

УДК 537.32



Шафранюк В.П.

Шафранюк В.П.

Вищий державний навчальний заклад України
«Буковинський державний медичний університет»,
Театральна площа, 2, Чернівці, 58000, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЛИБИНИ ПОШКОДЖЕНОГО ШАРУ В ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЙНОЇ ІНТЕРФЕРОМЕТРІЇ

Представлені результати дослідження глибини пошкодженого шару після механічної обробки поверхні термоелектричних матеріалів алмазно-абразивними порошками різного розміру. Уточнена модель пошкодженого шару, яка складається з: а) зони рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання величиною $(0.2 - 0.5 d)$, d – розмір зерна абразиву); б) зони мікротріщин, дефектів пакування і дислокаційних ансамблів $(3 - 4 d)$; в) зони пружної деформації, область якої становить $(4 - 5 d)$. Ця зона пружних деформацій є досить протяжною, навіть під час видалення перших двох зон, залишкові напруження у кристалів все ж таки залишаються.

Ключові слова: рентгенівський інтерферометр, муарові картини, рентгенівські топограми, термоелемент порушений шар.

The results of investigation of the damaged layer depth after machining of the surface of thermoelectric materials with diamond abrasive powders of different size are presented. A refined model of the damaged layer consisting of: a) a relief zone with polycrystalline structure, from which the kinematic scattering as large as $(0.2 - 0.5 d)$, d – abrasive material grain size) is observed; b) a zone of microcracks, packing defects and dislocation ensembles of $(3 - 4 d)$; c) an elastic deformation zone with an area of $(4 - 5 d)$. This elastic deformation zone is quite long, even during the removal of the first two zones the residual stresses in the crystals still remain.

Key words: X-ray interferometer, moire patterns, X-ray topograms, thermoelement.

Вступ

Одним із найважливіших напрямків розвитку сучасної термоелектрики є мікромініатюризація термоелектричних модулів, яка пов'язана із суттєвим зменшенням висоти віток. Для досягнення високих теплових та електричних параметрів модулів при зменшеній висоті віток необхідно забезпечити мінімальний контактний опір та високу адгезію металевого покриття на термоелектричному матеріалі. Тому формування кремнієвих пластин з покращеними властивостями в тонкому приповерхневому шарі є актуальним завданням. Глибина пошкодженої поверхні (глибина порушеного шару) напівпровідникових матеріалів є важливим параметром, який необхідно контролювати в технологічних процесах розмірної обробки. Знання глибини пошкодженого шару дозволяє оптимізувати процеси обробки напівпровідникових матеріалів і вибрати найкращі з них, що, у свою чергу, підвищить їх вихід. Під час механічної обробки поверхонь напівпровідникових кристалів у зоні контакту із зернами

алмазно-абразивного матеріалу відбувається руйнування вихідної досконалої структури і утворення приповерхневого зруйнованого шару. Залежно від технологічних умов обробки у приповерхневому шарі можуть виникати пружна і пластична деформації, мікротріщини, крихке руйнування, локальна термічна обробка і навіть поліморфне перетворення [1 – 6]. Природно, що фізико-механічні властивості пошкодженого шару істотно відрізняються від властивостей вихідного монокристала. Дослідження структури та глибини пошкодженого шару, як правило, проводяться за допомогою методів рентгенівської топографії, оптичної та електронної мікроскопії.

У результаті проведених досліджень було запропоновано безліч моделей пошкодженого шару, які в основному можна звести до такого: пошкоджений шар складається з полікристалічної зони, зони мікротріщин і дислокаційних скупчень, дислокаційної зони та області пружної деформації [1, 2]. Зазначимо, що у багатьох працях розміри зазначених зон істотно різняться і, як правило, залежать від точності вибраних авторами методів досліджень.

Метод рентгенівського дифракційного муару (РДМ), який має високу чутливість до спотворень кристалічної ґратки [7 – 10], може у значній мірі доповнити і розширити відомості про структуру і ступінь досконалості пошкодженого шару, а також для дослідження однорідності таких термоелектричних матеріалів на основі $Bi - Te$, або $Ge - Si$ з використанням фазової муарової топографії. Саме тому в роботі методом РДМ проведено дослідження структури пошкодженого шару, що виникає при механічній обробці поверхні Si .

