110)Pt || (110)Au с исходной разориентацией $\kappa \approx 16^\circ$ проиллюстрированы на рис. 4. Ближайшая ориентация совпадения для этой МГ соответствует углу разориентации $\kappa = 19,47^\circ$ ($F_0 = 0,019$; $\Sigma_1/\Sigma_2 = 9/8$). Как видно из рис. 4, с, на электронограмме отожженного образца появляются отражения, векторы которых $\vec{g}_{Au} \parallel \vec{g}_{Pt}$, что свидетельствует о взаимной параллельной ориентации кристаллических решеток Au и Pt.

На рис. 4, d наблюдается одна система дислокаций, направление линий которых близко к общему направлению $\langle 100 \rangle$ Au, Pt, а период соответствует рассчитанному для дислокаций с вектором Бюргерса

$$\vec{b} = \frac{a}{2} [1\bar{1}0].$$

Межфазные дислокации вводятся на МГ переползанием дислокационных полупетель, зародившихся на поверхности одной из пленок. При спекании монокристаллических пленок (110)Au и (110)Pt, развернутых друг относительно друга на угол, близкий к специальному $\kappa = 70,5^\circ$, формируется МГ с $\kappa = 0$ с дислокационной структурой, аналогичной представленной на рис. 4. Направление линий дислокаций с вектором Бюргерса $\vec{b}_1$ близко к общему направлению $\langle 001 \rangle$ Au, Pt [8].

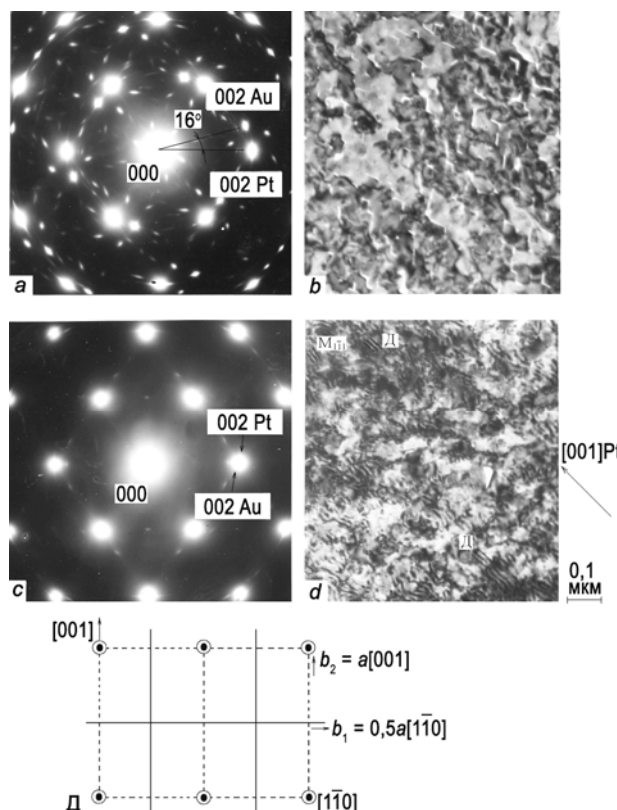


Рис. 4. Электронограммы и микрофотографии образца монокристаллическая пленка (110)Au – монокристаллическая пленка (110)Pt с $\kappa \approx 16^\circ$ до отжига (a, b) и после отжига (c, d); e – сетка межфазных дислокаций при параллельном сопряжении решеток по плоскости (110)

Fig. 4. The electron diffraction patterns and micrographs of sample single-crystal film (110)Au – single-crystal film (110)Pt with $\kappa \approx 16^\circ$ before annealing (a, b) and after annealing (c, d); e – grid interfacial dislocations with a parallel pair of lattices in the plane (110)

Таким образом, на примере системе Ag-Cu показано, что при несоответствии параметров кристаллических решеток $f_0 \approx 0,04$ возможна ориентация совпадения, отвечающая двойниковой в однородных материалах ($\langle 110 \rangle$, $\kappa = 70,5^\circ$). В то же время энергия МГ (110)Au-(110)Pt с $\kappa = 0$ значительно ниже, чем и определяется ее предпочтительность при спекании монокристаллических пленок [12].

