

05.3

## Влияние бета-облучения на фазовые превращения кремния Si-I $\rightarrow$ Si-II под индентором

© А.А. Дмитриевский

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина  
E-mail: dmitr2002@tsu.tmb.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2013 г.

Методом регистрации электрического сопротивления при внедрении индентора в узкую ( $d \approx 2 \mu\text{m}$ ) щель между металлическими контактами исследован процесс фазового перехода алмазоподобной кристаллической решетки кремния Si-I в  $\beta$ -tip структуру Si-II. Обнаружено уменьшение относительной объемной доли металлизированной фазы Si-II, формируемой при внедрении индентора, индуцируемое малодозовым (флюенс  $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) низкоинтенсивным (интенсивность  $I = 1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) бета-облучением.

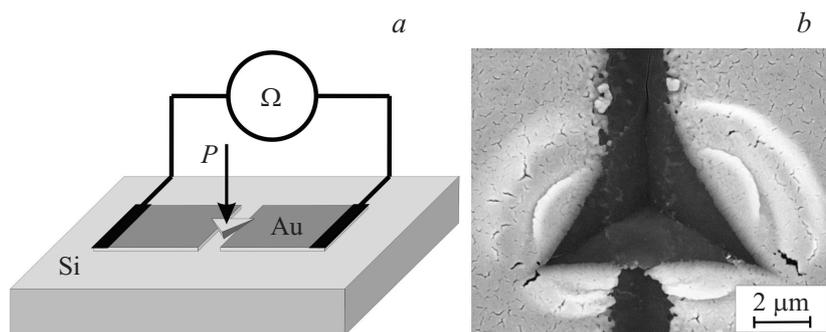
При механической шлифовке и полировке, при создании точечных контактов и в других случаях микро- и наноконтактных нагрузок могут развиваться высокие давления, достаточные для протекания фазовых превращений (ФП) в кремнии [1,2]. Изменение фазового состава приповерхностного слоя отражается на всех его свойствах [3,4]. Таким образом, механические воздействия, ФП и приповерхностные свойства кремния являются взаимосвязанными. Современный метод тестирования механических свойств приповерхностных слоев — наноиндентирование позволяет кроме измерения ряда механических характеристик регистрировать возникающие при локальном нагружении ФП. Известно [1], что при внедрении индентора алмазоподобная решетка Si-I переходит в так называемую металлизированную фазу Si-II ( $\beta$ -tip структура). При сравнительно медленном уменьшении нагрузки эта фаза полностью превращается в относительно стабильные фазы Si-II (ромбоэдрическая структура с 8 атомами в элементарной ячейке), Si-III (объемно-центрированная кубическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке) и  $\alpha$ -Si (аморфный кремний).

На сегодняшний день надежно установлено [1–5], что на фазовый состав кремния в окрестности отпечатка индентора существенное

влияние оказывают форма индентора, скорость относительной деформации, а также температурный режим индентирования и последующего отжига. Кроме того, с привлечением микрорамановской спектроскопии было обнаружено [6], что предварительное бета-облучение кремния (с флюенсом  $F = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , соответствующим стадии разупрочнения приповерхностного слоя [7]) вызывает уменьшение относительной объемной доли фаз Si-XII и Si-III, формируемых при локальном нагружении. Фаза Si-II, являющаяся прекурсором появления указанных выше фаз, полностью исчезает при разгрузке индентора, что не позволило авторам [6] исследовать влияние облучения на ее содержание в отпечатке методом микрорамановской спектроскопии. Однако еще в начале 70-х годов в [8] был предложен способ ее регистрации посредством измерения электрического сопротивления образца при внедрении индентора в узкую щель между тонкими металлическими пленками, выполняющими роль омических контактов. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния малодозового бета-облучения (с флюенсом  $F = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) на процесс ФП Si-I  $\rightarrow$  Si-II методом *in situ* регистрации электрического сопротивления в процессе индентирования.

