

УДК 548.571:548.4

© 1993

К ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Ю. А. Капустин

Исследованы температурная и амплитудная зависимости внутреннего трения в пластически деформированных нитевидных кристаллах кремния в области релаксационного максимума с энергией активации ≈ 1.85 эВ и частотным фактором $\approx 10^{-11}$ с. Изучены его свойства. Проведен анализ полученных результатов в рамках возможных механизмов внутреннего трения, связанных с элементарными процессами движения дислокаций в материалах с высоким барьером Пайерлса. Установлено, что наблюдаемая релаксация обусловлена термоактивируемым образованием парных перегибов на прямолинейном участке дислокационного сегмента, длина которого контролируется полем внутренних напряжений. Показано, что энергия активации этого процесса в значительной степени определяется значением внешних напряжений.

Кристаллический кремний является типичным представителем материалов с высоким барьером Пайерлса. Исследование внутреннего трения (ВТ) в таких кристаллах, содержащих дислокации, является необходимым для понимания природы элементарных процессов пластической деформации.

Высокотемпературное ВТ в пластически деформированном монокристаллическом кремнии, по-видимому, впервые исследовано Саутгейтом [1, 2]. Измерения ВТ на частотах $\sim 10^4$ Гц [1] показали, что предварительная пластическая деформация приводит к температурной зависимости фона ВТ с энергией активации 1.6 эВ. При снижении частоты колебаний образца до 550 Гц [2] на температурной зависимости ВТ в области ≈ 1000 К был обнаружен релаксационный максимум с той же энергией активации. Саутгейт связывал эти процессы с движением геометрических перегибов на дислокациях. Им предложена модель [1, 2], учитывающая взаимодействие перегибов и представления Брайлсфорда [3] о том, что поведение перегибов подобно одномерному газу. Такая комбинация не может дать верного толкования и была подвергнута критике [4]. Позднее исследование высокотемпературного ВТ в пластически деформированном кремнии было проведено Блистановым и др. [5] с помощью крутильного маятника на частоте ≈ 1 Гц. Ими был обнаружен релаксационный максимум при температуре ≈ 1300 К с энергией активации ≈ 2.2 эВ. Релаксационный максимум с такой же энергией активации наблюдался при исследовании ВТ в пластически деформированных нитевидных кристаллах (НК) кремния [6] с помощью крутильного микромаятника на частотах также ≈ 1 Гц. Однако температура этого максимума (≈ 850 К) была значительно ниже наблюдаемого в [5]. Последнее свидетельствует о существенном различии значений частотного фактора в этих случаях. В дальнейшем весьма интенсивные исследования высокотемпературного ВТ в пластически деформированных НК кремния

были проведены Дрожжиным с сотрудниками. Результаты приведены в ряде работ и достаточно полно изложены в монографии [7], из которой следует, что температурный спектр ВТ в НК кремния, содержащих дислокации, имеет в общем случае довольно сложный вид и определяется температурой, видом и степенью предварительной пластической деформации образца, его амплитудой колебаний, температурой и длительностью отжига и, по всей видимости, концентрацией и видом примеси.

Максимум ВТ, характеризуемый энергией активации 2.2 эВ и частотным фактором 10^{-12} с, авторы [7] считают «основным» в высокотемпературном спектре ВТ в пластически деформированных НК кремния. Природу максимума с этой энергией активации авторы [5-7] связывают с образованием двойного перегиба на дислокации. Этот вывод, на наш взгляд, представляется весьма спорным, что следует из результатов исследований скорости индивидуальных дислокаций в кремнии [8-14]. Значение эффективной энергии активации движения дислокации в кремнии, легированном «мелкой» примесью до концентраций 10^{17} см⁻³, составляло также ≈ 2.2 эВ в интервале внешних напряжений $(1-50) \cdot 10^7$ н/м² и температур 600—1000 К [8-14]. Как отмечается в [14], эффективная энергия активации движения дислокации в кремнии включает в себя энергию образования двойного перегиба и энергию миграции перегиба. Кроме того, при малых напряжениях, характерных для измерений ВТ, энергия активации движения дислокации включает в себя и энергию взаимодействия перегибов с центрами закрепления. Эти результаты и их анализ [14] позволяют сделать вывод о том, что энергия образования двойного перегиба на дислокации в кремнии должна быть хотя бы на несколько десятых электронвольта ниже 2.2 эВ.