Методи дослідження

Дослідження проводилось на моноблочних рентгенівських ЛЛЛ-інтерферометрах, виготовлених з високодосконалих бездислокаційних монокристалів Si , вирощених методом Чохральського у напрямку $[111]$. Вхідні поверхні інтерферометрів відповідали кристалографічним площинам (111) . Механічна обробка поверхонь (111) , $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}\bar{2})$ аналізатора інтерферометра, проводилась корундовими порошками М5, М10, М28, і після абразивної різки з внутрішньою ріжучою кромкою диска. Рентгенівські інтерферограми і топограми отримані в $CuK\alpha$ – випромінюванні з використанням відбивання $(\bar{2}20)$. Відпал інтерферометрів проводився у вакуумі 10^{-2} Па за температури 700 – 1173 К.

Результати дослідження

Відомо, що при обробці поверхні вільним абразивом структура та глибина пошкодженого шару визначається фізико-механічними властивостями кристала, що обробляється, та абразивних зерен. Дослідження дефектів структури, що виникають на різних поверхнях напівпровідникових монокристалів, проводилося неодноразово за допомогою методів оптичної та електронної мікроскопії, а також рентгенівської дифракційної топографії [1 – 6]. Відмічено, що під час полірування поверхні переважно виникає пластична деформація, а під час різання і шліфування – крихке руйнування.

Інтерферометри попередньо досліджувались. Інтерферометр, який використовувався для надрізу і прорізу кристал-аналізатора, мав ротаційний муар, який відповідає нижній частині рис. 1, 2б. Експериментальні дифракційні муарові картини, одержані від інтерферометра з надрізом і прорізом, який був зроблений внутрішньою стороною алмазного диску, перпендикулярно до площини аналізатора (111) , представлені на рис. 1, 2, які отримані в $CuK\alpha$

–випромінюванні з використанням відбивань ($\bar{2}20$). Муарові картини представляють собою переважно ротаційний муар.

На поверхні кристала після різки виникають мікротріщини глибиною 30–40 мкм. Ширина прорізу була приблизно 235 мкм. Передня ріжуча кромка круга має гострі виступи, які будуть концентраторами механічних напруг і мікротріщин.

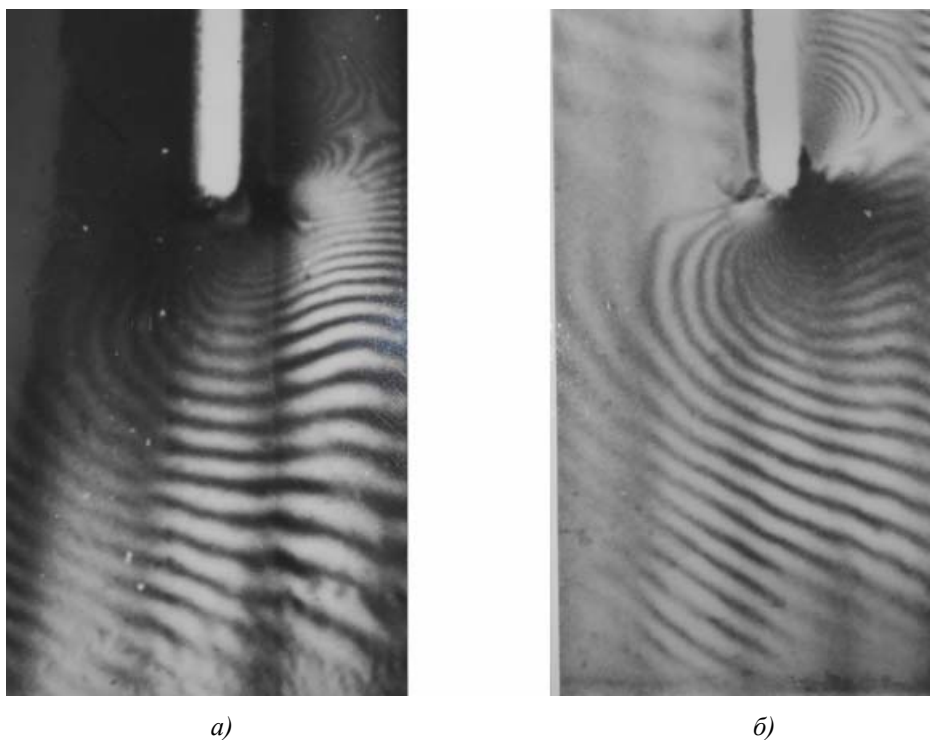


Рис. 1. Муарові картини надрізу кристал-аналізатора, відбивання ($\bar{2}20$) :
а) до травлення; б) після травлення $\times 12$.