Рекристаллизация тонких металлических пленок при ИФО

С целью установления эффекта ИФО на процесс рекристаллизации были проведены сравнительные исследования структурных изменений, происходящих при импульсной фотонной и эквивалентной термической обработке тонких пленок благородных металлов.

Все исходные пленки Au, Pt и Pd представляли собой нанодисперсные структуры: средний размер зерен Au около 20, Pt – 9,5, Pd – 20 нм. Микрофотографии структур пленок Au после ИФО и ТО приведены на рис. 5. Аналогичные изменения происходят

и в пленках Pt и Pd. Для всех исследованных образцов установлена разница средних линейных размеров зерен после ИФО и эквивалентной ТО, которая указывает на то, что при ИФО рекристаллизация металлических пленок идет активнее, чем при ТО. Характерной для всех металлов является неоднородность зеренной субструктуры на всех стадиях отжига, т.е. отдельные микроскопические участки образца рекристаллизуются с разной скоростью. Увеличение E_n при ИФО и T_y при ТО приводит к относительному увеличению размеров областей крупных зерен и уменьшению областей мелких зерен.

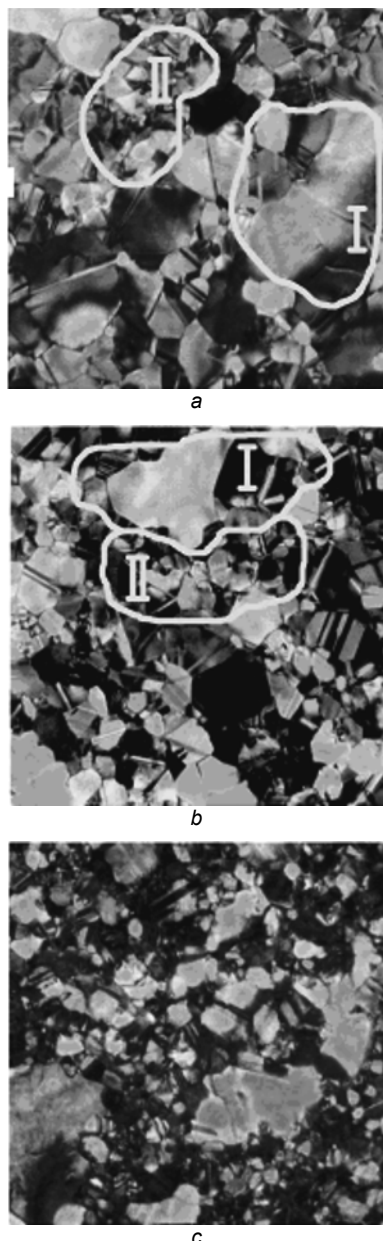


Рис. 5. Микрофотографии структуры пленок Au после ИФО с $E_n = 120 \text{ Дж/см}^2$ (a) и после ТО при температуре 1015 К (b – облучением; c – в печи)

Fig. 5. Micrograph of the structure of the Au film after IPV with $E_n = 120 \text{ j/cm}^2$ (a) and after annealing at a temperature of 1015 K (b – irradiation; c – in the oven)

При воздействии достаточно больших потоков энергии при ИФО неоднородность уменьшается за счет уменьшения относительной доли мелких зерен.

