

УДК 539.67 : 539.217 : 546.28 : 536.48

## О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПИКОВ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

С. А. Антипов, И. Л. Батаронов,  
А. И. Дрожжин, И. В. Мишин, А. М. Рощупкин

На основе детального анализа экспериментальных данных показано, что наблюдаемое семейство шести пиков внутреннего трения состоит из трех дублетов, в каждом из которых пик при более высокой температуре связан с откреплением от точечного дефекта единичного перегиба, а при более низкой — системы перегибов. Различие между дублетами связывается с различными типами перегибов на дислокациях в кремнии.

Широко известный и апробированный метод внутреннего трения (ВТ) представляет уникальную возможность тонкого исследования подвижности дислокаций в кристаллах с высокими барьерами Пайерлса при температурах ниже комнатной, когда такие кристаллы проявляют крайне высокую хрупкость. Особенно удобными объектами исследования в этом отношении являются нитевидные кристаллы (НК), высокая удельная доля поверхности в которых за счет действия сил изображения обеспечивает значительную плотность геометрических перегибов, необходимых для движения дислокаций при температурах ниже порога хрупкости. Именно в предварительно пластически деформированных НК кремния удалось обнаружить аномально высокий уровень ВТ ( $Q^{-1}$ ) при  $T=300\div 700$  К в работе [1], а затем [2] в области температур 150—300 К семейство пиков ВТ. На основе анализа особенностей наблюдаемого ВТ в [2, 3] было высказано мнение о природе затухания колебаний, которая аналогична релаксации Хасигути в металлах. Настоящая работа посвящена анализу указанного семейства пиков и разработке механизма, ответственного за их появление.

### 1. М а т е р и а л ы и м е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

В качестве образцов для экспериментов использовались НК кремния, выращенные методом химических газотранспортных реакций в закрытой ампуле [4]. Исходным материалом для роста НК служил кремний марок КЭФ и КДБ, для инициирования роста кристаллов использовалось золото или платина. Выращенные НК имели  $p$ -тип проводимости, удельное сопротивление  $\sim 10^{-3}$  Ом·м, ось роста  $\langle 111 \rangle$  и огранку  $\{211\}$  и  $\{110\}$ . Исследование состава на лазерном микроанализаторе LMA-1 показало, что содержание примесей меньше, чем порог чувствительности прибора: по бору и фосфору 0.1 %, по золоту и платине 0.5 %. Для экспериментов отбирались НК, имеющие шестигранное сечение, малую  $\sim 10^{-4}$  конусность, диаметр  $(1\div 2)\cdot 10^{-5}$  и длину  $(5\div 8)\cdot 10^{-3}$  м. Отбор НК для экспериментов, изучение их структуры и механических свойств осуществлялись по методикам [5, 6]. Температурная  $Q^{-1}(T)$  и амплитудная  $Q^{-1}(\gamma)$  за-

Номер пика	Температура пика, К	Активационные характеристики пиков		Вид деформации, приводящий к появлению пиков
		энергия активации $U_0$ , эВ	частотный фактор $\tau_0^{-1}$ , с <sup>-1</sup>	
$P_1 - 1$	$290 \pm 10$	0.60	$10^{12}$	ЗК, К
$P_2 - 2$	$265 \pm 8$	0.50	$10^{11}$	ЗК, К, Р
$P_3 - 3$	$232 \pm 12$	0.40	$10^{11}$	ЗК, Р
$P'_1 - 4$	$211 \pm 5$	0.37	$10^{10}$	ЗК, К
$P'_2 - 5$	$193 \pm 7$	0.27	$10^{10}$	ЗК, К, Р
$P'_3 - 6$	$161 \pm 7$	0.24	$10^9$	ЗК, Р

Примечание. ЗК — знакопеременное кручение, К — однонаправленное кручение, Р — растяжение.

висимости ВТ исследовались на низких  $\sim 1 \div 3$  Гц частотах крутильных колебаний в вакууме  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Па при действии на образец осевой нагрузки растяжения  $\sigma \sim (5 \div 60) \cdot 10^5$  Па.

