

УДК 621.315.592

## О природе температурного гистерезиса эффективного модуля сдвига в монокристаллическом кремнии

© А.В. Олейнич-Лысюк<sup>¶</sup>, Б.И. Гуцуляк, И.М. ФодчукЧерновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 29 июня 2004 г. Принята к печати 30 сентября 2004 г.)

В комплексе исследовано поведение эффективного модуля сдвига  $G_{ef}$  и внутреннего трения в Si, в области температур существования аномального гистерезиса  $G_{ef}(T)$ . Показано, что его природа связана с наличием в структуре кремния подвижных дислокаций, закрепление которых радиационными дефектами приводит к полному блокированию гистерезиса. Обнаружен метастабильный характер превращений, вызывающих аномальное поведение кривых  $G_{ef}(T)$ .

Ранее нами было показано, что механическая и химико-механическая обработка поверхности монокристаллического кремния в процессе изготовления образцов приводит к появлению необычного „обратного“ температурного гистерезиса эффективного модуля сдвига  $G_{ef}$  [1]. Такая аномальная зависимость  $G_{ef}(T)$ , сопровождаемая соответствующими изменениями в спектре поглощения упругой энергии, характерна для фазовых превращений и, насколько нам известно, наблюдалась только в системах, в которых протекали превращения с образованием несоизмерных структур [2,3]. Последние, согласно [2,3], возникают в кристаллах как промежуточные (метастабильные) фазы. Следовательно, в полиморфном кремнии кроме стабильных модификаций (на сегодняшний день обнаружено около десяти полиморфных модификаций Si), среди которых наиболее изученными являются кубическая и гексагональная (лонсейлит) [4–6] образуются и метастабильные политипные фазы, возникающие в процессе направленной пластической деформации [7]. В настоящее время установлено, что метастабильные политипные структуры могут образоваться в чистых материалах за счет согласованного движения частичных дислокаций [8]. Все вышесказанное позволяет предположить, что наблюдаемый нами „обратный“ гистерезис модуля появляется в результате образования в поверхностно деформированном Si промежуточных политипных фаз. И если это предположение верно, то „обратный“ гистерезис должен быть метастабильным и сильно зависеть от подвижности дислокаций. Настоящая работа посвящена проверке этого предположения.

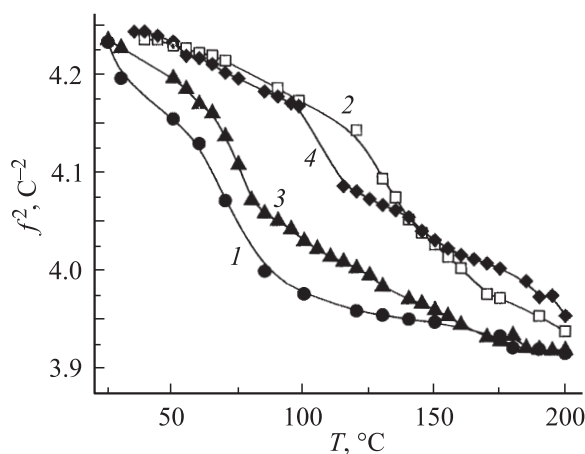
Исследовались образцы, приготовленные так, как описано в работе [1]. Измерения температурных и амплитудных зависимостей внутреннего трения и  $G_{ef}$  проводились на частотах 1–3 Гц в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па в интервале температур 20–450°C и относительных деформаций  $\gamma = 2-7 \cdot 10^{-5}$ . Для изменения состояния дислокационно-примесной структуры кремния образ-

цы облучались электронами с энергией  $\sim 18$  МэВ и гамма-квантами.

На рис. 1 представлены температурные зависимости квадрата частоты собственных крутильных колебаний  $f^2 \propto G_{ef}$  кремния после механической обработки поверхности и последующей выдержки образца при 200°C в течение часа. Как видим, механическая работа поверхности действительно инициирует аномальный гистерезис модуля сдвига в интервале 20–200°C. Степень незащелкивания петли гистерезиса при 100°C составляет 4.6%. А термическая обработка (ТО) при 200°C качественно не изменяет его, однако петля гистерезиса сужается.

