

ЗУДК 548.232.4

ТЕПЛОВАЯ ВОЛНА ВОЗБУЖДЕНИЯ ГОРЯЧИХ ЦЕНТРОВ ПРИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

О. Н. ШАБЛОВСКИЙ, Д. Г. КРОЛЬ

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

Дано на качественном уровне теплофизическое описание процесса возбуждения горячих центров кристаллизации в аморфной пленке, напыленной на подложку. Получены аналитические зависимости, определяющие пространственно-временные колебания теплового поля между слабыми и сильными разрывами, бегущими перед фронтом кристаллизации и возбуждающими горячие центры. Вычислено пороговое значение частоты возбуждающих колебаний, разделяющее устойчивый и неустойчивый режимы распространения этих подвижных границ. Обнаружен режим бегущей температуры вблизи границы устойчивости/неустойчивости. В результате численных расчетов определены амплитудно-частотные свойства процесса возбуждения горячих центров в аморфной пленке германия при различных температурах подложки.

Ключевые слова: взрывная кристаллизация, температура подложки, толщина пленки, устойчивость теплового поля.

HEAT WAVE OF EXCITATION OF HOT CENTERS DURING EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS FILMS

O. N. SHABLOVSKY, D. G. KROL

Educational Institution "Sukhoi State Technical University of Gomel", the Republic of Belarus

A thermophysical description of the process of exciting hot crystallization centers in an amorphous film sprayed on a substrate is given at a qualitative level. Analytical dependencies are obtained that determine space-time fluctuations of the thermal field between weak and strong breaks running before the crystallization front and exciting hot centers. Threshold value of frequency of excitation oscillations separating stable and unstable modes of propagation of these mobile boundaries is calculated. Temperature runout near stability/instability boundary detected. As a result of numerical calculations, amplitude-frequency properties of the process of excitation of hot centers in the amorphous germanium film at different temperatures of the substrate are determined.

Keywords: explosive crystallization, substrate temperature, film thickness, thermal field stability.

Введение

Взрывная кристаллизация наблюдается в пленках аморфных веществ, напыленных на подложку [1, 2]. Изучение этого явления важно для технологии производства микросхем. Структурное состояние аморфных пленок определяет их надежность в микроэлектронике. Принципиальное значение имеет задача о температурно-временных границах устойчивости таких пленок. Взрывная кристаллизация аморфных слоев определяется следующими факторами: толщина пленки, частота зарождения центров кристаллизации, скорость роста кристалла, тепловые условия на фронте кристаллизации [1–5]. Скорость перемещения фронта взрывной кристаллизации и его устойчивость существенно зависят от температуры подложки и от интенсивности зародышеобразования в объеме аморфной фазы. Именно процесс возбуждения горячих центров

за счет разогрева фазовой границы обуславливает взрывной характер кристаллизации. Современное состояние этой проблемы и подробная библиография представлены в статьях [6, 7].

Данная работа является продолжением наших исследований [8–12] и имеет целью определить закономерности влияния скорости волны возбуждения горячих центров на амплитудно-частотные свойства колебаний теплового поля аморфной пленки.

Пространственно-периодический режим возбуждения центров кристаллизации

Обсудим важный аспект проблемы взрывной кристаллизации аморфных пленок, напыленных на подложку. А именно: рассмотрим периодический по координате x процесс возбуждения горячих центров кристаллизации, находящихся в аморфной фазе.