## 2. Результаты эксперимента

Рентгеноструктурные исследования на дифрактометре методом кри-вых качания НК кремния позволяют сделать вывод: исходные образцы, как правило, не содержат дислокаций либо имеется их малая плотность.

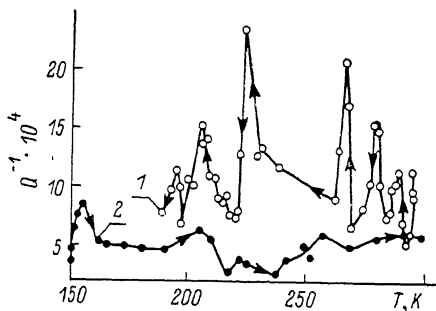


Рис. 1. Зависимости  $Q^{-1}(T)$  НК кремния на частоте  $1.5 - 3.6$  Гц диаметром  $(2 \div 3) \cdot 10^5$  м, отожженных при  $\sim 1100$  К в течение 600 (1) и 8400 с (2) при  $\sigma \sim 4 \cdot 10^5$  Па.

1 — циклически деформирован в процессе измерения начиная с температур 1000 К с  $\tau_0 = \pm 6 \cdot 10^{-3}$ ; после старения при 295 К в течение  $6.4 \cdot 10^4$  с; 2 — сразу после деформирования растяжением в процессе отжига.

Исследование НК кремния методом внутреннего трения подтверждает сделанное предположение. Фон  $Q^{-1}$  исходных НК в широком диапазоне температур 150—900 К мал ( $\sim 10^{-4}$ ), внутреннее трение амплитудно-независимо, что хорошо согласуется с более ранними исследованиями [5, 6] и свидетельствует об отсутствии дислокаций в кремнии либо о малой их подвижности в указанном диапазоне температур.

Пластическое деформирование исходных НК кремния растяжением и циклическим кручением при температурах  $\sim 0.7 T_{пл.}$  (где  $T_{пл.}$  — температура плавления) и выше приводит к тому, что в области температур 150—300 К формируются максимумы ВТ (рис. 1). Как видно из этого рисунка, воспроизводимость обнаруженных пиков ВТ по температурному положению достаточно хорошая, колебания температурного положения отдельных пиков указаны в таблице. Обнаруженные максимумы ВТ имеют релаксационный характер: они смещаются по температурной шкале при изменении частоты, а обработка пиков  $Q^{-1}$  в дебаевских координатах дает прямую линию.

Высокотемпературное пластическое деформирование осевым кручением на малую  $\sim 0.1$  % величину приводит к существенному возрастанию высоты двух пиков  $Q^{-1}$  при 265 и 193 К.

При исследовании различных образцов удалось выявить следующую закономерность: степень релаксации прямо пропорционально зависела от температуры и уровня предварительного пластического деформирования НК (до 0.1 %).

Старение при 295 К пластически деформированных образцов приводит к росту фона ВТ во всем исследуемом диапазоне температур, увеличению и усложнению пиков  $Q^{-1}$  в области 150—300 К, причем этот процесс протекает тем ярче, чем больше время старения.

В процессе повторного измерения зависимости  $Q^{-1}(T)$  в пластически деформированных НК, начиная с температур 510 К, происходят возврат формы (раскручивание) деформированных кристаллов и уменьшение (возврат) ВТ. Кратковременный отжиг при высоких ( $\sim 1000$  К) температурах также приводит к возврату ВТ, однако, несмотря на уменьшение высоты пиков в диапазоне температур 150—300 К, они фиксируются вновь.

Значительное более 1 % деформирование НК осевым кручением при температурах  $\geq 0.7 T_{II}$  приводит к тому, что сразу после предварительного пластического деформирования затухание механических колебаний мало в области температур 150—300 К, однако старение при 295 К таких образцов позволяет выявить в низкотемпературной области рост фона ВТ в виде непрерывного семейства низкотемпературных пиков.