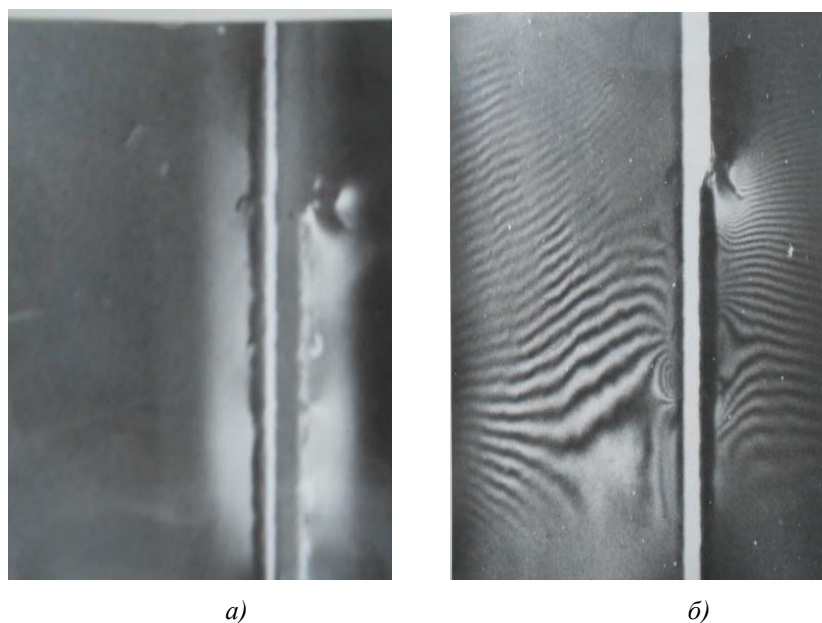


Рис. 2. Топограма і муарова картина прорізу кристал-аналізатора.
Відбивання ($\bar{2}20$) а) топограма від прорізу кристал-аналізатора;
б) муарова картина від прорізу кристал-аналізатора $\times 12$.

Відомо, що найбільші пошкодження поверхні кристала виникають у процесі різання алмазним диском. Внаслідок ударного навантаження, як виникає у процесі різання, на поверхні виникають нерівності, сліди пластичної деформації і крихкого руйнування. На дифракційних муарових картинах розрізняють три характерних залежності періоду муарових смуг від величини деформації: $\Lambda_d = \frac{d_0 d}{|d - d_0|} = \frac{1}{\Delta g}$ – дилатаційний муар, ротаційний муар – $\Lambda_r = \frac{1}{\Delta g_r} = \frac{d_0}{\theta}$, змішаний муар – $\frac{1}{\Lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Lambda_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Lambda_r}\right)^2}$, (Δg_r – зміна вектора дифракції, g – вектор дифракції, d_0 – міжплощинна віддаль ґратки, d – міжплощинна віддаль деформованої ґратки). Вимірюючи періоди муарових смуг і їх нахил відносно відбиваючих площин за допомогою співвідношень

$$d = \Lambda \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{d_0} \right)^2 + 2 \frac{\Lambda}{d_0} \cos \varphi \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \theta = \frac{\sin \varphi}{\frac{\Lambda}{d_0} + \cos \varphi}$$

розраховані відносні деформації $\frac{\Delta d}{d_0}$ і повороти атомних площин θ в кристал-аналізаторі.

Відносні деформації змінюються від 3×10^{-6} до 0.17×10^{-6} а повороти атомних площин від 0.0032 до 0.25 кутових секунди.