Запишем уравнение теплопроводности в следующем виде:

$$c \frac{\partial \tau}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} + k_v^1 \tau + h_v(x, t). \quad (1)$$

Здесь $T = T(x, t)$ – температура; λ – коэффициент теплопроводности; c – объемная теплоемкость; $\lambda/c = a$; t – время; x – декартова координата; $\tau = T - T_0$, а температура подложки равна $T_0 \equiv \text{const}$; $T = T_c$ – равновесная температура кристаллизации. Знакопеременный источник $q_v = k_v^1 \tau$ моделирует два основных процесса: 1) выделение кристаллизационного тепла (теплоты фазового перехода), $q_v(T = T_c) = k_v^1 \tau_c$, $\tau_c = T_c - T_0$; 2) теплоотдачу в подложку; этот процесс происходит в конечной окрестности температуры $T = T_0$. Все вышеизложенное означает, что

$$q_v = q_v(T_c) + k_v^1(T - T_c), \quad q_v(T = T_0) = 0.$$

Параметр $k_v^1 > 0$ характеризует наклон функции источника: он определяет интенсивность теплообмена в системе «пленка – подложка». Функция

$$h_v = h_v^1 \sin(\alpha + \alpha_0), \quad \alpha = \omega t - kx, \quad h_v^1, \omega, k, \alpha_0 - \text{const}$$

моделирует волновой процесс тепловыделения/теплоотдачи, обусловленный возбуждением центров кристаллизации.

В безразмерных переменных уравнение (1) выглядит так:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} + R_1 \tau + R_0 \sin(\omega t - kx + \alpha_0), \quad (2)$$

$$R_0, R_1 - \text{const}; \quad R_0 > 0, \quad R_1 > 0.$$

Соответствие между безразмерными и размерными величинами ясно из следующей записи:

$$x \rightarrow (x/x_b), \quad t \rightarrow (t/t_b), \quad \tau \rightarrow (\tau/\tau_b), \quad a \rightarrow (a/a_b),$$

$$\omega \rightarrow (\omega t_b), \quad k \rightarrow (kx_b), \quad R_0 \rightarrow (h_v^1/\lambda)(x_b^2/t_b), \quad R_1 \rightarrow (k_v^1/\lambda)x_b^2,$$

где x_b , t_b , τ_b – масштабы координаты, времени, температуры; ω и k – безразмерные константы: круговая частота и волновое число.

Пусть $\alpha = 0$, т. е. линия $x_*(t) = (\omega t/k) \geq 0$ – сильный разрыв теплового поля, распространяющийся вправо вдоль оси x . Этот разрыв инициируется фазовой границей кристаллизации $x_j(t) = Nt$, $N \equiv \text{const}$ и возбуждает горячие центры в аморфной пленке (рис. 1). Баланс энергии на сильном разрыве имеет вид:

$$W + (N_*c\tau - q)_r = (N_*c\tau - q)_l, \quad N_* = \omega/k > 0.$$

Здесь индексы r, l относятся к параметрам теплового поля справа и слева от разрыва; $q = -\lambda \partial \tau / \partial x$ – удельный тепловой поток; W – поверхностная плотность распределения на разрыве притока энергии от возбуждаемых горячих центров; $c = c_r = c_l$; тепловое поле перед разрывом однородное: $T_r = T_0$, $q_r \equiv 0$. В итоге имеем безразмерную формулу

$$W = \left(N_*c\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{x=x_*(t)}.$$

Соотношения между масштабами:

$$t_b = \frac{x_b^2}{a_b}, \quad N_b = \frac{a_b}{x_b}, \quad a_b = \frac{\lambda_b}{c_b} = \frac{x_b^2}{t_b}, \quad W_b = \frac{\lambda_b \tau_b}{x_b},$$

где c_b и λ_b равны соответствующим размерным величинам объемной теплоемкости и коэффициента теплопроводности. В данной записи исходными масштабами являются $x_b, \tau_b, \lambda_b, c_b$.

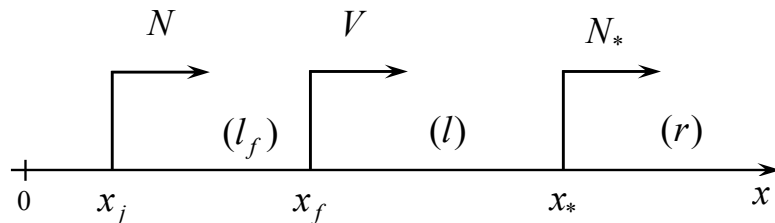


Рис. 1. Схема расположения сильного [$x_* = x_*(t)$] и слабого [$x_f = x_f(t)$] разрывов в области возбуждения горячих центров справа от фазовой границы $x = x_f(t)$, $t > 0$