Статистическая обработка и анализ всех наблюдаемых пиков ВТ в диапазоне температур 150—300 К позволили выделить три дублета максимумов ВТ (см. таблицу). Для удобства анализа температуры пиков пересчитаны на частоту 1 Гц, определение активационных параметров осуществлялось по графику  $\text{Arsh } Q_m^{-1} / Q^{-1} \cdot 1/T$  с использованием машинной обработки данных.

Как правило, пики одного дублета ведут себя одинаковым образом в зависимости от вида и степени предварительного пластического деформирования, а также старения и отжига.

После пластического деформирования циклическим кручением возможно возникновение всех трех дублетов. Деформирование кручением одного знака приводит к резкому росту дублета пиков  $Q^{-1}$  при 265 и 193 К [2].

Наличие таких дублетов позволяет предположить, что природа затухания механических колебаний в каждом из дублетов аналогична.

### 3. Обсуждение механизма низкотемпературных пиков ВТ в НК кремния

Анализ особенностей появления обсуждаемых пиков, а также температурной и амплитудной зависимостей ВТ позволил в работах [2, 3] сделать вывод, что наблюдаемая релаксация имеет дислокационную природу и обусловлена взаимодействием дислокаций и точечных дефектов аналогично релаксации Хасигути в металлах [7].

Характерным для релаксации Хасигути в металлах [7] является то обстоятельство, что в различных материалах наблюдаются два пика  $P_\alpha$  и  $P_\beta$  с различающимися на  $\sim 2$  порядка частотными факторами, синхронно изменяющимися в зависимости от предварительной обработки образца. Более сложный спектр релаксации в кремнии (см. таблицу) обусловлен специфической структурой дислокаций в алмазоподобных полупроводниках, характеризующейся небольшим набором возможных геометрических перегибов [8], что обнаруживается в наличии трех дублетов пиков, в каждом из которых частотные факторы различаются на 2 порядка, а отношение энергий активации  $\sim 1.7$ .

Проявление релаксационного процесса в виде пары пиков  $Q^{-1}$  означает, что эти пики связаны с одним и тем же типом взаимодействия, обладающим двумя значительно различающимися временами релаксации [9]. Подобная ситуация является характерной для взаимодействия дислокации с точечным препятствием [10] и в данном случае представляется сле-

дующим образом. Открепление геометрического перегиба от точечного дефекта, лежащее в основе механизма релаксации, может происходить путем соответствующего движения одиночного перегиба в поле точечного дефекта (рис. 2, а) либо путем движения системы перегибов, приводящего к откреплению связанного перегиба от точечного дефекта (рис. 2, б). При этом вследствие локального характера упругого поля точечного дефекта активационная конфигурация дислокации в перевальном состоянии наиболее вероятно сформируется одним (а) или двумя (б) перегибами в окрестности точечного дефекта, что подтверждается одинаковым отношением  $\sim 1.7$  энергий активации в каждой паре пиков  $Q^{-1}$ . Последний вариант реализуется в случае движения системы перегибов (рис. 2 б), причем роль остальных перегибов заключается во вталкивании ближайшего свободного перегиба А (рис. 2, в) в активационную зону. Тем самым энергия активации процесса в системе перегибов оказывается не зависящей от их числа и, очевидно, меньшей, чем для одиночного перегиба (рис. 2, а). В то же время частота попыток для перегиба А (рис. 2, в) опре-

