

УДК 537.32



Шафранюк В.П.

Шафранюк В.П.

Высшее государственное учебное заведение Украины
«Буковинский государственный медицинский университет»,
Театральная площадь, 2, г. Черновцы, 58000, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПОВРЕЖДЕННОГО СЛОЯ В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

Представлены результаты исследования глубины поврежденного слоя после механической обработки поверхности термоэлектрических материалов алмазно-абразивными порошками разного размера. Уточнена модель поврежденного слоя, которая состоит из: а) зоны рельефа с поликристаллической структурой, от которой наблюдается кинематическое рассеяние величиной $(0.2 - 0.5 d)$, d – размер зерна абразива); б) зоны микротрещин, дефектов упаковки и дислокационных ансамблей $(3 - 4 d)$; в) зоны упругой деформации, область которой составляет $(4 - 5 d)$. Зона упругих деформаций является довольно протяженной, даже во время удаления первых двух зон остаточные напряжения у кристаллов все же остаются.

Ключевые слова: рентгеновский интерферометр, муаровые картины, рентгеновские топограммы, термоэлемент, поврежденный слой.

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 damaged layer.

Введение

Одним из самых важных направлений развития современного термоэлектричества является микроминиатюризация термоэлектрических модулей, что связано с существенным уменьшением высоты веток. Для достижения высоких тепловых и электрических параметров модулей при уменьшенной высоте веток необходимо обеспечить минимальное контактное сопротивление и высокую адгезию металлического покрытия на термоэлектрическом материале. Поэтому актуальной задачей является формирование кремниевых пластин с улучшенными свойствами в тонком приповерхностном слое. Глубина поврежденной поверхности (глубина затронутого слоя) полупроводниковых материалов является важным параметром, который необходимо контролировать в технологических процессах размерной обработки. Повреждение поверхности возникает в результате механических взаимодействий на этапе изготовления пластин, а также при разных технологических процессах. Знание глубины поврежденного слоя позволяет оптимизировать процессы обработки полупроводниковых

материалов и выбрать наилучшие из них, что, в свою очередь, повысит их выход. Во время механической обработки поверхностей полупроводниковых кристаллов в зоне контакта с зернами алмазно-абразивного материала происходит разрушение исходной совершенной структуры и образование приповерхностного разрушенного слоя. В зависимости от технологических условий обработки в приповерхностном слое могут возникать упругие и пластические деформации, микротрещины, хрупкое разрушение, локальная термическая обработка и даже полиморфное преобразование [1 – 6]. Естественно, что физико-механические свойства поврежденного слоя существенным образом отличаются от свойств исходного монокристалла. Исследования структуры и глубины поврежденного слоя, как правило, проводятся с помощью методов рентгеновской топографии, оптической и электронной микроскопии.

В результате проведенных исследований предложено множество моделей поврежденного слоя, которые в основном можно свести к следующему: поврежденный слой состоит из поликристаллической зоны, зоны микротрещин и дислокационных скоплений, дислокационной зоны и области упругой деформации [1, 2]. Заметим, что во многих работах размеры указанных зон существенным образом различаются и, как правило, зависят от точности выбранных авторами методов исследований.

Метод рентгеновского дифракционного муара (РДМ), который имеет высокую чувствительность к искажениям кристаллической решетки [7 – 10], может в значительной степени дополнить и расширить сведения о структуре и степени совершенства поврежденного слоя, а также для исследования однородности таких термоэлектрических материалов на основе *Bi-Te* или *Ge-Si* с использованием фазовой муаровой топографии. Именно поэтому в работе методом РДМ проведены исследования структуры поврежденного слоя, возникающего при механической обработке поверхности *Si*.

Методы исследования

Исследования проводились на монокристаллах рентгеновских ЛЛЛ-интерферометрах, изготовленных из высокосовершенных бездислокационных монокристаллов *Si*, выращенных методом Чохральского в направлении [111]. Входные поверхности интерферометров соответствовали кристаллографическим плоскостям (111). Механическая обработка поверхностей (111), ($\bar{1}10$), ($11\bar{2}$) анализатора интерферометра проводилась корундовыми порошками М5, М10, М28 после абразивной резки с внутренней режущей кромкой диска. Рентгеновские интерферограммы и топограммы получены в *CuK α* – излучении с использованием отражения ($\bar{2}20$). Отжиг интерферометров проводился в вакууме 10^{-2} Па при температуре 700 – 1173 К.