На наш взгляд, процесс с такой энергией активации приводит к возникновению ступеньки (дополнительного максимума) на низкотемпературной стороне максимума ВТ с энергией 2.2 эВ, наблюдаемого в [6, 7]. Позднее в [15] был выявлен достаточно хорошо разрешаемый максимум ВТ с энергией активации ≈ 1.85 эВ, исследованию свойств и природы которого посвящена данная работа.

Максимум ВТ с энергией активации, близкой к 1.85 эВ, был недавно обнаружен авторами [16]. Ими проведено исследование изотермических частотных зависимостей ВТ в пластически деформированном кремнии в диапазоне частот 10^{-4} —10 Гц и температур 966—1287 К. Были обнаружены три релаксационных максимума. Первый максимум с энергией активации 1.5 эВ и частотным фактором $2 \cdot 10^{-8}$ с связывался с миграцией перегибов на дислокациях. Происхождение второго максимума с энергией активации 1.95 эВ и частотным фактором $1.3 \cdot 10^{-8}$ с, по мнению авторов, было обусловлено образованием и взаимодействием термических перегибов. Происхождение третьего максимума с энергией 2.4 эВ и частотным фактором $1.3 \cdot 10^{-10}$ с авторы связывали с взаимодействием перегибов с атомами примесей.

Как следует из приведенного краткого обзора, результаты по исследованию высокотемпературного ВТ в пластически деформированных монокристаллах кремния носят несколько неоднозначный характер и требуют дальнейших исследований, которые могли бы быть полезными для выяснения природы элементарных процессов пластической деформации в кристаллах с высоким барьером Пайерлса. Как отмечалось выше, цель настоящей работы состоит в исследовании свойств и природы максимума ВТ, обнаруженного в [15] в НК кремния с энергией активации ≈ 1.85 эВ, т. е. с энергией меньше на несколько десятых электронвольта энергии активации макроскопического движения дислокации в кремнии.

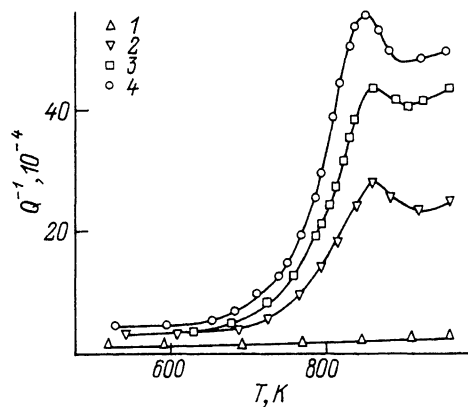


Рис. 1. Температурная зависимость ВТ в НК кремния в исходном (1) и в пластически деформированном до $\epsilon_{\text{пл}} \approx 0.5$ (2), ≈ 0.8 (3) и $\approx 1.1\%$ (4).

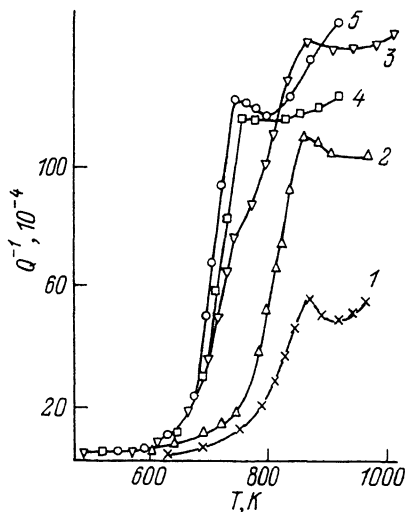


Рис. 2. Температурная зависимость ВТ в пластически деформированном до $\epsilon_{\text{пл}} \approx 1.1\%$ НК кремния при различной амплитуде колебаний образца. $\epsilon - 8 \cdot 10^{-6}$ (1), $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ (2), $\approx 6 \cdot 10^{-5}$ (3), $\approx 9 \cdot 10^{-5}$ (4), $\approx 10^{-4}$ (5).

1. Образцы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались НК кремния, выращенные в замкнутой системе с минимальными добавками примеси стимулятора золота (не более 10^{-4} мг на 1 см^3 ампулы) [7]. Кроме того, НК легировались бором до удельного сопротивления $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Выбранные для исследований кристаллы имели форму шестигранных призм длиной 2—4 мм и диаметром 15—20 мкм. По данным рентгеноструктурных исследований, НК имели направление оси роста $\langle 111 \rangle$ и были ограничены плоскостями $\{110\}$. Металлографические исследования показали, что в исходных НК практически отсутствуют дислокации и примесные неоднородности. Поверхности граней были оптически зеркальными и не содержали ступеней роста.