Из сравнения микрофотографий пленок Au после ТО погружением в печь (рис. 5, b) и облучением (рис. 5, c) следует идентичность характера структурных изменений при обоих способах нагрева. Обработка пленок Au в режиме, по расчетам близком к температуре плавления ($E_n = 175 \text{ Дж/см}^2$ и $T_y = 1340 \text{ К}$), изменяет рельеф поверхности, как плавление металлической пленки, что подтверждает правильность расчета температуры T_y . Для количественной оценки эффекта фотонной активации были рассчитаны зависимости средней скорости роста зерен (ν) пленок исследованных металлов от температуры при ИФО и ТО. Графики зависимости $\ln \nu$ от $1/T$ представлены на рис. 6. Все зависимости в пределах погрешности измерений аппроксимируются прямой линией, т.е. подчиняются соотношению Аррениуса. Для всех исследованных металлов обнаружено не только увеличение скорости роста зерен для каждой заданной температуры (все графики, построенные для образцов, прошедших ИФО, расположены выше по оси ординат, чем соответствующие графики для образцов после ТО), но и изменение угла наклона графиков к оси абсцисс (наклон графиков, построенных для образцов, прошедших ИФО, меньше, чем наклон соответствующих графиков для образцов после ТО). Рассчитанные значения энергии активации приведены на рис. 6. Для случая ТО они соответствуют известным величинам для процессов, контролирующих миграцию границ зерен [13]. Существенно меньшие величины энергии активации при ИФО свидетельствуют о дополнительном механизме элементарных процессов, контролирующих рекристаллизацию.

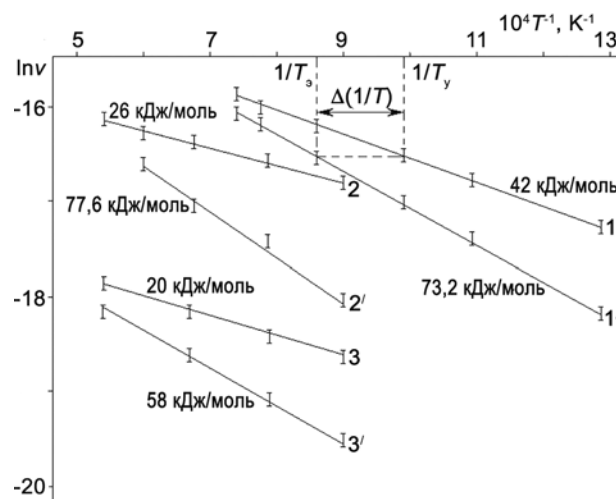


Рис. 6. Зависимости $\ln \nu$ от $1/T$ при рекристаллизации пленок: 1, 1' – Au для ИФО и ТО соответственно; 2, 2' – Pt; 3, 3' – Pd

Fig. 6. The dependence of $\ln \nu$ against $1/T$ in the recrystallization of the films: 1, 1' – Au for IPV and annealing corresponds respectively; 2, 2' – Pt; 3, 3' – Pd

При энергиях фотонов, соответствующих инфракрасной области спектра, электроны получают энергию за время импульса практически непрерывно, и переход в возбужденное состояние оказывается невозможным. В благородных металлах в видимой и ультрафиолетовой области начинается квантовое поглощение энергии фотонов электронами, например для Au $\lambda = 0,5$ мкм [14]. Поэтому при облучении образцов излучением ксеноновых ламп наряду с фоновым происходит возбуждение электронной подсистемы. Возбужденные электроны релаксируют большей частью безызлучательно [15].

Безызлучательный распад электронного возбуждения, локализованного в некотором малом объеме (точечные дефекты, примесь и т.п.), происходит благодаря электрон-фононному взаимодействию. Если это взаимодействие достаточно мало, то локализованное электронное возбуждение можно рассматривать как квазистационарное, резонансно взаимодействующее с кристаллическими фононами. В рамках теории нестационарных возмущений вероятность распада электронного возбуждения некоторого примесного центра является функцией плотности энергетических состояний, близких по значению энергии к квазистационарному. Поскольку количество таких состояний в веществе ограничено, возбужденное электронное состояние распадается с возбуждением колебаний лишь некоторых частот (мод нормальных колебаний), находящихся в «резонансе» с первоначальным состоянием. Это обстоятельство указывает на то, что сначала возбуждаются не все нормальные колебания кристалла, а только некоторые. Таким образом, в начальные моменты распада энергия электронного возбуждения сразу не переходит в энергию тепловых колебаний, которые отличаются равномерным распределением энергии по всем степеням свободы, и ограниченному числу возбужденных колебательных мод соответствуют колебания атомов кристалла с амплитудами, значительно превышающими тепловые. Это равносильно испусканию из места локализации первоначального электронного возбуждения большого количества фоонов, т.е. гиперзвука высокой интенсивности.