Результаты исследования

Известно, что при обработке поверхности свободным абразивом структура и глубина поврежденного слоя определяется физико-механическими свойствами обрабатываемого кристалла и абразивных зерен. Исследования дефектов структуры, возникающих на разных поверхностях полупроводниковых монокристаллов, проводились неоднократно с помощью методов оптической и электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракционной топографии [1 – 6]. Отмечено, что во время полирования поверхности преимущественно

возникает пластическая деформация, а во время резания и шлифования – хрупкое разрушение.

Интерферометры предварительно исследовались. Интерферометр, используемый для надреза и прореза кристалл-анализатора, имел ротационный муар, соответствующий нижней части рис. 1, рис. 2б. Экспериментальные дифракционные муаровые картины, полученные от интерферометра с надрезом и прорезом, сделанным внутренней стороной алмазного диска перпендикулярно к плоскости анализатора (111), представлены на рис. 1, рис. 2, полученных в $\text{CuK}\alpha$ – излучении с использованием отражений ($\bar{2}20$). Муаровые картины представляют собой преимущественно ротационный муар.

На поверхности кристалла после резки возникают микротрещины глубиной 30 – 40 мкм. Ширина прореза была приблизительно 235 мкм. Передняя режущая кромка круга имеет острые выступы, которые будут концентраторами механических напряжений и микротрещин.

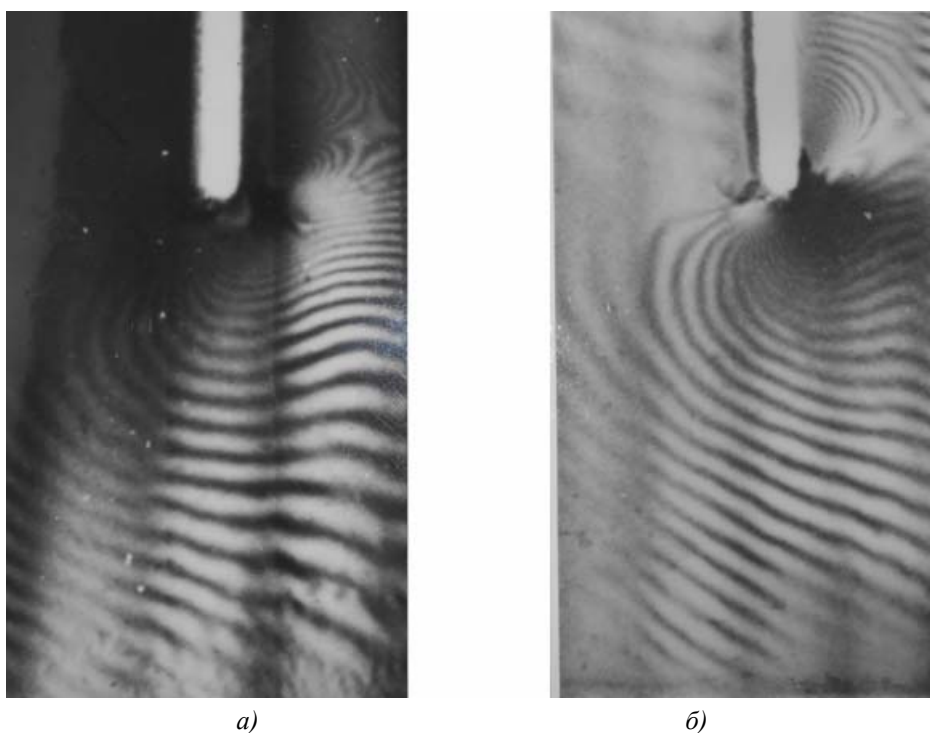


Рис. 1. Муаровые картины надреза кристалл-анализатора, отражение ($\bar{2}20$):
а) до травления; б) после травления $\times 12$.