Исследование ВТ проводилось на крутильном микромаятнике на частоте ≈ 1 Гц на установке, описанной в [17]; измеряемой величиной была добротность маятника Q . Дислокации вводились деформацией кручения вокруг оси $\langle 111 \rangle$ при температуре $\approx 1100 \text{ К}$ (т. е. при $T \approx 0.8 T_{\text{пл}}$).

2. Результаты эксперимента

Результаты исследования температурной зависимости ВТ в исходных и пластически деформированных НК Si представлены на рис. 1, 2. Видно, что в пластически деформированных НК при температуре $\approx 850 \text{ К}$ возникал релаксационный пик ВТ, высота которого зависела от степени предварительной пластической деформации и от амплитуды деформации, которая прикладывалась к образцу в процессе измерения ВТ. Так, при увеличении амплитуды колебаний от $8 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 10^{-4}$ высота пика возрастала более чем в два раза. Дальнейшее увеличение амплитуды колебаний приводило к смещению пика в сторону низких температур (рис. 2). Изотермические кривые амплитудной зависимости ВТ пока-

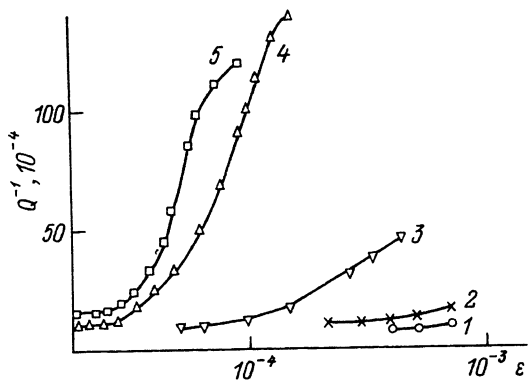


Рис. 3. Амплитудная зависимость ВТ в НК кремния, деформированном до $\epsilon_{пл} \approx 1.1\%$ при температурах 490 (1), 580 (2), 660 (3), 740 (4), 800 К (5).

заны на рис. 3. Энергия активации процесса, ответственного за пик ВТ, определенная по частотному сдвигу пика, составила ≈ 1.84 эВ, а частотный фактор $\approx 10^{-11}$ с. Ширина пика была больше дебаевской и росла с увеличением амплитуды колебаний.

3. Обсуждение результатов

Приведенные на рис. 1—3 результаты свидетельствуют о том, что максимум и амплитудная зависимость ВТ НК кремния наблюдаются только в пластически деформированных образцах. Это свидетельствует о дислокационной природе наблюдаемой релаксации. Об этом же свидетельствует и значение частотного фактора. Движение дислокаций в материалах с высоким барьером Пайерлса при низких напряжениях $(1-50) \cdot 10^7$ н/м² определяется, как известно (см., например, [4, 14], процессами, связанными с миграцией геометрических перегибов на дислокации, образованием двойных перегибов, их взаимодействием между собой и точечными дефектами. Поэтому можно считать, что наблюдаемые релаксационные явления могут быть связаны с перечисленными элементарными актами микропластичности кремния.

Из приведенных экспериментальных результатов также следует, что амплитудная зависимость ВТ наиболее заметно проявляется в области температур, соответствующих максимуму ВТ. Поэтому можно считать, что возникновение максимума на температурной зависимости ВТ, изменение его высоты и температурного положения обуславливаются одним и тем же механизмом. Другими словами, если максимум ВТ связан с боковым движением геометрических перегибов, то и амплитудная зависимость ВТ в области температур максимума связана с этим процессом. Ниже приведены оценки критической амплитуды деформаций, при которой появляется амплитудная зависимость ВТ. При этом считалось, что на перегибы могут действовать возвращающие силы упругого взаимодействия и энтропийного характера [4]. Наличие таких сил приводит к нелинейной дислокационной деформации и, как следствие, к возникновению зависимости ВТ от амплитуды колебаний образца. Сначала рассмотрим возможность появления указанной нелинейности в результате действия возвращающих сил, возникающих из-за упругого взаимодействия перегибов. В [18, 19] считается, что рассмотрение поведения дислокационного отрезка с перегибами в принципе возможно с использованием модели упругой струны с линейным натяжением W . Возможность применения этой модели в рассматриваемом случае оправдана к тому же достаточно высокой температурой, при которой наблюдалась амплитудная зависимость ВТ.