Проходя вглубь кристалла, гиперзвуковые волны способны произвести перестройку структуры кристалла, создать новые дефекты, что возможно лишь при очень высоких температурах. Такое воздействие можно описать эффективной температурой T_3 , при которой возможны такие же амплитуды колебаний. T_3 значительно выше T_y , причем с увеличением потока поступающей на образец энергии разность между ними $\Delta T = T_3 - T_y$ уменьшается. На рис. 6 показаны величины $1/T_3$ и $1/T_y$, характерные для пленок Au при воздействии на них световых потоков с $E_n = 120$ Дж/см² ($T_{y1} = 1170$ К, $T_{y1} = 1015$ К, $\Delta T_1 = 155$ К) и $E_n = 80$ Дж/см² ($T_{y2} = 955$ К, $T_{y2} = 775$ К, $\Delta T_2 = 180$ К).

В условиях распространения гиперзвуковой волны в кристалле весьма эффективным в диссипации

неравновесного состояния оказывается формирование большого количества точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов, которые могут самоорганизовываться и создавать скопления или пары Френкеля, т.е. при облучении происходит изменение структуры в наноразмерных областях. Образующиеся в кристалле группы атомов – краудины – имеют невысокую энергию активации миграции (несколько десятых долей эВ в расчете на 1 атом), что сопоставимо с полученными результатами (энергия активации роста зерен при ИФО в пленке Au в расчете на 1 атом составляет 0,42 эВ, в Pt – 0,26 эВ, в Pd – 0,2 эВ). Таким образом, в процессе ИФО становится возможной реализация дополнительного механизма самодиффузии и миграции межзеренных границ, обусловленного высокой подвижностью образовавшихся дефектов, что приводит к уменьшению энергии активации рекристаллизации.

В рамках предложенного механизма [16-22] можно объяснить и более значительное уменьшение энергии активации роста зерен в пленках Pt и Pd при ИФО по сравнению с ТО, чем в Au. При приблизительно равных условиях поглощения световой энергии в металлах большая теплопроводность Au, чем Pt и Pd, приводит к более быстрому переходу энергии в тепловые колебания решетки, в то время как меньшая теплопроводность Pt и Pd обуславливает большую перекачку поглощенной световой энергии в энергию гиперзвуковых волн.

Экспериментальные результаты и предложенный механизм хорошо согласуются с обнаруженным авторами [23] уменьшением энергии активации диффузии в металлических образцах Cu–Ag, Cu–Sb и Cu–Sn в результате облучения ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, а также с обнаруженной в [24] зависимостью структуры поверхности монокристалла меди от длины волны лазерного излучения.

Выводы

1. На примере системы Ag-Cu (большое несоответствие параметров $f_0 \approx 0,12$) подтвержден немонотонный характер зависимости энергии МГ от угла разориентации решеток сопрягающихся фаз. Показана принципиальная возможность реализации специальных МГ в системах с большим несоответствием параметров при определенных условиях. Установлено, что несоответствие РСУ на МГ устраняется междофазными дислокациями. Вектор Бюргерса дислокаций специальных МГ определяется или из совокупности векторов, соответствующих полной решетке наложений, или решеточных векторов (если имеются почти совпадающие направления малых индексов в решетках фаз).