Теперь введем в рассмотрение еще одну волновую координату:

$$\alpha_1 = \omega_1 t - kx, \quad \omega = \omega_1 + \omega_2, \quad \omega_1 > 0, \quad \omega_2 > 0$$

и перейдем в уравнении (2) от аргументов (x, t) к (α_1, t) :

$$\frac{\partial}{\partial x} = -k \frac{\partial}{\partial \alpha_1}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} + \omega_1 \frac{\partial}{\partial \alpha_1}, \quad t' = t.$$

В результате получаем уравнение

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \tau}{\partial t} + \frac{\omega_1}{a} \frac{\partial \tau}{\partial \alpha_1} = k^2 \frac{\partial^2 \tau}{\partial \alpha_1^2} + R_1 \tau + R_0 \sin(\alpha_1 + \alpha_0 + \omega_2 t),$$

решение которого представим в виде

$$\tau = A(t)\cos(\alpha_1 - \alpha_1^1) + D(t)\sin(\alpha_1 - \alpha_1^1); \quad \alpha_1^1 \equiv \text{const.} \quad (3)$$

Это дает два дифференциальных уравнения, определяющих $A(t)$, $D(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{a}\dot{A} + \frac{\omega_1}{a}D &= A(R_1 - k^2) + R_0 \sin(\alpha_0 + \omega_2 t), \\ \frac{1}{a}\dot{D} - \frac{\omega_1}{a}A &= D(R_1 - k^2) + R_0 \cos(\alpha_0 + \omega_2 t), \end{aligned}$$

где точка над символом функции означает производную d/dt . Исключая здесь $D(t)$, получаем одно дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\ddot{A} + 2n\dot{A} + \Omega^2 A = h \sin(\omega_2 t + \alpha_0 + \beta), \quad (4)$$

$$n = (k^2 - R_1)a, \quad \Omega^2 = \omega_1^2 + a^2(k^2 - R_1)^2, \quad h = aR_0\omega_0,$$

$$\beta = \arctg \frac{(\omega_2 - \omega_1)}{a(k^2 - R_1)}, \quad \omega_0^2 = a^2(k^2 - R_1)^2 + (\omega_2 - \omega_1)^2.$$

Амплитуда и частота колебаний температуры возбужденной зоны

По своей структуре уравнение (4) аналогично дифференциальному уравнению вынужденных колебаний точки с учетом сопротивления среды. Таким образом, физический смысл коэффициентов состоит в следующем: h и ω_2 – амплитуда и частота внешнего возбуждающего воздействия; n – параметр сопротивления; Ω – собственная частота системы «пленка – подложка». Своеобразие данной задачи в том, что частоты Ω и ω_2 связаны друг с другом: $\Omega^2 \leftrightarrow \omega_1^2$, $\omega_1 = kN_* - \omega_2$.

Нужно отметить, что уравнение (4) определяет устойчивый процесс, если параметр сопротивления положителен: $k^2 > R_1 > 0$, где R_1 (или, что то же самое, k_0^1) характеризует интенсивность теплоотдачи от фазовой границы в подложку; k – частота расположения горячих центров вдоль оси x . В уравнении (4) имеем «отрицательное» сопротивление при $n < 0$, когда частота возбуждающих колебаний по координате не достигает порогового значения $k = (R_1)^{1/2}$.