Известно, что самые большие повреждения поверхности кристалла возникают в процессе резания алмазным диском. Вследствие ударной нагрузки, возникающей в процессе резания, на поверхности появляются неровности, следы пластической деформации и хрупкого разрушения. На дифракционных муаровых картинах различают три характерных зависимости периода муаровых полос от величины деформации:

$\Lambda_d = \frac{d_0 d}{|d - d_0|} = \frac{1}{\Delta g}$ – дилатационный муар,

ротационный муар – $\Lambda_r = \frac{1}{\Delta g_r} = \frac{d_0}{\theta}$, смешанный муар – $\frac{1}{\Lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Lambda_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Lambda_r}\right)^2}$, (Δg_r – изменение

вектора дифракции, g – вектор дифракции, d_0 – межплоскостное расстояние решетки, d – межплоскостное расстояние деформированной решетки). Измеряя периоды муаровых полос и их наклон относительно преломляющих плоскостей с помощью соотношений:

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

рассчитаны относительные деформации $\frac{\Delta d}{d_0}$ и повороты атомных плоскостей θ в кристалле-анализаторе. Относительные деформации изменяются от 3×10^{-6} до 0.17×10^{-6} , а повороты атомных плоскостей – от 0.0032 до 0.25 угловых секунд.

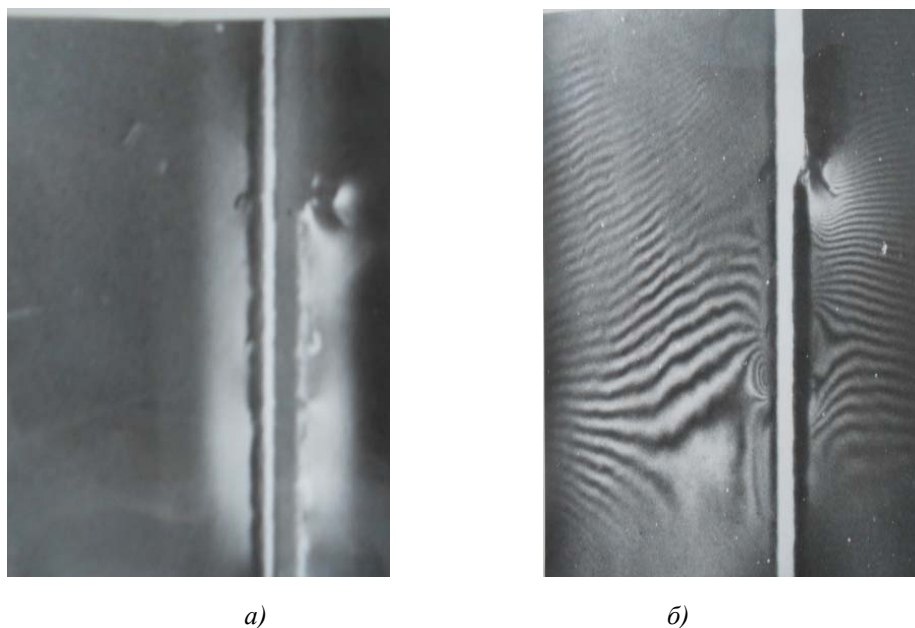


Рис. 2. Топограмма и муарова картина прореза кристалл-анализатора.
Отражение $(\bar{2}20)$ а) топограмма от прореза кристалл-анализатора;
б) муарова картина от прореза кристалл-анализатора $\times 12$.