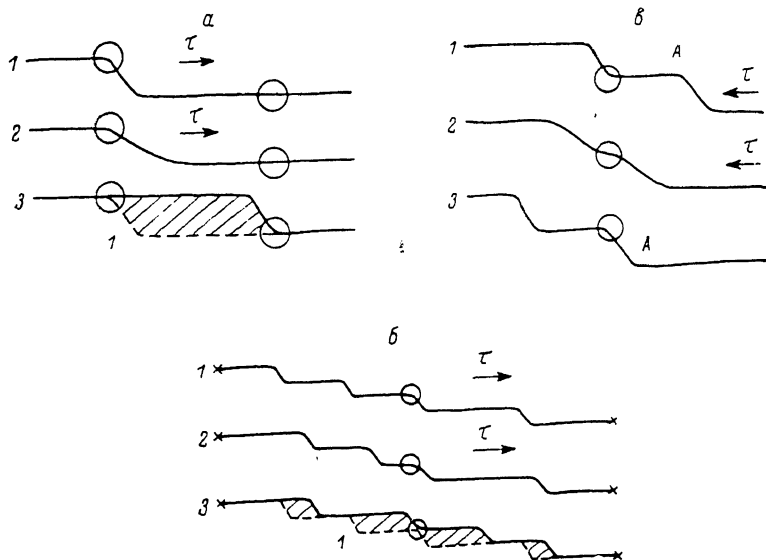


Рис. 2. Единичный релаксационный акт в процессе открепления от точечного дефекта одиночного геометрического перегиба (а) и системы перегибов (б) и соответствующая ей последовательность состояний дислокации в окрестности точечного дефекта (в), который происходит между двумя равновесными (1, 3) конфигурациями в упругом поле точечного дефекта через промежуточное состояние (2).

деляется основной частотой колебаний системы перегибов, что и обуславливает низкий частотный фактор этого процесса. Целесообразно отметить, что представление о двух модах колебания дислокации у точечного дефекта объединяет развитые в работе [11] механизмы парных пиков  $Q^{-1}$  и объясняет их одновременное действие.

Для оценки характерного значения частотного фактора воспользуемся выражением [12] для основной частоты колебаний цепочки перегибов с учетом энтропийного вклада в виде:

$$\nu_0 = [(W_0 \beta \ln N \sin \varphi + k_B T) / M_k]^{1/2} / 2L, \quad (1)$$

где  $W_0 = Gb^2 a / 4\pi$ ,  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — модуль вектора Бюргера,  $a$  — постоянная решетки,  $\beta \sim 1$  — ориентационный фактор,  $N = L \sin \varphi / a$  — число перегибов,  $\varphi$  — средний угол между дислокацией и плотноупакованным направлением ( $\varphi \ll 1$ ),  $T$  — температура,  $M_k$  — масса перегиба,  $L$  — длина сегмента между точками закрепления.

Из формулы (1) следует, что для одиночного перегиба (без взаимодействия с другими перегибами) частотный фактор  $\tau_0^{-1} \sim (k_B T / M_k)^{1/2} / 2L$ , где под  $L$  следует понимать активационную длину перемещения перегиба в другое равновесное положение ( $L \sim (3 \div 10) a$ , причем большие зна-

чения соответствуют меньшей энергии активации). Полагая для резких перегибов  $M_k$  порядка атомной массы, при  $T \sim 200$  К получим  $\tau_0^{-1} \sim \sim 10^{12} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , как и наблюдается для пиков  $P_i$  (см. таблицу). В свою очередь для цепочки перегибов в тех же условиях можно пренебречь вторым слагаемым подкоренного выражения в (1), тогда  $\tau_0^{-1} \sim \nu_d \times (\sin \varphi)^{3/2} N^{-1} \sqrt{\ln N}$ , где  $\nu_d$  — дебаевская частота  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Данное выражение можно понимать, как обычно [13], в функции величины  $L$ . Однако в рассматриваемом случае величина  $N$  более удобна, поскольку в равновесии в соответствии с общим термодинамическим расчетом [14]  $N = c_0^{-1} \exp(-u_{св}/k_B T)$ , где  $c_0$  — равновесная молярная концентрация дефектов в объеме кристалла,  $u_{св}$  — энергия связи геометрического перегиба с точечным дефектом (отрицательная в случае притяжения). Отсюда следует, что уменьшение величины  $|u_{св}|$ , коррелирующей с  $U_0$ , сопровождается уменьшением  $\tau_0^{-1}$ , наблюдаемым для пиков  $P_i'$  (см. таблицу). Далее, как отмечалось в [2], за обсуждаемую релаксацию не могут быть ответственны примесные атомы, поскольку она не наблюдается при температуре предварительного деформирования ниже  $0.6 T_{пл}$ . С другой стороны, при высоких температурах и в условиях циклической

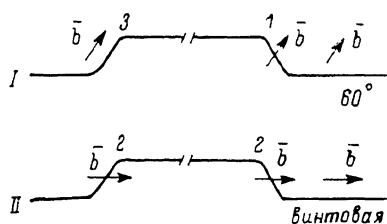


Рис. 3. Типы геометрических перегибов на дислокациях в кремнии.