З муарових картин і топограм (рис. 1) видно, що область, у якій відсутні муарові смуги, становить – 125 мкм від краю прорізу, внаслідок порушення когерентності інтерферуючих хвиль. На муаровій картині на відстані більше 125 мкм помітна область великих спотворень, у якій є дислокації і муарові смуги не спостерігаються, бо відстань між ними досить мала на межі роздільної здатності фотоплівки (рис. 1, 2б). За цією зоною видні дислокації, які проявляються у вигляді додаткових муарових смуг.

З аналізу величин відносних деформацій і повороту атомних площин випливає, що поля пружних деформацій розповсюджуються на відстань близько 700 – 1000 мкм. В доповнення до рентгенінтерферометричних досліджень були проведені рентгенопографічні з використанням трикристального спектрометра по Лауе (один з інтерферуючих променів перекритий непрозорим екраном). На рис. 2а представлена топограма, одержана в схемі трикристального спектрометра по Лауе. З інтерферограм і топограм випливає, що дефектна структура, яка виникає під час різки кристала, в основному складається з сильно деформованої області кристалічної матриці. Ці області проявляються у вигляді чорно-білих пелюсток (рис. 1, 2). Такі поля розповсюджуються на велику глибину – сотні мікрон.

У роботі запропоновано метод для визначення знаку деформації. Для цього використовувався термоелемент, за допомогою якого створювався температурний градієнт вздовж атомних площин ($\bar{1}10$) у напрямку $[11\bar{2}]$, величина якого становила 1.2 К/см, як це показано в роботі [9]. Однорідний температурний градієнт визначає стабільність роботи термоелемента, так як час експозиції одержання муарових картин тривав майже 5 годин. Температурний градієнт призведе до збільшення міжплощинних відстаней в аналізаторі. Аналіз інтерферограм свідчить про те, що деформація в області прорізу кристала є деформацією розтягу. Збільшення періодів також свідчить про нерівномірний розподіл полів пружних деформацій.

При частковій обробці вихідної поверхні (111) аналізатора інтерферометра корундовими порошками розміром зерен 5 мкм, на топограмі (рис. 3а) (топограма отримана у схемі трикристального ЛЛЛ-спектрометра) спостерігаються подряпини, сколи з гострими краями, мікротріщини та ін. У деяких місцях, де поверхня не пошкоджена абразивом, помітні зони пониженої інтенсивності (на рис. 3а обернений контраст відносно фотопластинки), які свідчать про наявність в кристалі знерелаксованих пружних спотворень.