Волна возмущения $\alpha_1 = \alpha_1^1$, $x_f(t) = Vt - (\alpha_1^1/k)$, $V = \omega_1/k$ распространяется по однородному фону, который формируется за сильным разрывом $x_* = N_*t$: этот фон $\tau_f = \tau_f(x)$ получаем для каждого фиксированного момента времени $t = t^1 > 0$ на отрезке $x \in [x_f(t^1), x_*(t^1)]$, расположенном между фронтом волны $\alpha_1 = \alpha_1^1$ и фронтом сильного разрыва $\alpha = 0$:

$$\tau_f(x) = A \left[t = \frac{kx + \alpha_1^1}{\omega_1} \right]. \quad (5)$$

Волна $\alpha_1 = \alpha_1^1 > 0$ – это слабый разрыв температурного поля: на линии $x = x_f(t)$ функция $\tau = \tau(\alpha_1, t)$ непрерывна, а ее производная по координате терпит разрыв первого рода. Этот слабый разрыв есть следствие взаимодействия двух конечных областей тепловыделения: правой окрестности фазовой границы и левой окрестности сильного разрыва $x_* = N_*t$. Здесь мы не рассматриваем аналитическое описание температуры в интервале $x \in [x_j, x_f]$ – область (l_f) на рис. 1 – и ограничиваемся полуэмпирическим подходом при учете воздействия фазовой границы кристаллизации на сильный разрыв $x_* = x_*(t)$. А именно: выбор числовых значений скоростей V и N базируется на анализе экспериментальных данных [5], которые применяются при подсчете k_v^1 и оценке k . Результаты теплофизического истолкования экспериментов [5] изложены в [9, 10].

Установившееся во времени ($t \rightarrow \infty$) решение определяется формулой

$$A(t) = A_p \sin(\omega_2 t + \alpha_0 + \beta - \varepsilon), \quad (6)$$

$$A_p = \frac{aR_0\omega_0}{\sqrt{[\omega_1^2 + a^2(k^2 - R_1)^2 - \omega_2^2]^2 + 4a^2(k^2 - R_1)^2\omega_2^2}},$$

$$\operatorname{tge} = \frac{2a\omega_2(k^2 - R_1)}{[\omega_1^2 + a^2(k^2 - R_1)^2 - \omega_2^2]}.$$

Здесь при $k^2 = R_1$ получаем $A_p(n=0) = aR_0/(kN_*)$. Запишем относительную величину амплитуды в виде $\eta = A_p/A_p(n=0)$.

В итоге имеем:

$$\eta^2 = \frac{N_*^2[a_1^2 + (N_* - 2V)^2]}{(a_1^2 + 2N_*V - N_*^2)^2 + 4a_1^2(N_* - V)^2}, \quad a_1^2 = a^2(k^2 - R_1)^2/k^2. \quad (7)$$

Из физических соображений ясно, что скорость сильного разрыва пропорциональна температуропроводности аморфного вещества:

$$N_* = \varepsilon_* ak, \quad \varepsilon_* \geq 1,$$

где ε_* – свободный параметр. Отметим еще для наглядности, что $\omega_2 = (N_* - V)k$. Граница устойчивости решения ($n=0$) дает нижнюю границу скорости сильного разрыва: $N_* = \varepsilon_* a(k_v^1/\lambda)^{1/2}$. Соответственно, можем указать порог частоты k расположения горячих центров: если $k^2 < (k_v^1/\lambda)$, то процесс неустойчивый из-за накачки энергии в возбужденной области перед фазовой границей. На основании (5), (6) находим частоту колебаний k_f теплового поля фона:

$$\frac{k_f}{k} = \frac{\omega_2}{\omega_1}; \quad k_f = \frac{N_*}{\varepsilon_* a} \left(\frac{N_*}{V} - 1 \right) > 0.$$

Здесь $\partial k_f / \partial N_* > 0$ при $N_*/V > 1$. Сдвиг фазы колебаний $\beta - \varepsilon$ в (6) не зависит от V . Амплитуда h внешнего воздействия [см. правую часть уравнения (4) и сопутствующие формулы] характеризуется равенством $h/R_0 = a\omega_0$, причем наблюдаются линейные зависимости h/R_0 от Ω и V . Далее будут указаны примеры расчета этих величин.