деформации в приповерхностных слоях НК образуется значительное количество дефектов преимущественно вакансионного типа [15], с которыми естественно связывать наблюдаемую релаксацию, как это имеет место для релаксации Хасигути в металлах [11]. Принимая тогда  $N \sim 10$  и типичное значение  $\sin \varphi \sim 0.05$  (так что  $L \sim 200 a$ ), получим  $\tau_0^{-1} \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , согласующееся с характерными значениями для пиков  $P_i'$  (см. таблицу).

Помимо структуры точечного дефекта, энергия активации определяется также структурой дислокации. В кристаллах с высоким рельефом Пайерлса геометрические перегибы не перекрываются вплоть до высоких значений угла  $\varphi$ , так что энергия взаимодействия данного перегиба с точечным дефектом не зависит от наличия других перегибов и определяется структурой перегиба. В алмазоподобной решетке различаются три характерных типа геометрических перегибов, появляющихся на  $60^\circ$ -градусной и винтовой дислокациях [8]. При учете сил линейного натяжения дислокации ориентация перегибов не совпадает с плотноупакованным направлением, так что указанные перегибы различаются величиной краевой компоненты вектора Бюргерса (рис. 3), коррелирующей с энергией взаимодействия [14]. Тогда пики  $P_1, P_1'$  обусловлены наличием перегибов типа 1 на  $60^\circ$  дислокациях, пики  $P_2, P_2'$  — перегибов типа 2 на винтовых дислокациях, пики  $P_3, P_3'$  — перегибов типа 3 на  $60^\circ$  дислокациях (рис. 3). Такая классификация согласуется с тем, что наиболее ярко выраженный дублет пиков 2 и 5 (см. таблицу) связывается с винтовыми дислокациями, наиболее характерными для структуры НК на начальных стадиях пластической деформации. Действительно, указанные пики значительно увеличиваются после небольшого дополнительного закручивания, как известно, увеличивающего винтовую компоненту дислокаций в НК. Отметим также, что учет расщепления полных дислокаций на частичные в решетке типа алмаза [14] не приводит к существенному изменению предложенной классификации пиков  $Q^{-1}$ .

Из предложенной схемы вытекает, что увеличение ширины геометрических перегибов на дислокациях приведет к их перекрытию и слиянию аналогичных пиков в дублетах с формированием одного дублета уширенных пиков, как это наблюдается в металлах [7].

Наблюдаемую степень релаксации одиночного процесса в рамках рассматриваемой модели (рис. 2, а, б) в соответствии с приведенным в [11] выражением можно записать в виде

$$\Delta \approx 8\pi^{-4} \alpha \rho M (abL)^2 G/k_B T, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — ориентационный фактор,  $\rho$  — плотность дислокаций с перегибами данного типа,  $M$  — число закрепленных перегибов на единицу длины дислокационной линии. Таким образом, с уменьшением  $L$  степень релаксации уменьшается, что объясняет монотонное снижение высоты пиков с повышением их частотного фактора и энергии активации. Согласно (2), степень релаксации  $\Delta \sim 10^{-3}$  обеспечивается средней плотностью дислокаций  $\rho \sim 10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Эквивалентное такой плотности число дислокаций может быть образовано в приповерхностном слое НК  $\sim (10^{-1} \div 10^{-2})d$  с локальной плотностью  $\sim 10^9 \text{ см}^{-1}$ , что является характерными величинами для микропластичности НК полупроводников уже при деформациях 0.01—0.1%.