Для создания измерительной ячейки использовали образцы кремния КЭФ-10, выращенные методом Чохральского. На поверхность (111) термическим напылением в вакууме ( $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ ) наносили слой золота толщиной  $\sim 150 \text{ nm}$ . Затем в золотой пленке сфокусированным ионным пучком (с использованием высоко разрешающего двухлучевого электронно-микроскопического комплекса Neon40 фирмы Carl Zeiss) прорезали сквозную щель шириной  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Индентирование пирамидой Берковича производили на ультрамикротвердомере DUN-W201 (фирма Shimadzu). Принципиальная схема измерительной ячейки и изображение сформированного отпечатка (полученное с использованием сканирующего электронного микроскопа) представлены на рис. 1.

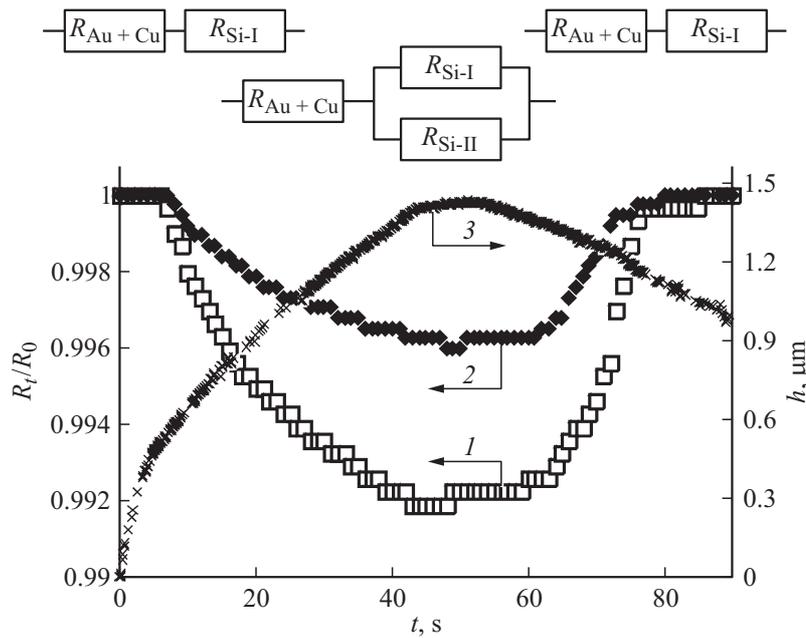
При внедрении индентора с линейно нарастающей нагрузкой  $P$  (в условиях данного эксперимента  $dP/dt = 7 \mu\text{N/s}$ ) под ним формируется металлизированная фаза кремния Si-II. До тех пор пока глубина внедрения индентора не достигнет критического значения, при котором фаза Si-II „замкнет“ электрический контакт, сопротивление измерительной ячейки остается неизменно высоким (рис. 2). Полное электрическое сопротивление измерительной ячейки на этой стадии индентирования складывается из последовательно соединенных сопротивлений подводных проводов и золотой пленки  $R_{\text{Au+Cu}}$ , а также сопротивления кремния



**Рис. 1.** Принципиальная схема измерительной ячейки для регистрации фазовых превращений Si-I  $\rightarrow$  Si-II и СЭМ-изображение отпечатка, сформированного при внедрении индентора в щель между золотыми пленками.

(в зазоре между золотыми пленками)  $R_{\text{Si-I}}$  (левая врезка к рис. 2). В момент „замыкания“ сопротивление в цепи скачкообразно падает (рис. 2). Дальнейшее внедрение индентора сопровождается увеличением объема и соответственно площади сечения металлизированной фазы, что приводит к постепенному уменьшению сопротивления. Эквивалентная электрическая схема этой стадии индентирования включает сопротивления  $R_{\text{Au+Cu}}$ ,  $R_{\text{Si-I}}$  и сопротивление металлизированной фазы кремния, „замыкающей“ золотые пленки,  $R_{\text{Si-II}}$  (центральная врезка к рис. 2). При уменьшении нагрузки на индентор фаза Si-II последовательно превращается в Si-XII и Si-III, что вызывает скачкообразное повышение сопротивления измерительной ячейки. Соответствующая эквивалентная электрическая схема представлена на правой врезке к рис. 2.