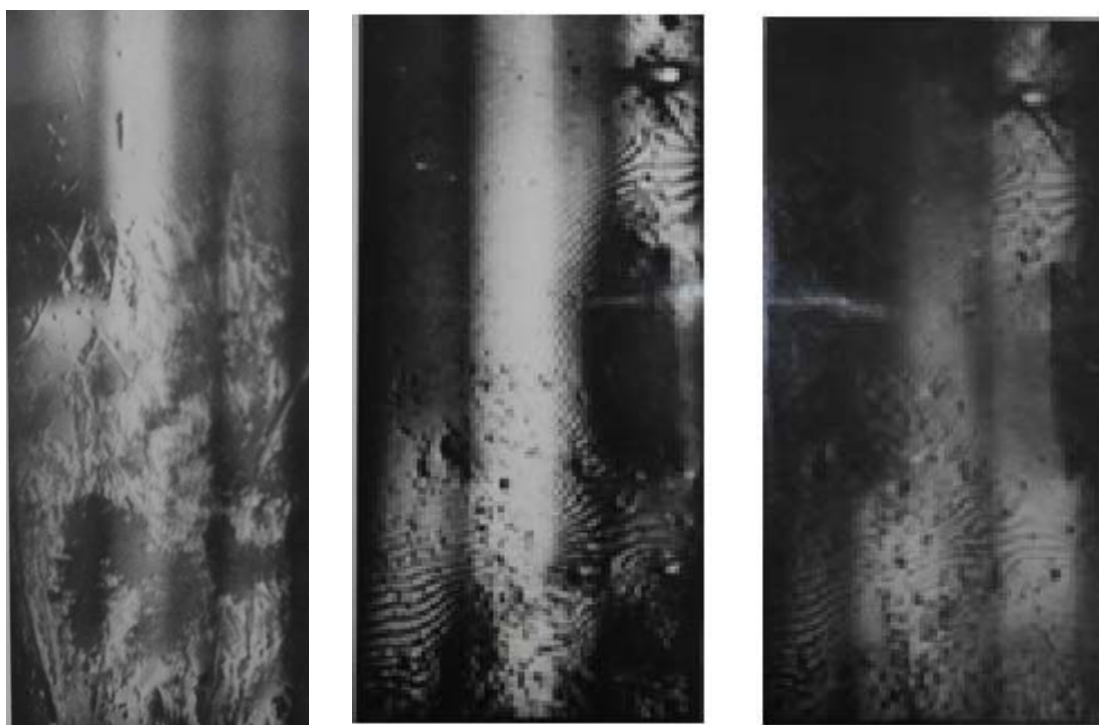
Из муаровых картин и топограмм (рис. 1) видно, что область, в которой отсутствуют муаровы полосы, составляет – 125 мкм от края прореза, вследствие нарушения когерентности интерферирующих волн. На муаровой картине на расстоянии больше 125 мкм заметна область больших искажений, в которой есть дислокации, и муаровы полосы не наблюдаются, поскольку расстояние между ними довольно мало – на пределе разрешающей способности фотопленки (рис. 1, рис. 2б). За этой зоной видны дислокации, проявляющиеся в виде дополнительных муаровых полос.

Из анализа величин относительных деформаций и поворота атомных плоскостей вытекает, что поля упругих деформаций распространяются на расстояние около 700 – 1000 мкм. В дополнение к рентген-интерферометрическим исследованиям были проведены рентген-топографические с использованием трикристального спектрометра по Лауэ (один из интерферирующих лучей перекрыт непрозрачным экраном). На рис. 2а представлена топограмма, полученная в схеме трикристального спектрометра по Лауэ. Из интерферограмм и топограмм вытекает, что дефектная структура, которая возникающая во время резки кристалла, в основном состоит из сильно деформированной области кристаллической матрицы. Эти области проявляются в виде черно-белых лепестков (рис. 1, рис. 2). Такие поля распространяются на большую глубину – сотни микрометров.

В работе предложен метод для определения знака деформации. Для этого использовался термоэлемент, с помощью которого создавался температурный градиент вдоль атомных плоскостей ($\bar{1}10$) в направлении $[11\bar{2}]$, величина которого составляла 1.2 К/см, как это показано в работе [9].

Однородный температурный градиент подтверждает стабильность работы термоэлемента, так как время экспозиции получения муаровых картин продолжалось почти 5 часов. Температурный градиент приведет к увеличению межплоскостных расстояний в анализаторе. Анализ интерферограмм свидетельствует о том, что деформация в области прореза кристалла является деформацией растяжения. Увеличение периодов также свидетельствует о неравномерном распределении полей упругих деформаций.

При частичной обработке исходной поверхности (111) анализатора интерферометра корундовыми порошками размером зерен 5 мкм, на полученной в схеме трикристального ЛЛЛ-спектрометра топограмме (рис. 3а) наблюдаются царапины, сколы с острыми краями, микротрещины и т.п. В некоторых местах, где поверхность не повреждена абразивом, заметны зоны сниженной интенсивности (на рис. 3а обратный контраст относительно фотопластинки), что свидетельствует о наличии в кристалле нерелаксированных упругих искажений.