Пусть дислокационный сегмент составляет с направлением барьера Пайерлса угол φ (рис. 4, а). Под действием внешних напряжений смещение перегибов приводит к квазипараболической форме дислокационного сегмента (рис. 4, б), которую можно описать, используя уравнение упругой струны с линейным натяжением $W \approx Gb^2/8\pi$ [18, 20]

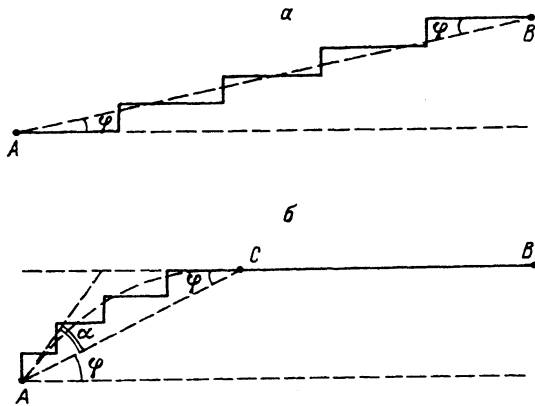


Рис. 4. Форма дислокационного сегмента в поле внешнего напряжения σ .
 $\sigma < \sigma_{кр}$ (а), $\sigma = \sigma_{кр}$ (б).

$$M \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - W \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = b\sigma_0 \sin \omega t = b\sigma(t), \quad (1)$$

где y — смещение, M — масса единицы длины L дислокации, x — координата, b — вектор Бюргера, ω — частота внешнего напряжения $\sigma(t)$, G — упругий модуль.

Считая, что инерционный член $M \cdot \partial^2 y / \partial t^2 \ll W \cdot \partial^2 y / \partial x^2$, получим

$$y(x, t) = \frac{b\sigma(t)}{2W} (L - x) x. \quad (2)$$

Увеличение внешних напряжений σ до некоторого критического значения $\sigma_{кр}$ приведет к такой форме дислокационного сегмента, при которой касательная в точке C (рис. 4, б) будет параллельна направлению барьера Пайерлса BC . Это условие будет характеризоваться равенством углов φ и α (рис. 4, б). При этом, используя (2), получим

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\sigma k b L}{2W} = \operatorname{tg} \varphi. \quad (3)$$

Если считать, что наблюдаемая релаксация обусловлена только движением перегибов (генерация их исключена), то при $\sigma > \sigma_{кр}$ линейный характер смещения дислокационного сегмента нарушается. С этим эффектом может быть связано появление амплитудной зависимости ВТ. Величину критической амплитуды внешней деформации при этом можно оценить, используя (3)

$$\varepsilon_k = \frac{\sigma_k}{G} = \frac{2W}{bLG} \operatorname{tg} \varphi. \quad (4)$$

Принимая для оценок, что в среднем величина $\operatorname{tg} \varphi$ имеет значение $\sim 10^{-1}$, и учитывая, что $W \approx Gb^2/8\pi$ [18, 20], $b \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, $G = G_{(111)} \sim 10^{-11}$ н/м², $L = 10^4 b$ (см., например, [20]), получим, что $\varepsilon_k \leq 10^{-6}$. Это значение более чем на порядок ниже экспериментально наблюдаемого значения ε_k , при котором происходит рост ВТ с увеличением амплитуды колебаний образца (рис. 3).

При малых углах φ основной вклад в действие возвращающих сил дает изменение энтропии [4]. Поэтому, когда потенциальная энергия дислокации $ab\sigma_k L$ (где a — постоянная решетки) в поле внешнего напряжения становится сравнимой с kT , может возникать нелинейная дислокационная деформация и соответственно амплитудная зависимость ВТ [4]. ε_k при этом будет определяться из соотношений

$$abL\sigma_k \approx kT, \quad (5)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\sigma_k}{G} \equiv \frac{kT}{abLG}, \quad (6)$$

где $a \approx b$, T — температура максимума ВТ; остальные значения величин, входящих в (6), приведены выше. Учитывая это, получим, что $\varepsilon_k \leq 10^{-6}$.

