

Шафранюк В.П.



Шафранюк В.П.

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ
НАПРЯЖЕНИЙ В РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКЦИОННОГО МУАРА**

В работе приведены результаты исследования полей деформации, которые возникают в окрестности локальных повреждений в монокристаллах кремния и германия методом рентгеновского дифракционного муара. Выяснено, что релаксация полей деформации вокруг механических повреждений (отпечатков и царапин, лазерных повреждений) происходит даже при комнатной температуре, а также при температуре отжига от 473 К до 1073 К. Низкотемпературная релаксация является результатом смещения атомов из-за ослабления химических связей, а высокотемпературная является результатом движения дислокаций в плоскостях $\{111\}$ и направлениях $\langle 110 \rangle$.

Ключевые слова: царапины, отпечатки индентора, рентгеновский интерферометр, муаровые полосы, термоэлемент, термоохладитель.

The paper presents the results of research on the strain fields arising in the vicinity of local damages in silicon and germanium single crystals using X-ray diffraction moire method. It is established that relaxation of strain fields around mechanical damages (indenter marks and scratches, laser induced damages) takes place even at room temperature, as well as at annealing temperatures from 473 K to 1073 K. Low-temperature relaxation results from atomic displacement due to weakening of chemical bonds, whereas high-temperature relaxation results from dislocation motion in $\{111\}$ planes and $\langle 110 \rangle$ directions.

Key words: scratches, indenter marks, X-ray interferometer, moire fringes, thermoelement, thermal cooler.

Введение

Актуальной проблемой в термоэлектричестве является получение качественных и надежных омических контактов металл – термоэлектрический материал. Во время создания таких контактов на их качество и надежность влияет структурное совершенство приповерхностных слоев термоэлектрических материалов. В большинстве случаев структура металлический слой – термоэлектрический материал содержит области локальных механических напряжений, которые связаны с наличием междофазовых границ и локальных повреждений поверхности материалов [1]. Термическая обработка, которая предусмотрена технологией создания контактов к высокотемпературным термоэлектрическим материалам на основе твердых растворов германий-кремний, приводит к релаксации локальных механических напряжений и формированию дислокационных скоплений [2]. Физические закономерности процесса релаксаций механических

напряжений в планарных контактных структурах дают возможность решить проблему сохранения структурного совершенства термоэлектрических материалов, что является необходимым условием для создания качественных и надежных контактов в термоэлектрических материалах. При современной микроминиатюризации полупроводниковых устройств и термоэлектрических модулей нужно знать, на каком расстоянии следует размещать рабочие элементы от скрайбированных черточек, поскольку поля деформаций влияют на электрические параметры данных устройств. Данные, которые известны по динамическим свойствам дислокаций в полупроводниках, получены в основном, исходя из измерения скорости движения дислокаций [2] под действием постоянного во времени напряжения, тогда как образование дефектов в реальных полупроводниковых структурах возникает в поле сменных напряжений. В работе [2] методами рентгеновской топографии установлено, что во время скрайбирования поля деформаций имеют протяженность $\sim 100 - 150$ мкм.

Итак, исследование процесса релаксации локальных механических напряжений является актуальным. Метод рентгеновского дифракционного муара (РДМ) чрезвычайно чувствителен к незначительным деформациям ($10^{-4} - 10^{-8}$) и относительным поворотам ($0.1 - 0.001''$) атомных плоскостей и позволяет с высокой точностью измерять абсолютные значения длины волн и периодов кристаллических решеток, определять показатели преломления и дисперсионные поправки различных веществ, исследовать неоднородность термоэлектрических твердых растворов *Ge-Si*, *Bi-Te*, биологических объектов с фазовой муаровой топографией, определять вектор Бюргерса единичных дислокаций [3 – 8]. По своей универсальности метод РДМ значительно превышает все известные рентгеновские дифракционные методы. Именно поэтому в данной работе используется метод (РДМ) для изучения релаксации полей деформаций в реальных кристаллах, которые возникают вокруг локальных повреждений (отражений индентора, царапин, лазерных повреждений – кратеров) в поверхностных слоях кремния и германия при разных температурах отжига.