а)

б)

в)

Рис. 3. Интерферограммы и топограмма частично обработанной поверхности кристалл-анализатора: а) топограмма, отражение ($\bar{2}20$); б) интерферограмма в направлении дифрагированного луча; в) в направлении падающего луча $\times 12$.

Из муаровых картин (рис. 3 б, рис. 3 в), полученных с помощью трикристального интерферометра, видно, что микроповреждения поверхности существенно искажают их. Периоды и наклон муаровых полос изменяются в широких интервалах. Их исчезновение в отдельных областях свидетельствует о неравномерном распределении напряжений по плоскости пластины. В отдельных местах появляются области сниженной интенсивности (как

на рис. 3а), где деформация достигает 10^{-5} . Для данных областей характерно дополнение контраста в направлении дифрагированных (рис. 3б) и падающих (рис. 3в) лучей.

При равномерном шлифовании поверхности (111) анализатора попытка получить муарову картину была безуспешной. Высокая плотность дефектов и значительные напряжения в кристалле полностью разрушают интерференционное взаимодействие рентгеновских волн. Заметим, что низкотемпературный отжиг при 700 К тоже не дал положительных результатов. После отжига интерферометра при температуре 1123 К была получены муаровы картины, показанные на рис. 4.

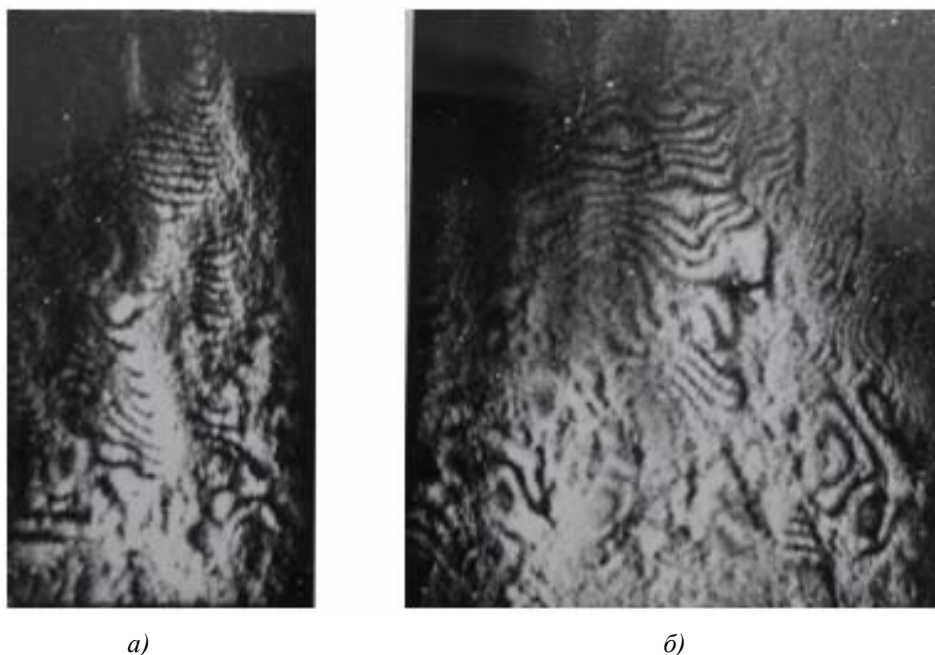


Рис. 4. Муаровы картины, полученные от разных мест кристалла, после отжига при температуре 1123 К. Отражение $(\bar{2}20) \times 12$.