2. Установлено, что при отжиге систем островковая пленка (001)Au (Pt) – монокристаллическая пленка (001)Pt (Au) при любых исходных азимутальных разориентировках происходит вращение островков в параллельную ориентацию ($\alpha = 0$). При этом не



фиксируются азимутальные ориентации, соответствующие зернограницным или межфазным ориентациям совпадения, что свидетельствует о монотонной зависимости энергии межфазной границы до и. Для пленок с ориентацией (110) наблюдается поворот островков Au (Pt) от исходных разориентаций 65-75° к ориентации совпадения $\alpha_K = 70,5^\circ$ ($\langle 110 \rangle$, $\Sigma_1/\Sigma_2 = 3/3$, $F_0 = f_0 \approx 0,04$), которая представляет аналог двойниковой границы. Эти результаты свидетельствуют о том, что в системах со средней величиной несоответствия специальные межфазные границы не реализуются.

3. Установлен различный характер взаимодействия островков Au с поверхностью монокристаллической пленки Pt и островков Pt с поверхностью монокристаллической пленки Au, что обусловлено различием парциальных коэффициентов диффузии в системе. В первом случае кроме вращения островков наблюдается и диффузионное растекание с образованием диффузионного слоя параллельного сопряжения, во втором – только поворот островков.

Показано, что суммарное несоответствие (по параметру и ориентации) компенсируется межфазными дислокациями смешанного типа с вектором Бюргерса

типа $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, а механизм поворота островков связан с выходом межфазных дислокаций из границы.

4. На примерах систем (001)Au – (001)Pt и (001)Cu – (001)Ni показано, что спекание монокристаллических пленок может сопровождаться расщеплением высокоугловых МГ ($\alpha_K = 18,5$ и $36,9^\circ$) на параллельную эпитаксиальную, через которую сопрягаются одна фаза с диффузионным слоем, и высокоугловую (специальную) МГ с малым несоответствием PCY, через которую сопрягаются диффузионный слой и вторая фаза.

5. Показано, что эффект ИФО излучением ксеноновых ламп проявляется в существенном ускорении роста зерен по сравнению с термически эквивалентным отжигом. Рассчитанные из экспериментальных данных значения энергии активации роста зерен при ИФО в 1,8-3,0 раза ниже, чем при ТО, что свидетельствует об изменении механизма процесса, контролирующего миграцию границ зерен. Эффект связывается с возможной активацией гиперзвуковых волн из-за сосуществования фононного и электронного возбуждений, локализованных в наноразмерных областях металлической пленки.

Список литературы

1. Paustovsky A.V., Shelud'ko V.E. Use of laser technology for modification of material properties (a review) // *Functional Materials*. 1999. Vol. 6, No. 5. P. 964-976.
2. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982.
3. Митрофанов А.В., Пудонин Ф.А., Филиппов М.Н. Контраст изображения алюминиевых пленок, прошедших радиационную обработку вакуумным ультрафиолетовым излучением // *Поверхность*. 1998. № 1. С. 79-86.
4. Иевлев В.М., Кушев С.Б., Санин В.Н. Твердофазный синтез силицидов при импульсной фотонной обработке гетеросистем Si – Me (Me: Pt, Pd, Ni, Mo, Ti) // *ФХОМ*. 2002. № 1. С. 27-31.
5. Иевлев В.М., Сербин О.В., Кушев С.Б. и др. Синтез пленок карбидов вольфрама при импульсной обработке пленочных гетероструктур W-C // *Вестник ВГТУ, Сер. Материаловедение*. 2002. Вып. 1.11. С. 87-93.
6. Тураева Т.Л. Специальные межфазные границы в пленочных системах Ag-Cu и Au-Pt. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 1990.
7. Бугаков А.В., Иевлев В.М., Тураева Т.Л. Специальные межфазные границы в системах с большим несоответствием параметров кристаллических решеток // *ФТТ*. 1990. Т. 32, № 9. С. 2711-2718.
8. Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Кушев С.Б. Вращение островков Au на поверхности Pt // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 1989. № 4. С. 48-52.