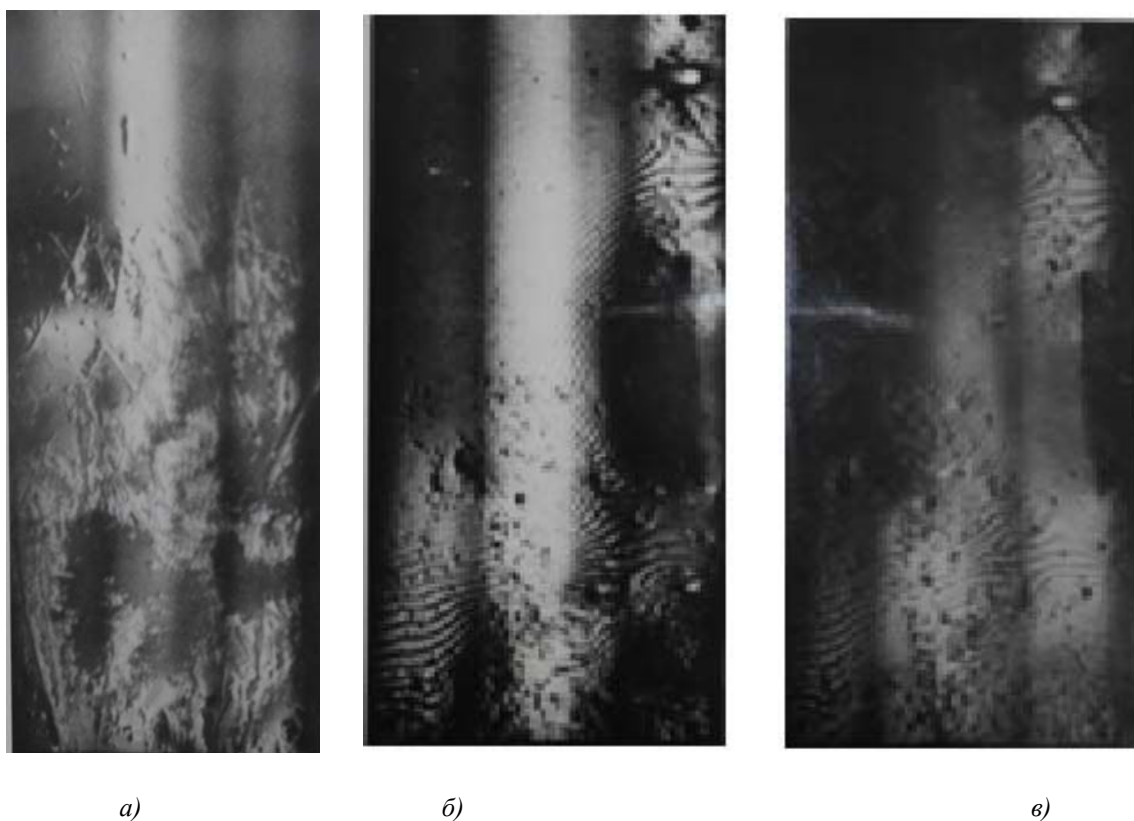


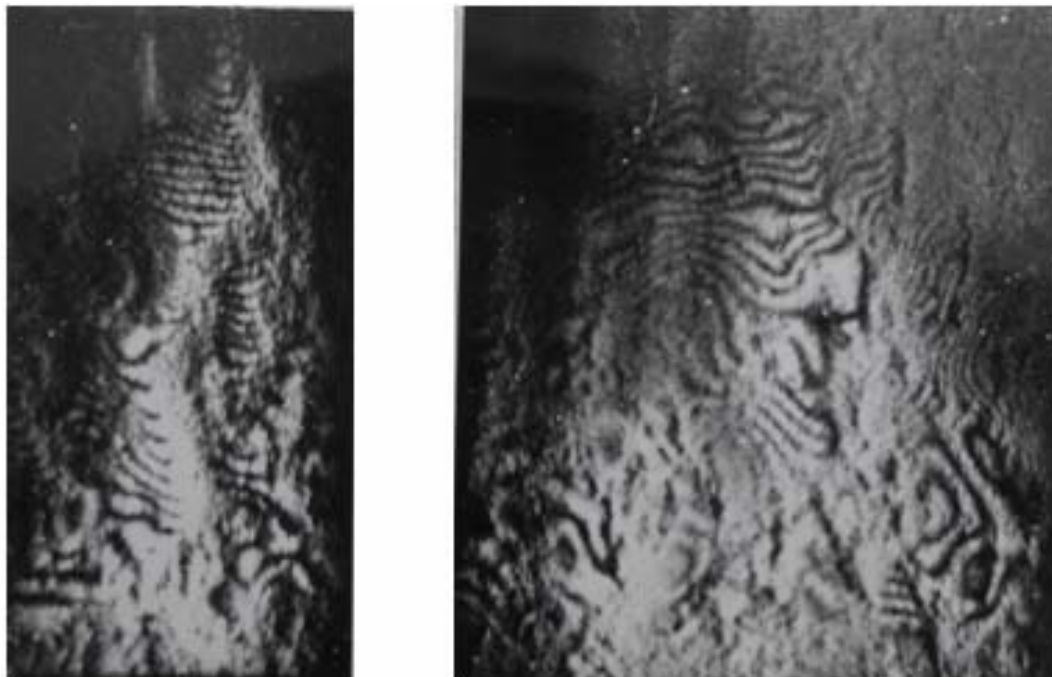
Рис. 3. Інтерферограми і топограма частково обробленої поверхні кристал-аналізатора: а) топограма, відбивання ($\bar{2}20$); б) інтерферограма в напрямку дифрагованого променя; в) в напрямку падаючого променя $\times 12$.