Уравнение (4) свидетельствует о том, что на границе устойчивости $n = 0$ возможен режим биений при $\omega_1 \cong \omega_2$. В этом случае получаем следующее:

$$A(t) = \frac{2aR_0}{(\omega_1 + \omega_2)} \sin\left[\frac{(\omega_2 - \omega_1)t}{2}\right] \cos(\omega_2 t + \alpha_0 + \beta).$$

Учтем, что

$$N_* = V + \frac{\omega_2}{k} = V + \frac{(\omega_1 - \omega_{12})}{k} = 2V - \frac{\omega_{12}}{k},$$

где $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{12}$ – малая величина. Отсюда следует вывод: биения наблюдаются на границе устойчивости/неустойчивости при скорости N_* , почти в два раза превышающей скорость волны $x_f(t)$.

Влияние толщины пленки и температуры подложки

Будем рассматривать аморфную пленку германия. При проведении расчетов исходными параметрами являются δ , T_w , N (см. [10, с. 124–125]). Вычисляем $k_0^1 = LN/(\tau_c \delta)$, $R_1 = k_0^1/\lambda$ и определяем нижнюю границу $k_{\min} = (k_0^1/\lambda)^{1/2}$; задаем $k > k_{\min}$; далее выбираем число $\varepsilon_* > (N/ak)$, и это значит, что чем больше ε_* , тем шире интервал скорости, в котором анализируется процесс. Следующий шаг: вычисляем $N_* = \varepsilon_* ak$, т. е. $N_* > N$; чтобы получить $V = mN_*$, нужно выбрать параметр m из интервала $(N/N_*) < m < 1$, и тогда будет выполнена цепочка неравенств $N < V < N_*$. Таким образом, имеем два свободных параметра ε_* и m , варьируя которые можем проследить на качественном уровне влияние скоростей V и N_* на амплитуду температурных колебаний возбужденных горячих центров. Входные параметры: $\lambda = 25,15$ Вт/(м·К), $L = 2703000000$ Дж/м³, $c = 3979430$ Дж/(м³·К), $T_c = 1210$ К.

Изменение толщины пленки ($\delta = 0,89 \cdot 10^{-6}$ м, $\delta = 0,45 \cdot 10^{-6}$ м) не дает существенных количественных отличий от представленного здесь варианта $\delta = 1,8 \cdot 10^{-6}$ м. Увеличение температуры подложки T_w дает снижение значений η^2 . На рис. 2–4 показаны свойства квадрата относительной амплитуды η^2 , проявляющиеся при изменении скорости V волны слабого разрыва, собственной частоты Ω и частоты ω_2 возбуждающих колебаний.

Укажем примеры расчета амплитудно-частотных свойств решения (4)–(6). Входные параметры: $T_w = 730$ К, $N = 8,879$ м/с, $\delta = 1,8 \cdot 10^{-6}$ м. 1) $k = 2,5 \cdot 10^6$ м⁻¹; $\varepsilon_* = 0,7$; $\beta - \varepsilon = -0,70464$; $d(h/R_0)/d\Omega = 1,22596 \cdot 10^{-5}$; $d(h/R_0)/dV = 19,31403$; $d\Omega/dV = 1,57542 \cdot 10^6$. 2) $k = 4,0 \cdot 10^6$ м⁻¹; $\varepsilon_* = 0,45$; $\beta - \varepsilon = -0,45025$; $d(h/R_0)/d\Omega = 1,21362 \cdot 10^{-5}$; $d(h/R_0)/dV = 20,341$; $d\Omega/dV = 1,676 \cdot 10^6$.

$$k = 3,0 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}, T_w = 830 \text{ К}$$