Установлено, что предварительное бета-облучение (с флюенсом  $F = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  и интенсивностью  $I = 1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) вызывает уменьшение относительных изменений сопротивления при индентировании (рис. 2, кривая 2). Анализ эквивалентной электрической схемы, соответствующей условию „замыкания“ золотых контактов металлизированной фазой кремния, позволяет заключить, что бета-индуцированное уменьшение сопротивления измерительной ячейки связано с увеличением сопротивления  $R_{\text{Si-II}}$ , которое можно рассчитать по



**Рис. 2.** Характерные зависимости относительных изменений электрического сопротивления  $R_t/R_0$  исходных (не облученных) (1) и облученных бета-частицами в течение  $t_{irr} = 50$  h с интенсивностью  $I = 1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (2) измерительных ячеек, а также глубины внедрения индентора  $h$  (3) от времени индентирования  $t$ . На врезках сверху представлены эквивалентные схемы электрических сопротивлений, соответствующие характерным стадиям внедрения индентора.

формуле

$$R_{\text{Si-II}} = R_{\text{Si}} \frac{R_t - R_{\text{Au+Cu}}}{R_0 - R_t}, \quad (1)$$

где  $R_{\text{Si}}$  — сопротивление кремниевой „перемычки“ между контактами,  $R_0$  и  $R_t$  — сопротивления измерительной ячейки в начальный и произвольный моменты времени соответственно,  $R_{\text{Au+Cu}}$  — сопротивление подводящих проводов и золотой пленки.

В специальной серии измерений было показано, что в отсутствие механических воздействий облучение электронами с подобными пара-

метрами приводит к небольшому увеличению удельной проводимости кремния (не более чем на 0.3%). Следовательно, увеличение  $R_{\text{Si-II}}$  вызвано уменьшением площади сечения и, следовательно, объема формируемой области фазы Si-II.

Как было показано в [6], распределение относительной объемной доли  $\chi$  фазы Si-II по объему отпечатка Берковича имеет форму трехгранной пирамиды (рис. 3, *a*). Это дает основание считать, что внешний контур области фазы Si-II также имеет форму трехгранной пирамиды (рис. 3, *b*). Вводя коэффициент пропорциональности  $k$  между глубиной внедрения индентора  $h$  и толщиной металлизированного слоя кремния Si-II, нетрудно рассчитать площадь поперечного сечения фазы Si-II как функцию от координаты  $x$  (рис. 3, *b*)

$$S(x) = \left( h - \frac{x}{\cos \gamma \operatorname{tg} \alpha} \right) (\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta) \frac{k-1}{2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — известные углы пирамиды Берковича.

С учетом этого сопротивление фазы Si-II может быть рассчитано из соотношения

$$R_{\text{Si-II}} = 2 \int_0^{d/2} \rho_{\text{Si-II}} \frac{dx}{S(x)}, \quad (3)$$

где  $\rho_{\text{Si-II}}$  — удельное сопротивление фазы Si-II,  $d$  — ширина щели между золотыми пленками.

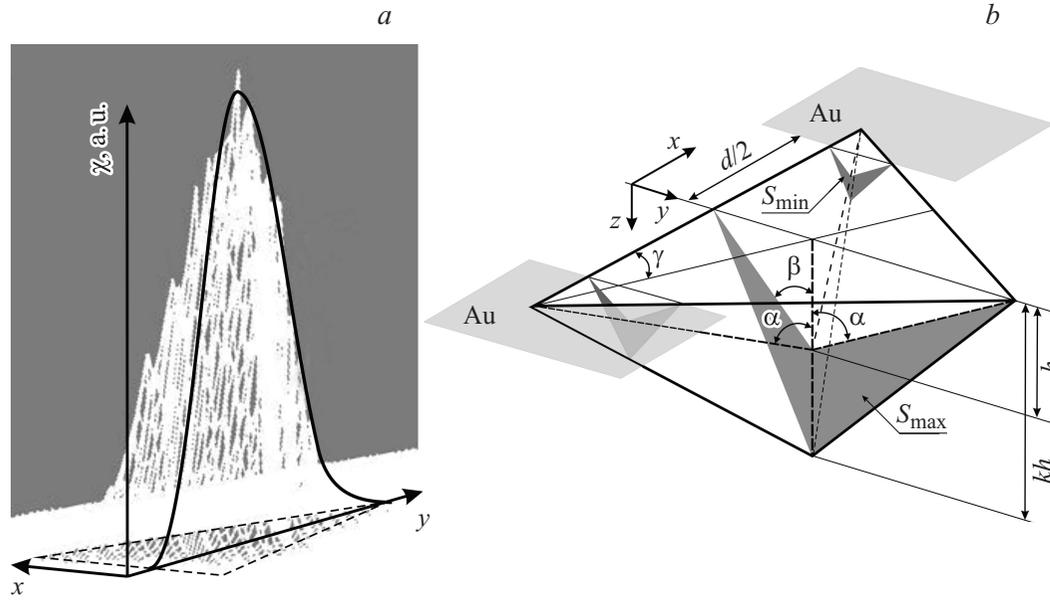
Проинтегрировав выражение (3) с подстановкой  $S(x)$  из (2), можно найти коэффициент пропорциональности  $k$ :