Анализ муаровых картин показывает, что распределение напряжений становится более равномерным. Деформация в кристалле изменяется от 10^{-5} до 10^{-6} . На муаровых картинах проявляются практически все нерегулярности в периодах муаровых полос: дополнительные полосы, вилки, перемычки между полосами, сдвиги нескольких полос и т.п. Это скорее всего связано с перестройкой поврежденного слоя и возникновением дислокаций, о чем свидетельствует наличие дополнительных муаровых полос. Большинство дислокаций являются прямолинейными, лежащими в плоскостях $\{111\}$. Низкотемпературная стадия релаксации напряжений в механических поврежденных слоях сопровождается консервативным движением дислокаций. Аналогичные дефекты наблюдались раньше во время механической обработки кристаллов [6, 11]. После стравливания поврежденного слоя толщиной – 10 мкм, наблюдались более четкие муаровы полосы. Таким образом, в приповерхностном слое есть дислокационные диполи, дефекты упаковки и прочие. Штриховые линии дифракционного контраста преимущественно ориентированы в направлении $[11\bar{2}]$ (рис. 4а, рис. 4б), поля упругих деформаций приводят к изгибу муаровых полос. Штриховые линии соответствуют, очевидно, дислокациям, ориентированным вдоль направления $[11\bar{2}]$. Дислокации такого типа наблюдались методом электронной микроскопии в [1, 2, 11]. На представленных

интерферограммах заметны также отдельные микротрещины в виде темных линий, ориентированных в разных направлениях, от которых выходят короткие муаровы полосы (рисунок подобный ветвям елки). Из муаровых картин можно определить деформации непосредственно вблизи остаточных микротрещин.

Особый интерес представляют исследования глубины поврежденного слоя, который существенно зависит от величины абразивных зерен. Для этого шлифование разными абразивами проводилось на торцевой поверхности пластины анализатора, соответствующей кристаллографической плоскости $(11\bar{2})$. Оценки глубины поврежденного пласта проводились также методом оптической микроскопии. Рентгеновские топограммы и интерферограммы, полученные при дифракции от плоскостей $(\bar{2}20)$, представлены на рис. 5а – рис. 5е. При шлифовании абразивом М-5 (рис. 5а, рис. 5б) на топограммах видны отдельные микротрещины и область повышенной интенсивности рассеяния; на интерферограммах, кроме обычного топографического изображения, проявляется изменение исходной муаровой картины, которое свидетельствует о возникновении области упругих деформаций. Глубина поврежденного слоя – 15 – 20 мкм (вместе с областью упругих деформаций).