В обоих случаях оценки ε_k показали, что расчетное значение этой величины ниже наблюдаемого экспериментально более чем на порядок. Это дает основание считать, что наблюдаемые экспериментальные результаты, по всей вероятности, не могут быть объяснены в рамках известных моделей, связанных с движением геометрических перегибов, и связаны, по-видимому, с иными процессами, обусловленными дислокациями.

В ряде работ (см., например, [4, 18–21]) рассмотрено ВТ, обусловленное образованием и движением двойных перегибов на дислокации, и показано, что существенным фактором для формирования максимума ВТ, обусловленного образованием двойных перегибов в пластически деформированном кристалле, является наличие внутренних напряжений σ_i . Расчеты показывают, что устойчивые пары перегибов при внешних напряжениях, реализуемых при измерении ВТ, могут образоваться только на весьма длинных прямолинейных дислокационных сегментах, число которых в образце чрезвычайно мало [21]. Поэтому роль пластической деформации в формировании максимума ВТ, обусловленного образованием парных перегибов, заключается не столько в образовании длинных дислокационных сегментов, не закрепленных точечными дефектами, сколько в образовании дислокационных сегментов, равновесная форма которых в поле σ_i показана на рис. 5. Такой сегмент будет иметь прямолинейный участок длиной [18–21]

$$L_i = 2W_k / ab\sigma_i, \quad (7)$$

где W_k — энергия перегиба.

Действие внешних переменных напряжений σ будет приводить к образованию парных перегибов на участке L_i . Вероятность этого процесса экспоненциально растет с температурой, и при соответствующей частоте изменения σ и температуре будет наблюдаться максимум ВТ. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении амплитуды колебаний происходит рост высоты максимума ВТ (начиная с $\varepsilon \sim 10^{-5}$) и смещения его в область низких температур (начиная с $\varepsilon \sim 10^{-4}$) (рис. 2). Увеличение высоты максимума можно объяснить тем, что при возрастании внешних напряжений происходит рост числа дислокационных сегментов L_i , на которых может происходить образование парного перегиба. Этот эффект обусловлен распределением внутренних напряжений в пластически деформированном кристалле. Так, для образования парного перегиба на дислокации необходимо некоторое значение критического напряжения σ_k , которое является суммой $\sigma + \sigma_i$ и определяется соотношением [21]

$$\sigma_k = 2W_k / abL_i. \quad (8)$$

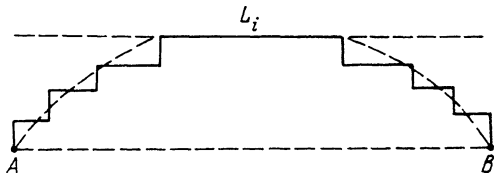


Рис. 5. Форма дислокационного сегмента в поле внутренних напряжений σ_i .

Если σ и σ_i таковы, что $\sigma + \sigma_i < \sigma_{кр}$, то образования парного перегиба происходить не будет. Поэтому некоторое распределение σ_i приводит к тому, что в различных локальных участках кристалла с отличающимися σ_i при данной температуре будет происходить образование парных перегибов по мере роста σ . Это в свою очередь приводит к увеличению числа дислокационных сегментов, способных к генерации двойных перегибов и, как следствие, к увеличению максимума ВТ. Смещение максимума в сторону низких температур при увеличении амплитуды колебаний (при увеличении σ) можно, по-видимому, связать с уменьшением энергии образования двойных перегибов ΔU под действием внешних напряжений. Выражение для ΔU в этом случае имеет вид [18]

$$\Delta U \approx b^2 L_i \sigma + b^2 \cdot \Delta L \cdot \sigma_i, \quad (9)$$

где ΔL — изменение L_i за счет рождения новых парных перегибов и дополнительным «поджатием» полем внешних напряжений $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ ранее имевшихся перегибов к концам дислокационного сегмента.

Экспериментально наблюдаемое смещение максимума ВТ составляло ≈ 100 К (рис. 2) при увеличении амплитуды внешних напряжений до $\sigma \approx 10^{-4} G$. Считая, что изменение частотного фактора при увеличении σ незначительно влияет на температурное положение максимума ВТ по сравнению с влиянием изменения энергии активации, получим, что экспериментальное значение ΔU составляет порядка нескольких десятых эВ. Практически такое же значение ΔU дает выражение (9) с учетом (7) и полагая, что $\sigma_i \sim \sigma_{упр} \sim 10^{-3} G$ (где $\sigma_{упр}$ — предел упругости кремния) и $\sigma \sim 10^{-4} G$.