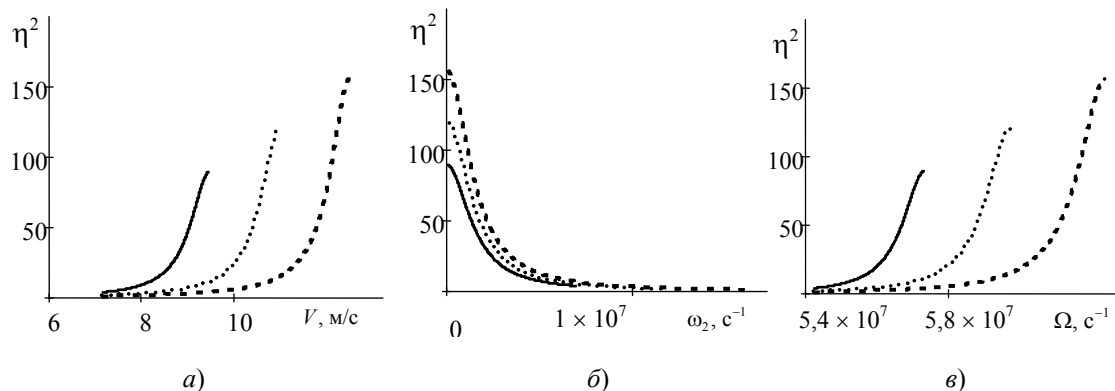


Рис. 2. Влияние параметра скорости ε^* на относительную амплитуду колебаний температуры в области возбуждения горячих центров кристаллизации: сплошная линия $\varepsilon^* = 0,5$; пунктирная линия $\varepsilon^* = 0,58$; штриховая линия $\varepsilon^* = 0,66$

$$\varepsilon = 0,5, T_w = 830 \text{ К}$$

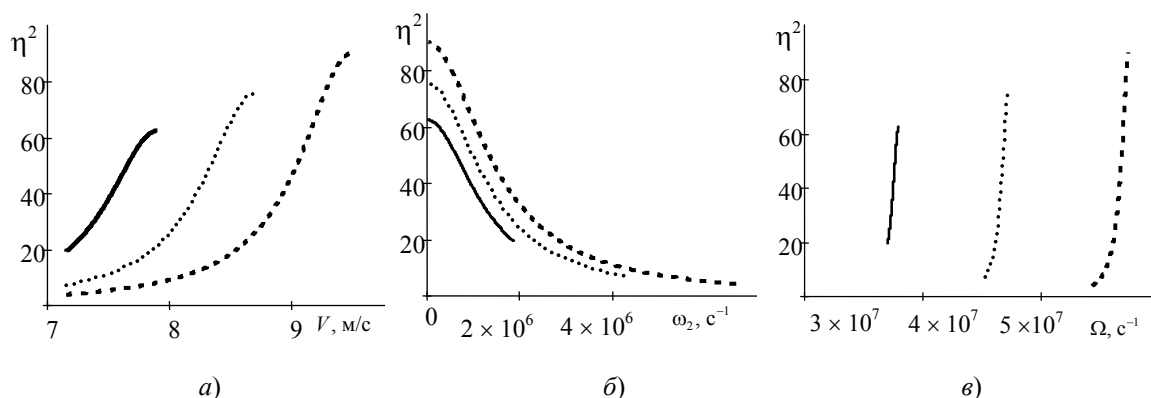


Рис. 3. Влияние частоты k расположения горячих центров кристаллизации на относительную амплитуду колебаний температуры: сплошная линия $k = 2,5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$; пунктирная линия $k = 2,75 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$; штриховая линия $k = 3,0 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$

$$k = 2,5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}, \varepsilon^* = 0,65$$