З муарових картин (рис. 3б, в), одержаних за допомогою трикристального інтерферометра, видно, що мікропошкодження поверхні суттєво спотворює їх. Періоди та нахил муарових смуг змінюються у широких інтервалах, а також їх зникнення в окремих областях, свідчить про нерівномірний розподіл напруг по площі пластини. В окремих місцях з'являються області зниженої інтенсивності (як на рис. 3а), де деформація = 10^{-5} . Для даних областей характерне доповнення контрасту в напрямку падаючих променів (рис. 3б) та дифрагованих (рис. 3в).

При рівномірному шліфуванні поверхні (111) аналізатора спроба отримати муарову картину була безуспішною. Висока густина дефектів та значні напруги в кристалі повністю руйнують інтерференційну взаємодію рентгенівських хвиль. Зазначимо, що низькотемпературний відпал при 700 К теж не дав позитивних результатів. Після відпалу інтерферометра при температурі 1123 К була отримана муарова картина, яка зображена на рис. 4.

Аналіз муарових картин показує, що розподіл напруг стає більш рівномірним. Деформація в кристалі змінюється від 10^{-5} до 10^{-6} . На муарових картинах виявляються

практично всі нерегулярності в періодах муарових смуг: додаткові муарові смуги, вилки, перемички між смугами, зсуви декількох смуг тощо. Це швидше всього зв'язано з перебудовою пошкодженого шару і виникненням дислокацій, про що свідчать наявність додаткових муарових смуг. Більшість дислокацій є прямолінійними, які лежать у площинах $\{111\}$. Низькотемпературна стадія релаксації напруг у механічних пошкоджених шарах супроводжується консервативним рухом дислокацій. Аналогічні дефекти спостерігалися раніше під час механічної обробки кристалів [6, 11]. Після стравлювання пошкодженого шару товщиною – 10 мкм, спостерігались більш чіткі муарові смуги.



а)

б)

Рис. 4. Муарові картини, отримані від різних місць кристала, після відпалу при температурі 1123 К. Відбивання $(\bar{2}20) \times 12$.

Отже, у приповерхневому шарі є дислокаційні диполі, дефекти пакування та інші. Штрихові лінії дифракційного контрасту, переважно орієнтовані у напрямку $[11\bar{2}]$ (рис. 4а, б), поля пружних деформацій призводять до згину муарових смуг. Штрихові лінії відповідають, очевидно, дислокаціям, орієнтованим вздовж цього напрямку $[11\bar{2}]$. Дислокації такого типу спостерігались методом електронної мікроскопії в [1, 2, 11]. На представлених інтерферограмах помітні також окремі мікротріщини у вигляді темних ліній, зорієнтованих у різних напрямках, від яких виходять короткі муарові смуги (рисунок подібний до гілок ялинки). З муарових картин можна визначити деформації безпосередньо поблизу залишкових мікротріщин.

Особливий інтерес представляють дослідження глибини пошкодженого шару, який суттєво залежить від величини абразивних зерен. Для цього шліфування різними абразивами проводилося на торцевій поверхні пластини аналізатора, яка відповідає кристалографічній площині $(11\bar{2})$. Оцінки глибини пошкодженого шару проводилися також методом оптичної мікроскопії. Рентгенівські топограми та інтерферограми, отримані при дифракції від площин (220) , представлені на рис. 5 а, б, в, г, д, е. При шліфуванні абразивом М-5 (рис. 5а, б) на

топограмах видно окремі мікротріщини та область підвищеної інтенсивності розсіювання; на інтерферограмах, крім звичайного топографічного зображення, виявляється зміна вихідної муарової картини, що свідчить про виникнення області пружних деформацій. Глибина пошкодженого шару – 15 – 20 мкм (разом з областю пружних деформацій).

Якщо розмір абразиву дорівнює 10 мкм (рис. 5в, г), на топограмах починають з'являтися чорно-білі пелюстки розеток деформацій, а також достатньо значна область пружних деформацій, а в муарових картинах видно додаткові смуги чи їх роздвоєння, а також значна область пружних деформацій на великих відстанях. Глибина пошкодженого шару – 35 – 40 мкм. При розмірах абразиву 28 мкм (рис. 5д, е) кількість розеток деформацій і нерегулярностей у муарових картинах збільшується. Глибина пошкодженого шару дорівнює приблизно 120 – 140 мкм. З точки зору рентгенівської дифракції променів пошкоджений шар можна розділити на дві зони: кінематичного і динамічного розсіювання. Кінематичне розсіювання спостерігається від полікристалічної частини пошкодженого шару, динамічне – від зон дислокаційних ансамблів і пружних деформацій.