С увеличением степени предварительной пластической деформации до 0.5% и выше при формировании дислокационной структуры сказывается междислокационное взаимодействие, приводящее к существенному разбросу геометрических параметров дислокаций с перегибами, т. е. к распределению частотных факторов и в конечном итоге к наблюдаемому уширению и слиянию пиков  $Q^{-1}$ .

Особенность поведения наблюдаемых пиков  $Q^{-1}$  в области низких температур заключается в том, что старение при комнатной температуре пластически деформированных НК во всех случаях приводит к росту декремента затухания механических колебаний. В металлах же подобная обработка приводила вначале к некоторому росту, а затем к уменьшению и даже исчезновению пиков [7]. Дело в том, что релаксация Хасигути в металлах обусловлена зигзагообразностью дислокаций в поле хаотически расположенных точечных дефектов, так что старение будет приводить к распрямлению дислокационных линий в результате диффузионного движения точечных дефектов и, следовательно, уменьшению  $\Delta$ . Наоборот, геометрические перегибы в полупроводниках при комнатных температурах «вморожены» в дислокацию. Поскольку старение приводит к увеличению числа точечных дефектов, осевших на дислокацию, т. е. увеличению числа релаксационных конфигураций, то  $\Delta$  в этом случае должно расти, как и наблюдается в эксперименте. Тогда уменьшение декремента затухания, наблюдаемое после измерений  $Q^{-1}$ , проведенных как при нагреве, так и при охлаждении, объясняется перестройкой релаксационных конфигураций, приводящей к уменьшению их числа  $M$ , вследствие перераспределения точечных дефектов вокруг дислокации и на ее линии, а также, возможно, перестройкой структуры самой дислокации (образование сверхперегибов [12]).

Повторное старение приводит к обратному движению точечных дефектов к дислокациям, испарению сверхперегибов и к восстановлению уровня  $Q^{-1}$ . Последнее обстоятельство, в частности, свидетельствует о том, что процессы уменьшения  $\Delta$  не связаны с дислокационным возвратом.

Таким образом, предложенный механизм затухания хорошо согласуется со всей совокупностью особенностей проявления низкотемпературных дислокационных пиков в НК кремния, предварительно деформированном при  $T > 0.8 T_{пл}$ .

#### Список литературы

- [1] Дрожжин А. И., Антипов С. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 4. С. 1188—1189.
- [2] Антипов С. А., Дрожжин А. И., Мишин И. В., Рошупкин А. М. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 12. С. 2382—2384; 1989. Т. 59. № 3. С. 169—177.
- [3] Антипов С. А., Дрожжин А. И., Рошупкин А. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2091—2094.

- [4] Дунаев А. И., Татаренков А. Ф., Бубнов Л. И., Федоров Ю. П. // Физика и химия полупроводникового материаловедения. Воронеж, ВГУ, 1978. С. 82—89.
- [5] Антипов С. А., Дрожжин А. И., Рощупкин А. М. Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников. Воронеж, ВГУ, 1987. 191 с.
- [6] Мишин И. В., Дрожжин А. И., Антипов С. А. // Заводская лаборат. 1986. Т. 52. № 8. С. 77—79.
- [7] Хасигути Р., Игата Н., Камосита Г. // Внутреннее трение и дефекты в металлах. М., 1965. С. 292—303.
- [8] Орлов А. Н., Зонштайн Е. М. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 5. С. 951—953.
- [9] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
- [10] Нацк В. Д. // ФНТ. 1979. Т. 5. № 4. С. 400—414.
- [11] Hasiguti R. R. // Phys. St. Sol. 1965. V. 9, N 1. P. 157—166.
- [12] Алефельд Г. // Актуальные вопросы теории дислокаций. М.: Мир, 1968. С. 29—71.
- [13] Гранато А., Люкке К. // Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: ИЛ, 1963. С. 27—40.
- [14] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
- [15] Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.

Воронежский политехнический институт  
Воронеж

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1988 г.  
В окончательной редакции  
11 апреля 1989 г.