References

1. Paustovsky A.V., Shelud'ko V.E. Use of laser technology for modification of material properties (a review) // *Functional Materials*. 1999. Vol. 6, No. 5. P. 964-976.
2. Dvurečenskij A.V., Kačurin G.A., Nidaev E.V., Smirnov L.S. Impul'snyj otžig poluprovodnikovyh materialov. M.: Nauka, 1982.
3. Mitrofanov A.V., Pudonin F.A., Filippov M.N. Kontrast izobraženiâ alüminievych plenok, prošedših radiacionnuû obrabotku vakuumnym ul'trafiol'etovym izlučeniem // *Poverhnost'*. 1998. № 1. С. 79-86.
4. Ievlev V.M., Kušev S.B., Sanin V.N. Tverdogfaznyj sintez silicidov pri impul'snoj fotonnoj obrabotke geterosistem Si – Me (Me: Pt, Pd, Ni, Mo, Ti) // *FHOM*. 2002. № 1. С. 27-31.
5. Ievlev V.M., Serbin O.V., Kušev S.B. i dr. Sintez plenok karbidov vol'frama pri impul'snoj obrabotke plenočnyh geterostruktur W-C // *Vestnik VGTU, Ser. Materialovedenie*. 2002. Vyp. 1.11. С. 87-93.
6. Turaeva T.L. Special'nye mežfaznye granicy v plenočnyh sistemah Ag-Cu i Au-Pt. Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Voronež, 1990.
7. Bugakov A.V., Ievlev V.M., Turaeva T.L. Special'nye mežfaznye granicy v sistemah s bol'shim nesootvetstviem parametrov kristalličeskikh rešetok // *FTT*. 1990. T. 32, № 9. S. 2711-2718.
8. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Kušev S.B. Vrašenie ostrovkov Au na poverhnosti Pt // *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniâ*. 1989. № 4. S. 48-52.