Участие внутренних напряжений в исследованном релаксационном процессе подтверждается также тем фактом, что значение критического внешнего напряжения, при котором появляется амплитудная зависимость ВТ (рис. 3), более чем на порядок ниже значения стартового напряжения, установленного в экспериментах по исследованию скорости движения индивидуальных дислокаций в кремнии (см., например, [10]).

Таким образом, приведенные здесь экспериментальные результаты и их анализ указывают на важную роль внутренних напряжений в образовании парных перегибов на дислокациях в пластически деформированных материалах с высоким барьером Пайерлса и на формирование максимума ВТ, связанного с этим процессом. Энергия активации этого процесса, определенная в данной работе, на ~ 0.5 эВ ниже эффективной энергии движения индивидуальных дислокаций в кремнии (необходимо отметить, что ошибка в определении энергии активации из результатов измерения ВТ значительно ниже этой величины и не превышает 0.15 эВ). Что касается релаксационных процессов в пластически деформированном кремнии с энергией активации выше 2.2 эВ, то, по-видимому, они связаны с взаимодействием парных перегибов с центрами закрепления, как это и считается в [14].

Список литературы

- [1] Southgate P. D., Attard A. A. // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. N 4. P. 855—863.
- [2] Southgate P. D., Mendelson K. S. // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. N 9. P. 2685—2692.
- [3] Brailstord A. D. // *Phys. Rev.* 1962. V. 128. N 3. P. 1033—1038.
- [4] Алефельд Г. // *Актуальные вопросы теории дислокации* / Под ред. А. Н. Орлова. М., 1968. С. 29—71.
- [5] Блистанов А. А., Борунов Н. П., Вишняков В. Н., Гераськин В. В. // *Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках.* Новосибирск, 1970. Ч. 2. С. 70—77.
- [6] Дрожжин А. А., Сидельников И. В., Постников В. С. // *ФТТ.* 1965. Т. 17. № 8. С. 2417—2419.
- [7] Антипов С. А., Дрожжин А. И., Рошупкин А. М. *Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников.* Воронеж, 1987. 192 с.
- [8] Никитенко В. И., Ерофеев В. И., Надгорная Н. М. // *Динамика дислокаций.* Харьков, 1968. С. 84—98.
- [9] Erofeev V. N., Nikitenko V. I., Osvenskii V. B. // *Phys. St. Sol.* 1969. V. 35. P. 79—88.
- [10] Ерофеев В. Н., Никитенко В. И. // *ФТТ.* 1971. Т. 13. № 1. С. 146—151.
- [11] Kulkarni S. B., Williams W. S. // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. P. 4318—4324.
- [12] Patel J. R., Testardi L. R., Freeland P. E. *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. P. 3548—3557.
- [13] George A., Escaravage C., Champier G., Schroter W. // *Phys. St. Sol. (b).* 1972. V. 53. P. 483—496.
- [14] Ерофеев В. И., Никитенко В. И. // *ЖЭТФ.* 1971. Т. 60. С. 1780—1786.
- [15] Капустин Ю. А. // *Автореф. канд. дис.* Воронеж, 1979. 16 с.
- [16] Gadand P., Woirgard J. // *Revue de Physique Appliquee.* 1988. V. 23. N 5. P. 919—924.
- [17] Аммер С. А., Постников В. С., Карелин Б. В., Скоробогатов В. С., Капустин Ю. А. // *Заводская лаборатория.* 1977. № 3. С. 364—365.
- [18] Даринский Б. М., Орлов А. Н., Рыбин В. В. // *ФММ.* 1970. Т. 30. В. 3. С. 643—645.
- [19] Хирт Д., Лоте И. *Теория дислокаций.* М., 1972. 599 с.
- [20] Даринский Б. М. // *ФТТ.* 1971. Т. 13. № 5. С. 1470—1472.
- [21] Даринский Б. М. // *Автореф. докт. дис.* Харьков, 1974. 37 с.

Воронежский технологический институт

Поступило в Редакцию
6 апреля 1992 г.
В окончательной редакции
12 октября 1992 г.