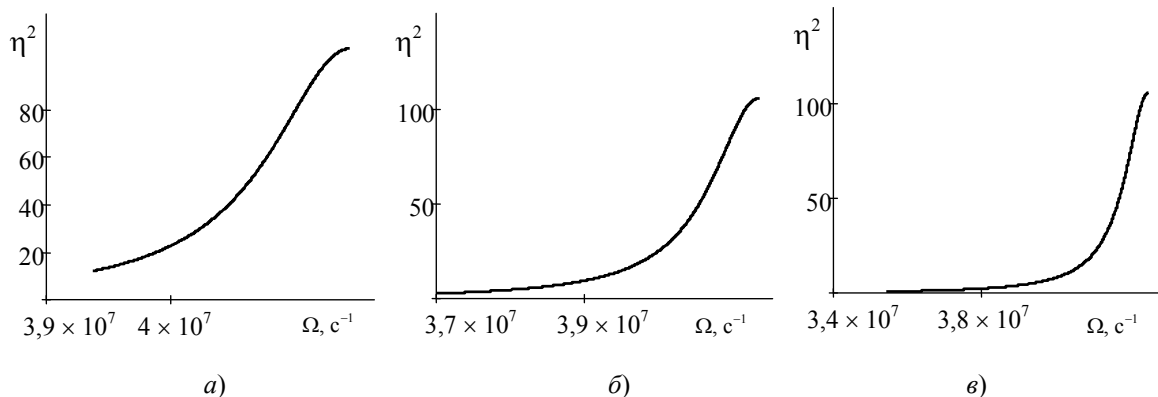


Рис. 4. Влияние температуры подложки на относительную амплитуду колебаний температуры: а – $T_w = 730 \text{ К}$; б – $T_w = 830 \text{ К}$; в – $T_w = 930 \text{ К}$

Заключение

Дано на качественном уровне теплофизическое описание процесса возбуждения горячих центров кристаллизации в аморфной пленке напыленной на подложку. Получены аналитические зависимости, определяющие пространственно-временные колебания теплового поля между слабым и сильным разрывами, бегущими перед фронтом кристаллизации и возбуждающими горячие центры. Вычислено пороговое значение частоты возбуждающих колебаний, разделяющее устойчивый и неустойчивый режимы распространения этих подвижных границ. Обнаружен режим биения температуры вблизи границы устойчивости/неустойчивости. В результате численных расчетов определены амплитудно-частотные свойства процесса возбуждения горячих центров в аморфной пленке германия при различных температурах подложки.

Литература

1. Александров, Л. Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок / Л. Н. Александров. – Новосибирск : Наука, 1985. – 224 с.
2. Шкловский, В. А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко // Успехи физ. наук. – 1989. – Т. 157, вып. 2. – С. 311–338.
3. Спонтанная кристаллизация ультрадисперсных порошков аморфного германия / Н. М. Богданов [и др.] // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 293, № 3. – С. 595–598.
4. Коверда, В. П. Движение кристаллизационной волны в аморфной среде с зародышевыми кристаллами / В. П. Коверда // Журн. техн. физики. – 1994. – Т. 64, вып. 3. – С. 62–72.
5. Explosive crystallization in the presence of melting / C. Grigoropoulos [et al.] // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – P. 184125-1–184125-15.
6. Olemskoi, A. I. Explosive crystallization mechanism of ultradisperse amorphous films / A. I. Olemskoi, A. V. Khomenko, V. P. Koverda // Physika A. – 2000. – Vol. 284. – P. 79–96.
7. Buchner, C. Explosive crystallization in thin amorphous layers on heat conducting substrates / C. Buchner, W. Schneider // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 117. – P. 245301-1–245301-12.
8. Shablovsky, O. N. A Thermal Model of Periodic Crystallization / O. N. Shablovsky // Crystallography Reports. – 2005. – Vol. 50, suppl. 1. – P. 62–67.
9. Шабловский, О. Н. Феноменологическая оценка времени тепловой релаксации при взрывной кристаллизации аморфных пленок германия / О. Н. Шабловский, Д. Г. Кроль // Тепловые процессы в технике. – 2010. – № 5. – С. 203–208.
10. Шабловский, О. Н. Неравновесные тепловые структуры в средах с источниками энергии / О. Н. Шабловский, Д. Г. Кроль. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2013. – 208 с.
11. Шабловский, О. Н. Тепловой параметрический резонанс при взрывной кристаллизации аморфных пленок / О. Н. Шабловский // Тепловые процессы в технике. – 2016. – № 6. – С. 242–248.
12. Шабловский, О. Н. Параметрические колебания теплового поля при взрывной кристаллизации аморфных пленок / О. Н. Шабловский, Д. Г. Кроль, И. А. Концевой // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2019. – № 3. – С. 3–11.