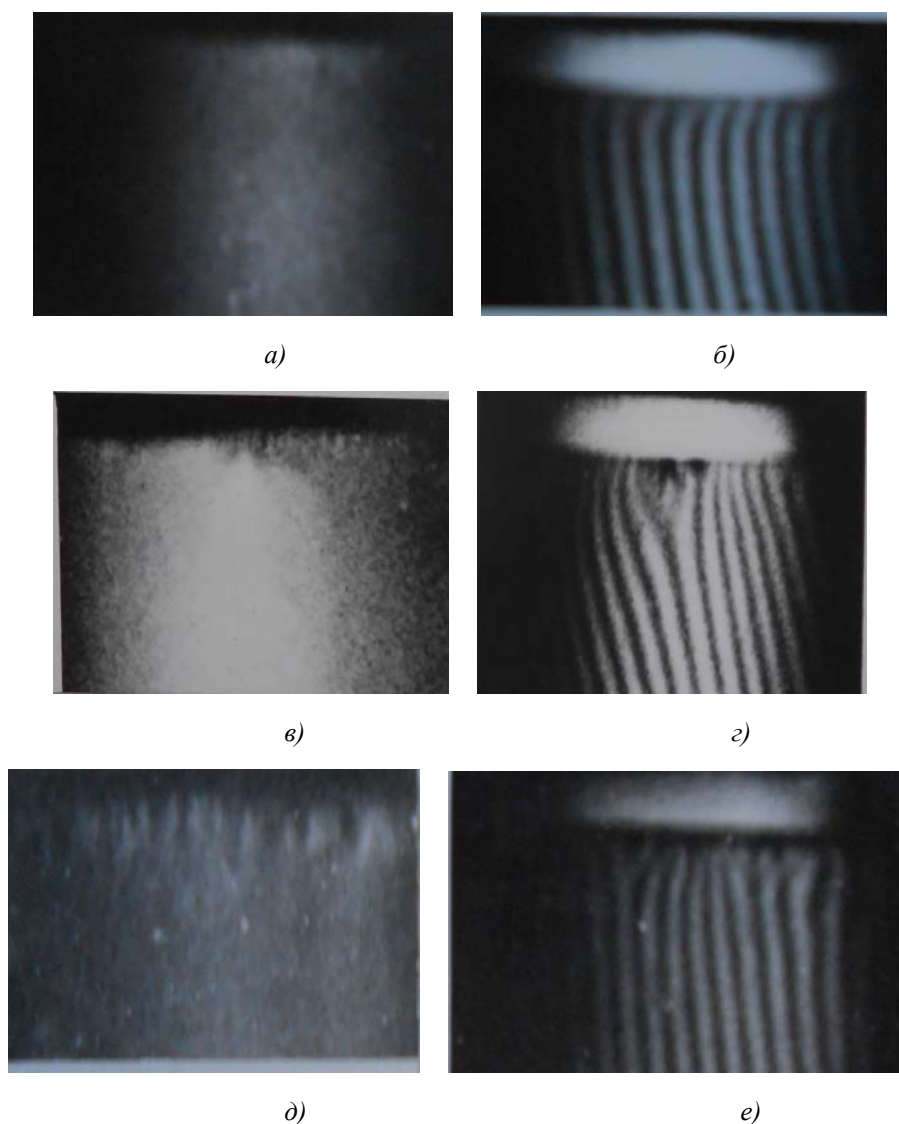


Рис. 5. Топографічні і муарові зображення глибини пошкодженого шару. Відбивання ($\bar{2}20$), а), б) обробка поверхні ($11\bar{2}$) порошком M5; в), г) порошком M10; д), е) порошком M28 $\times 12$.