В то же время ТО при 400°C в течение часа увеличивает петлю „обратного“ гистерезиса практически до первоначальной величины ( $\Delta G_{ef}^T / G_{ef}^{20} = 4.1\%$  при 100°C), однако после такой обработки  $\Delta G_{ef}^T / G_{ef}^{20}$  при 200°C возрастает практически втрое, указывая на интенсификацию фазовых превращений при более высоких температурах.

Анализ кривых амплитудных зависимостей ВТ и  $G_{ef}$  до и после отжига показывает, что состояние дислокационно-примесной структуры во время ТО несколько изменилось. Сразу после механической обра-



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $f^2$  кремния ( $f^2 \propto G_{ef}$ ) после механической обработки поверхности (1, 2) и отжига при 200°C в течение 1 ч. (3, 4).

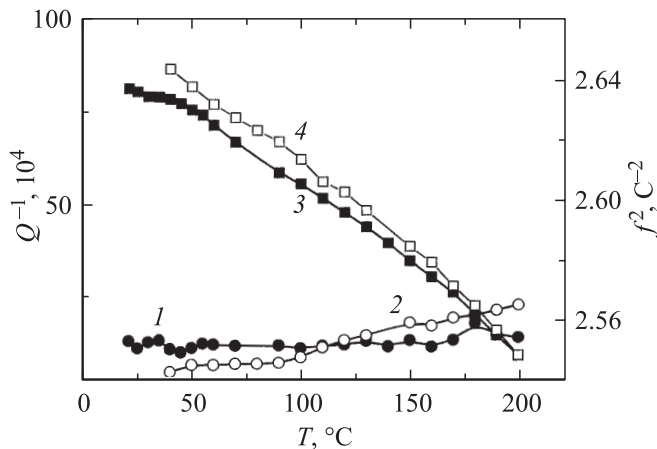
<sup>¶</sup> E-mail: ss-dpt@chnu.cv.ua

ботки увеличение амплитуды деформации  $\gamma$  приводило к увеличению ВТ и уменьшению  $G_{ef}$ , что свидетельствует о достаточно высокой подвижности дислокаций в механически обработанном кремнии. После ТО при 400°C внутреннее трение начинало слабо уменьшаться с увеличением  $\gamma$ , при неизменившемся характере зависимости  $G_{ef}(\gamma)$ , что свидетельствует о некотором торможении дислокаций, по-видимому, на частичках кислородных преципитатов [9]. Причем преципитаты не закрепляли дислокации, а только ограничивали их подвижность.

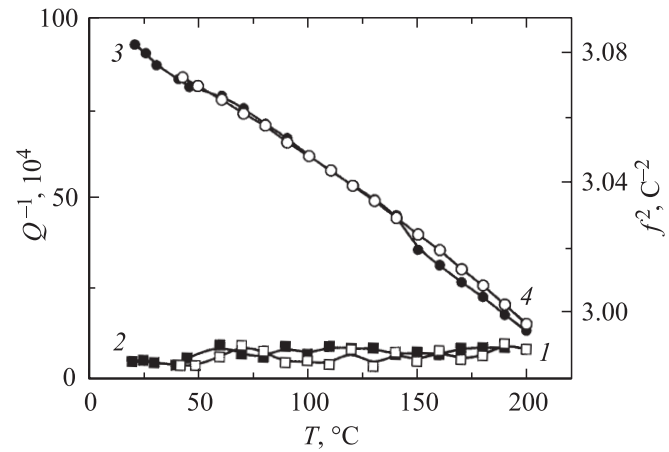
Химическая обработка исходных образцов, обычно проводимая для снятия деформированного слоя на глубину от 40 до 70 мкм, несколько изменила характер как амплитудных, так и температурных зависимостей ВТ и  $G_{ef}$ : в 4–5 раз уменьшился уровень ВТ и снизилось отношение  $\Delta G_{ef}^T / G_{ef}^{20}$  с 4.6% до 1.16% при 100°C, а также стали меньшими скорости изменения  $G_{ef}$  с амплитудой и температурой испытания. Однако влияние ТО при 200 и 400°C на упругие и неупругие характеристики этой группы образцов осталось таким же, только стало менее эффективным. Так отжиг при 400°C, так же, как и в первом случае, несколько понизил подвижность дислокаций, однако это выразилось лишь в уменьшении угла наклона кривых  $Q^{-1}(\gamma)$ .