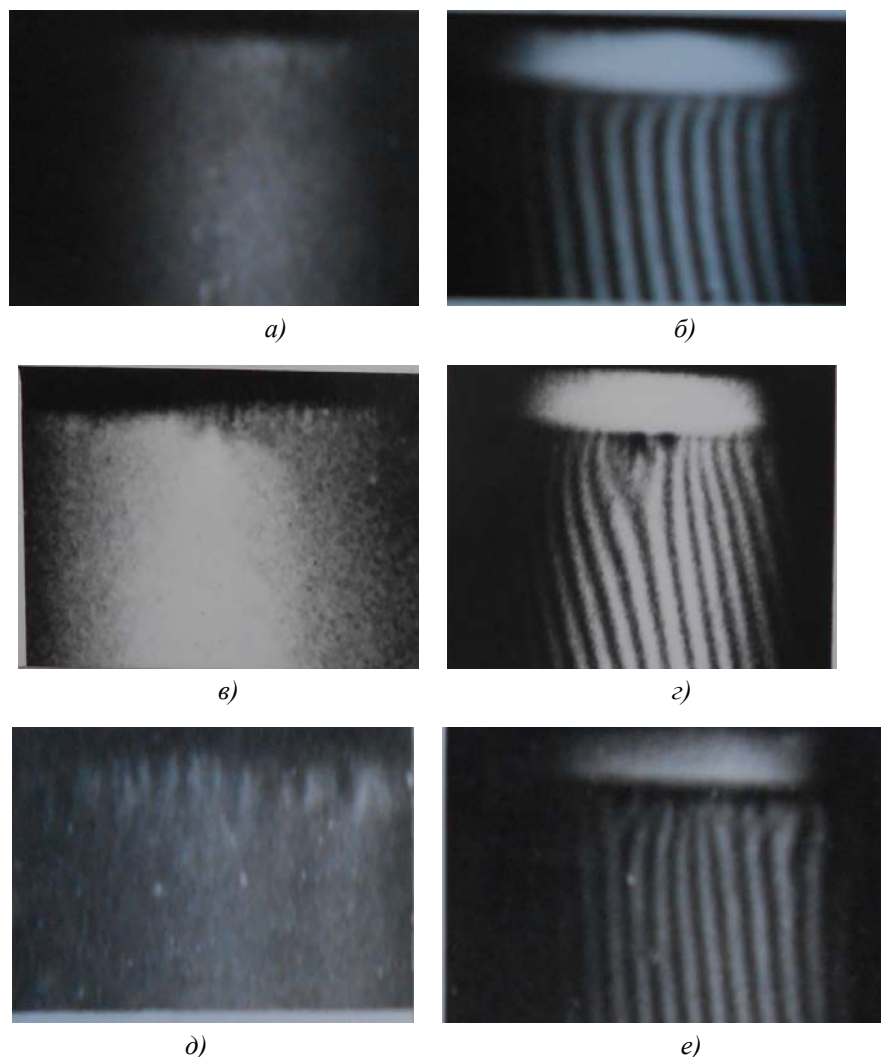


Рис. 5. Топографические и муаровы изображения глубины поврежденного слоя.
 Отражение $(\bar{2}20)$, а), б) обработка поверхности $(11\bar{2})$ порошком М5;
 в), г) порошком М10; д), е) порошком М28 $\times 12$.

Если размер абразива равняется 10 мкм, на топограммах начинают появляться черно-белые лепестки розеток деформаций (рис. 5в, з), а также достаточно значительная область упругих деформаций, а в муаровых картинах видны дополнительные полосы или их раздвоение, а также значительная область упругих деформаций на больших расстояниях. Глубина поврежденного слоя – 35–40 мкм. При размерах абразива 28 мкм (рис. 5д, е) количество розеток деформаций и нерегулярностей в муаровых картинах увеличивается. Глубина поврежденного слоя равняется приблизительно 120–140 мкм. С точки зрения рентгеновской дифракции лучей поврежденный слой можно разделить на две зоны: кинематического и динамического рассеяний. Кинематическое рассеяние наблюдается от поликристаллической части поврежденного слоя, динамическое – от зон дислокационных ансамблей и упругих деформаций.

В результате исследований, проведенных методами оптической микроскопии, рентгеновской топографии и рентгеновского дифракционного муара, модель поврежденного слоя можно представить в таком виде: а) зона рельефа с поликристаллической структурой, от которой наблюдается кинематическое рассеяние; эта зона лучше всего определяется методом оптической микроскопии, размеры которой приблизительно равняются $0.2 - 0.5 d$ (d – размер зерна абразива); б) зона микротрещин, дефектов упаковки и дислокационных ансамблей, которая хорошо определяется методами электронной микроскопии, рентгеновского дифракционного муара и рентгеновской топографии (методы оптической микроскопии здесь не применимы), глубина зоны колеблется в пределах $3 - 4 d$; в) зона упругой деформации, в данной области метод рентгеновского дифракционного муара имеет преимущества перед всеми другими до сих пор известными методами, поскольку чувствительность метода РДМ к искажениям решетки в 10 раз будет выше чем от электронного дифракционного муара, глубина поврежденной области составляет $4 - 5 d$. Величины деформаций и напряжений во второй и третьей зонах могут быть надежно определены методом рентгеновского дифракционного муара. Расхождение полученных в работе данных по определению глубины поврежденного слоя последней зоны наиболее существенное в сравнении с известными в литературе измерениями [1, 2].

Выводы

Предложен новый метод определения глубины поврежденного слоя в монокристаллах кремния с использованием рентгеновского дифракционного муара. Уточнена модель поврежденного слоя, которая состоит из: а) зоны рельефа с поликристаллической структурой, от которой наблюдается кинематическое рассеяние ($0.2 - 0.5 d$); б) зоны микротрещин, дефектов упаковки и дислокационных ансамблей ($3 - 4 d$); в) зоны упругой деформации, область которой составляет ($4 - 5 d$). Эта зона упругих деформаций довольно протяженная, даже во время удаления первых двух зон остаточные напряжения в кристаллах все же остаются.

Литература

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. Можливості методу рентгенівської дифракційної інтерферометрії 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, *Termoelectricity*. 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.

Поступила в редакцию 30.08.2016.