$$k = \frac{4\rho_{\text{Si-II}}}{R_{\text{Si-II}}} \frac{(\cos \gamma \operatorname{tg} \alpha)^2}{(\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta)} \left( \frac{1}{h \cos \gamma \operatorname{tg} \alpha - d/2} - \frac{1}{h \cos \gamma \operatorname{tg} \alpha} \right) + 1. \quad (4)$$

Согласно [8], удельное сопротивление металлизированной фазы  $\rho_{\text{Si-II}} = 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$ . Значение  $R_{\text{Si-II}}$  можно получить из выражения (1), считая, что сопротивление кремниевой „перемычки“

$$R_{\text{Si}} = \rho_{\text{Si}} \frac{d}{S_{\text{Si}}},$$

где  $S_{\text{Si}}$  — площадь ее поперечного сечения. Тогда, подставляя известные значения в выражение (4), получим (для максимального значения глубины внедрения индентора  $h = 1.42 \mu\text{м}$  в исходный образец)  $k_0 = 2.39$ .



**Рис. 3.** Распределение относительной объемной доли  $\chi$  фазы кремния Si-XII по объему отпечатка (a) [6] и схематическое изображение отпечатка индентора, сформированного в зазоре между золотыми пленками, и сечений металлизированной фазы кремния Si-II (b).

Найденное значение  $k$  позволяет рассчитать (с учетом геометрии индентора) объемы металлизированной фазы, формируемой при внедрении индентора в исходный и предварительно облученный образцы. Установлено, что в исходном образце при глубине внедрения индентора  $h = 1.42 \mu\text{m}$  объем металлизированной фазы  $V_0 = 32.3 \mu\text{m}^3$ . Увеличение сопротивления  $R_{\text{Si-II}}$ , вызванное предварительным бета-облучением с флюенсом  $F = 3.6 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  и интенсивностью  $I = 1.8 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , приводит к уменьшению коэффициента пропорциональности  $k$  и объема металлизированной фазы до значений  $k_\beta = 1.79$  и  $V_\beta = 18.5 \mu\text{m}^3$  соответственно.

Таким образом, в работе показана высокая чувствительность используемого метода (основанного на регистрации электрического сопротивления кремния при внедрении индентора в узкую щель между металлическими контактами) к изменению фазового состава (образованию фазы Si-II) в условиях сосредоточенной нагрузки. Обнаружено, что предварительное малодозовое (флюенс  $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ) бета-облучение приводит к сорокапроцентному уменьшению относительной объемной доли металлизированной фазы Si-II, формируемой при внедрении индентора.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, проект № П892.

## Список литературы

- [1] *Dominich V., Gogotsi Yu.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2002. V. 3. P. 1.
- [2] *Wu Y.Q., Huang H., Zou J., Zhang L.C., Dell J.M.* // Scripta Materialia. 2010. V. 63. N 8. P. 847.
- [3] *Ruffell S., Sears K., Bradby J.W., Williams J.S.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 052 105.
- [4] *Kulshreshtha P.K., Youssef K.M., Rozgonyi G.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V. 96. P. 166.
- [5] *Dominich V., Aratyn Y., Kriven W.M., Gogotsi Yu.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 17. P. 33.
- [6] *Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Шуклинов А.В., Косырев П.А., Ловцов А.Р.* // Изв. вузов. Сер. Физ. 2011. Т. 54. № 8. С. 73.
- [7] *Дмитриевский А.А., Головин Ю.И., Васюков В.М., Сучкова Н.Ю.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 7. С. 988.
- [8] *Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefilov V.I.* // Phys. Stat. Sol. (A). 1972. V. 14. N 177. P. 177.