Естественное старение образцов химически обработанного кремния при комнатных температурах в течение года приводило к дополнительному уменьшению  $\Delta G_{ef}^T / G_{ef}^{20}$  при 100°C с 1.16% до 0.3%, что может служить свидетельством метастабильности образующихся структур (рис. 2).

Сильная зависимость величины и характера „обратного“ гистерезиса от подвижности дислокаций натолкнула нас на мысль о возможности уменьшения или полного блокирования этого превращения путем иммобилизации дислокаций превращения, например, за счет формирования дислокационных атмосфер из частичек второй



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения  $Q^{-1}$  (1, 2) и  $f^2$  (3, 4) кремния после химической обработки поверхности и естественного старения в течение 1 года. 1, 3 — кривые нагревания; 2, 4 — кривые охлаждения.



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения  $Q^{-1}$  (1, 2) и  $f^2$  (3, 4) кремния после облучения электронами дозой 0.36 Мрад, первый нагрев. 1, 3 — кривые нагревания; 2, 4 — кривые охлаждения.

фазы, радиационных дефектов и т.п. Для проверки этого предположения образцы Si, в которых наблюдался четко выраженный „обратный“ гистерезис  $G_{ef}$  в интервале 20–200°C, подвергли облучению.

Облучение образцов высокоэнергетическими ( $\sim 18$  МэВ) электронами дозой  $D_e = 0.18$  Мрад привело к неожиданному результату: „обратный“ гистерезис модуля после первого нагревания облученного материала до 400°C распространился на весь исследуемый интервал от 20 до 400°C. При этом поведение амплитудных зависимостей свидетельствовало о некотором ограничении подвижности дислокаций, закрепившихся, очевидно, на первичных и вторичных радиационных дефектах, а поведение модуля  $G_{ef}(\gamma)$  наоборот — о достаточно высокой дислокационной податливости. Возможно, в процессе облучения электронами в Si появились дислокационные петли, которые не участвуют в формировании амплитудных зависимостей. После второго нагревания до 400°C „обратный“ гистерезис становился „прямым“, характерным для фазового перехода первого рода, и также наблюдался практически во всем исследуемом интервале температур.

Увеличение дозы электронов вдвое ( $D_e = 0.36$  Мрад) привело к осязательному подавлению „обратного“ гистерезиса во всем исследуемом интервале температур, за исключением незначительного несовпадения кривых выше 140°C (рис. 3). Следует отметить, что ТО при 400°C этих образцов так и не возобновила „обратного“ гистерезиса в районе 20–200°C, но сформировала другой, более высокотемпературный, „обратный“ гистерезис в районе 250–350°C, который исчезал полностью после облучения образцов электронами и гамма-квантами ( $D_e = 0.36$  Мрад плюс  $D_\gamma = 0.04$  Мрад).