9. Иевлев В.М., Кушев С.Б., Сербин О.В. и др. Эффект двухсторонней импульсной фотонной обработки гетероструктур Me-Si // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2001. № 1.10. С. 77-79.
10. Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Бурова С.В. Специальные межфазные границы в системе Ag-Cu // ФММ. 1990. Т. 70. № 8. С. 192-195.
11. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974.
12. Иевлев В.М., Бугаков А.В., Ирхин Б.П., Тураева Т.Л. Межфазные границы двойникового типа // ФТТ. 1991. Т. 33, № 10. С. 2882-2887.
13. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986.
14. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физ.-мат. лит., 1961.
15. Медведев Э.С., Ошеров В.И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
16. Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Латышев А.Н., Селиванов В.Н. Эффект фотонной активации процесса рекристаллизации металлических пленок // Докл. АН. 2003. Т. 393, № 4. С. 508-510.
17. Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Латышев А.Н., Синельников А.А., Селиванов В.Н. Влияние фотонного облучения на процесс рекристаллизации тонких металлических пленок // ФММ. 2007. Т. 103, № 1. С. 61-66.
18. Иевлев В.М., Латышев А.Н., Ковнеристый Ю.К., Тураева Т.Л., Вавилова В.В., Овчинников О.В., Селиванов В.Н., Сербин О.В. Механизм фотонной активации процесса рекристаллизации металлических пленок // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39, № 6. С. 455-461.
19. Ievlev V.M., Latyshev A.N., Selivanov V.N., Turaeva T.L., Sinelnikov A.A. Effect of photon irradiation on the process of recrystallization of thin metallic films // The Physics of Metals and Metallography. 2007. Vol. 103, No. 1. P. 58-63.
20. Тураева Т.Л. Термо- и фотоактивационные процессы эволюции субструктуры тонких металлических пленок // Неоднородные материалы и конструкции. Избр. труды Всероссийской конф. по проблемам науки и технологий. 2013. С. 113-129.
21. Тураева Т.Л., Синельников А.А. Эффект фотонного облучения в рекристаллизации тонких пленок Pd // Вестник ВГТУ. 2005. № 1.17. С. 45-48.
22. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Latyshev A.N., Selivanov V.N. Effect of photon activation of recrystallization of metal films // Doklady Physical Chemistry. 2003. Vol. 393, No. 4-6. P. 337-338.
23. Гуманский Г.А., Шпилевский Э.М. Влияние подпороговых излучений на диффузию в металлических системах / В сб. Ядерно-радиационная физика и технология. Тула: ТПИ. 1976.
24. Ernst H.-J., Charra F., Douillar L. Interband electronic excitation – assisted atomic scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light // Science. 1998. Vol. 279 (5351). P. 679-681.
9. Ievlev V.M., Kušov S.B., Serbin O.V. i dr. Èffekt dvuhstoronnej impul'snoj fotonnoj obrabotki geterostruktur Me-Si // Vestnik VGTU. Ser. Materialovedenie. 2001. № 1.10. S. 77-79.
10. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Burova S.V. Special'nye mežfaznye granicy v sisteme Ag-Cu // FMM. 1990. T. 70. № 8. S. 192-195.
11. Kelli A., Grovs G. Kristallografiâ i defekty v kristallah. M.: Mir, 1974.
12. Ievlev V.M., Bugakov A.V., Irhin B.P., Turaeva T.L. Mežfaznye granicy dvojnikovogo tipa // FTT. 1991. T. 33, № 10. S. 2882-2887.
13. Bokštejn B.S., Kopeckij Č.V., Švindlerman L.S. Termodinamika i kinetika granic zeren v metallah. M.: Metallurgîâ, 1986.
14. Sokolov A.V. Optičeskie svojstva metallov. M.: Fiz.-mat. lit., 1961.
15. Medvedev È.S., Ošerov V.I. Teoriâ bezyzlučatel'nyh perehodov v mnogoatomnyh molekulah. M.: Nauka, 1983.
16. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Latyšev A.N., Selivanov V.N. Èffekt fotonnoj aktivacii processa rekristallizacii metalličeskikh plenok // Dokl. AN. 2003. T. 393, № 4. S. 508-510.
17. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Latyšev A.N., Sinel'nikov A.A., Selivanov V.N. Vliânie fotonnoho oblučeniâ na process rekristallizacii tonkikh metalličeskikh plenok // FMM. 2007. T. 103, № 1. S. 61-66.
18. Ievlev V.M., Latyšev A.N., Kovneristyj Ū.K., Turaeva T.L., Vavilova V.V., Ovčinnikov O.V., Selivanov V.N., Serbin O.V. Mehanizm fotonnoj aktivacii processa rekristallizacii metalličeskikh plenok // Himiâ vysokih ènergij. 2005. T. 39, № 6. S. 455-461.
19. Ievlev V.M., Latyshev A.N., Selivanov V.N., Turaeva T.L., Sinelnikov A.A. Effect of photon irradiation on the process of recrystallization of thin metallic films // The Physics of Metals and Metallography. 2007. Vol. 103, No. 1. P. 58-63.
20. Turaeva T.L. Termo- i fotoaktivacionnye processy èvolûcii substrukтуры tonkikh metalličeskikh plenok // Neodnorodnye materialy i konstrukcii. Izbr. trudy Vserossijskoj konf. po problemam nauki i tehnologii. 2013. S. 113-129.
21. Turaeva T.L., Sinel'nikov A.A. Èffekt fotonnoho oblučeniâ v rekristallizacii tonkikh plenok Pd // Vestnik VGTU. 2005. № 1.17. S. 45-48.
22. Ievlev V.M., Turaeva T.L., Latyshev A.N., Selivanov V.N. Effect of photon activation of recrystallization of metal films // Doklady Physical Chemistry. 2003. Vol. 393, No. 4-6. P. 337-338.
23. Gumanskij G.A., Špilevskij È.M. Vliânie podporogovyh izlučenij na diffuziû v metalličeskikh sistemah / V sb. Âderno-radiacionnâ fizika i tehnologiâ. Tula: TPI. 1976.
24. Ernst H.-J., Charra F., Douillar L. Interband electronic excitation – assisted atomic scale restructuring of metal surfaces by nanosecond pulsed laser light // Science. 1998. Vol. 279 (5351). P. 679-681.

Транслитерация по ISO 9:1995