У результаті досліджень, проведених методами оптичної мікроскопії, рентгенівської топографії і рентгенівського дифракційного муару, модель пошкодженого шару можна представити в такому вигляді: *a*) зона рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання; ця зона найкраще визначається методом оптичної мікроскопії, розміри якої приблизно дорівнюють $0.2 - 0.5d$ (d – розмір зерна абразиву); *б*) зона мікротріщин, дефектів пакування і дислокаційних ансамблів, яка добре визначається методами електронної мікроскопії, рентгенівського дифракційного муару і рентгенівської топографії (методи оптичної мікроскопії тут не застосовані), глибина зони коливається в межах $3 - 4d$; *в*) зона пружної деформації, в даній області метод рентгенівського дифракційного муару має переваги перед всіма іншими досі відомими методами, оскільки чутливість метода РДМ до спотворень решітки у 10 разів буде вища від електронного дифракційного муару, глибина пошкодженої області становить $4 - 5d$. Величини деформацій і напруг у другій і третій зонах можуть бути надійно визначені методом рентгенівського дифракційного муару. Розбіжність одержаних в роботі даних із визначення глибини пошкодженого шару останньої зони найбільш суттєві у порівнянні з відомими в літературі вимірюваннями [1, 2].

Висновки

Запропоновано новий метод визначення глибини пошкодженого шару в монокристалах кремнію з використанням рентгенівського дифракційного муару. Уточнена модель пошкодженого шару, яка складається з: *a*) зони рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання ($0.2 - 0.5d$); *б*) зони мікротріщин дефектів пакування і дислокаційних ансамблів ($3 - 4d$); *в*) зони пружної деформації, область якої становить ($4 - 5d$). Ця зона пружних деформацій є досить протяжною, навіть під час видалення перших двох зон, залишкові напруги у кристалів все ж таки залишаються.

Література

1. Карбань В.И., Кой П., Рогов В.В., Хофман Х. Обработка полупроводниковых материалов. Под ред. Новикова Н.В., Бертольди В. Киев, 1982. 256 с.
2. Концевой О.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Е.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. Москва, 1982. 240 с.
3. Когут И.В, Хрупа В.И., Прокопенко И.В., Даценко Л.И. Влияние дефектов, возникающих при абразивной обработке поверхности, на рассеяние рентгеновских лучей тонкими кристаллами в случае лауе-дифракции. *Металлофизика*. 1985. 7, №1. С. 81 – 84.
4. Солодуха В.А., Белоус А.И., Чигирь Г.Г. Измерение глубины нарушенного слоя на поверхности кремниевых пластин методом оже-спектроскопии. *Наука и техника*. 2016. 15, № 4. С 329 – 334.
5. Николаев В.В., Хрупа В.И., Скороход М.Я., Григорьев Д.О. Влияние поверхностных нарушений структуры на отражающую способность тонких кристаллов. *Металлофизика*. 1989. 11, №2. С. 68 – 73.
6. Мельвидский М.Г., Фомин В.Г., Хацкевич М.М., Павлов Н.М., [и др.]. Комплексное рентгенодифракционное исследование нарушенных слоев, обусловленных резкой кремния. *ФХОМ*. 1986. №2. С. 122 – 125.
7. N.D. Raransky, Ya.M. Struk, I.M. Fodchuk, V.P. Shafranyuk, and A.N. Raransky, Applied Possibilities of X-Ray Diffraction Interferometry, *Proc.SPIE -Bellingham* 2647, 457 – 467 (1995).

8. Шафранюк В.П. Возможности метода рентгеновской дифракционной интерферометрии у вивченні релаксації локальних механічних напруг в приповерхневих шарах монокристалів. *Фізика. Науковий вісник ЧНУ*. 1998. Вип. 32. С. 122 – 127.
9. Shafranyuk V.P. Determination of structural changes and temperature distribution within crystals, *Thermoelectricity*. 1998. №3. P. 89 – 94.
10. Раранський Н.Д., Шафранюк В.П. Изображение дефектов упаковки в рентгеновском дифракционном муаре. *УФИС*. 1982. 27, №6. С. 901 – 904.
11. Дороничева Н.И., Ладочкин А.А., Мейлер Б.Л., Мильвидский М.Г., Фомин В.Г., Юшков Ю.В. Релаксация механических напряжений при термообработке пластин кремния. *Кристаллография*. 1984. 29, №2. С. 337 – 342.

Надійшла до редакції 30.08.2016