Сравнительный анализ амплитудных зависимостей ВТ и  $G_{ef}$  после электронного и комбинированного облучения показывает, что электроны создают в кристаллах Si,

кроме точечных, также и дефекты дислокационного типа, поскольку  $Q^{-1}$  с увеличением  $\gamma$  практически не изменяется, а  $G_{ef}$  падает, причем с разными скоростями при увеличении и уменьшении деформации. Такое поведение модуля невозможно объяснить появлением в структуре только точечных дефектов. Оно имеет „дислокационную“ природу. Однако вновь образовавшиеся дислокационные дефекты, по-видимому, не участвуют в создании сверхструктур, поскольку их появление сначала блокирует образование несоизмерных структур („обратный“ гистерезис превращается в „прямой“), а затем, при увеличении дозы электронов, и соизмерных (гистерезис исчезает во всем интервале температур). При этом после облучения электронами  $D_e = 0.36$  Мрад и ТО при  $400^\circ\text{C}$  он частично возобновляется в интервале  $250\text{--}350^\circ\text{C}$ , а после комбинированного облучения и ТО в этом интервале — не восстанавливается.

Все сказанное подтверждает наше предположение о ведущей роли дислокаций и их окружения в образовании „обратного“ температурного гистерезиса  $G_{ef}$  в Si после механической обработки поверхности. По своему характеру и зависимости от внешних факторов оба вида температурного гистерезиса  $G_{ef}$  (низкотемпературный и высокотемпературный) сильно напоминают образование многослойных метастабильных структур [8], которые, как мы уже отмечали, наблюдаются в чистых материалах при бездиффузионных полиморфных превращениях как промежуточные образования. Однако, для подтверждения этого предположения нужны специально спланированные прямые структурные исследования.

Таким образом, в работе показано, что — после механической обработки поверхности в монокристаллическом Si образуются две области проявления „обратного“ гистерезиса модуля сдвига: низкотемпературная ( $20\text{--}200^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературная ( $250\text{--}350^\circ\text{C}$ ); — низкотемпературный „обратный“ гистерезис  $G_{ef}$  метастабильен, существенно зависит от наличия мобильных дислокаций (уменьшается при снижении их подвижности и полностью блокируется, когда дислокации закрепляются радиационными дефектами), высокотемпературный формируется в процессе термических обработок при  $400^\circ\text{C}$ .

## Список литературы

- [1] А.В. Олейнич-Лысюк, Н.П. Бешлей, И.М. Фодчук. ФТП, **37**, 1337 (2003).
- [2] О.Г. Влох, А.В. Китык, О.М. Мокрый, В.Г. Грибик. ФТП, **33**, 312 (1991).
- [3] Б.Ф. Борисов, Т. Краевский, А.К. Раджабов, Е.В. Чарная. ФТП, **35**, 241 (1993).
- [4] V.G. Eremenko, V.I. Nikitenko. Phys. Status Solidi A, **14**, 317 (1972).
- [5] П. Пироуз, Р. Чейм, Дж. Самюэльс. Изв. АН СССР. Сер. физ., **51**, 753 (1987).

- [6] С.Ф. Левитан, А.В. Приходько, Ю.В. Соколов. УФЖ. **35**, 1537 (1990).
- [7] И.М. Шмыгько, А.Н. Изотов, Н.С. Афонникова, С. Виейра, Г. Рубио. ФТТ, **40**, 746 (1998).
- [8] Б.Н. Николин. *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах* (Киев: Наукова думка, 1984).
- [9] Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. *Кислород в монокристаллах кремния*. (Киев: Интерпрес ЛТД, 1997).

Редактор Л.В. Беляков

## About nature of temperature hysteresis of the effective shear module in single crystal silicon

A.V. Oleynich-Lisyuk, B.I. Gutsulyak, I.M. Fodchuk

Chernovitskiy National University,  
58012 Chernovtsi, Ukraine

**Abstract** In a complex the behavior of the effective shear module  $G_{ef}$  and internal friction in Si, in area of temperatures of existence of the anomalous hysteresis  $G_{ef}(T)$  are investigated. It is shown that its nature is connected with the presence in the structure of silicon of mobile dislocations, fixing of which by radiation defects results in the complete blocking of hysteresis. It is found out that metastable character of transformations that causes inverse behavior of curve  $G_{ef}(T)$ .