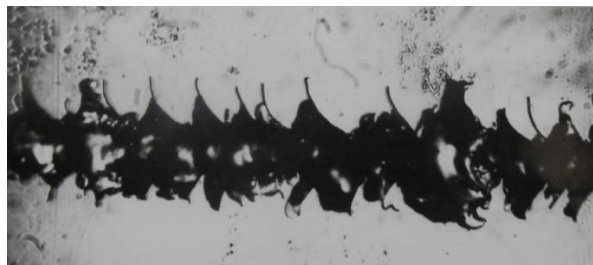
Методы исследования

Исследования проводились на образцах интерферометров, изготовленных из совершенных монокристаллов кремния и германия. Перед нанесением локальных механических повреждений на исходную поверхность кристалл-анализатора, интерферометры предварительно исследовались. Исследуемые отдельные интерферометры частично содержали структурные муаровы полосы и были безмуаровыми, то есть совершенными. Локальные механические повреждения в поверхностных слоях на исходной поверхности кристалл-анализатора кремния, германия ориентации (111), (100), (110) моделировали с помощью отпечатков микротвердости, царапин и лазерных повреждений. Муаровы картины получались в CuK_{α} -излучении с помощью сканирующей камеры вдоль вектора дифракции. Отпечатки и царапины наносились алмазным индентором на микротвердомере на исходную поверхность кристалл-анализатора интерферометра в разных кристаллографических направлениях при разных нагрузках. Лазерное повреждение поверхности, которое проявлялось в виде кратера, проводилось с помощью неодимового лазера на поверхности анализатора (111).

Результаты исследования

При определении роли царапины следует выделить два процесса: вдавливание и движение индентора по поверхности кристалла. В окрестности царапины возникает зона

пластически-деформированного материала, пронизанного микротрещинами и выколками, а также зона упругих напряжений, связанных с наклепом. Величина деформированной области в окрестности отпечатков микроиндентора и царапин может быть определена из муаровых картин [5].



а)



б)

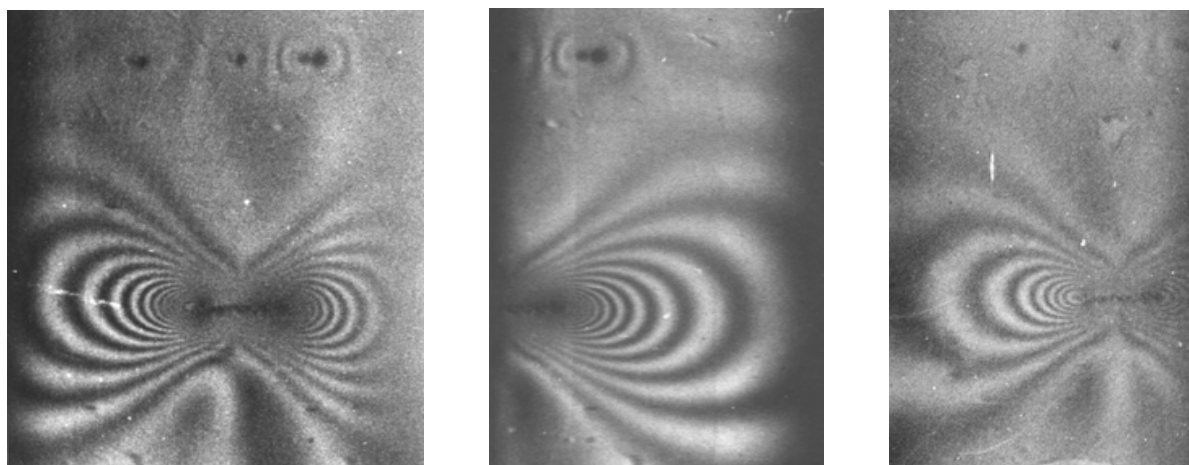


в)

Рис. 1. Вид царапин в разных кристаллографических направлениях на поверхности анализатора:

а) в направлении $[110]$, б) в направлении $[11\bar{2}]$,
в) изображение лазерного повреждения на поверхности (111) .

На рис. 2 изображена муарова картина от царапины и отпечатков индентора при разных нагрузках 15, 20, 25 г, нанесенных на исходную поверхность кристалл-анализатора совершенного кремниевого интерферометра. Направление царапины совпадает с направлением вектора дифракции g при нагрузке 25 г и длиной 2 мм. Муаровы картины были получены с помощью сканирующей камеры в CuK_{α} -излучении вдоль вектора дифракции. Муарова картина является симметричной относительно центра царапины, разделенной нулевой муаровой полосой, которая соответствует результирующему деформационному полю от царапины. От нулевой полосы налево и направо наблюдаются 12 – 14 муаровых полос, расстояние между которыми при приближении к краям царапины уменьшается, что дает возможность трактовать рост деформации. Известно, что муарова полоса представляет собой геометрическое место точек одинаковых смещений в направлении вектора дифракции, поскольку на расстоянии равном периоду муаровой полосы, величина смещения равна межплоскостному расстоянию совершенной решетки. От данной царапины была также получена интерферограмма при повороте интерферометра на 90 градусов с использованием отражения $(02\bar{2})$, когда вектор дифракции перпендикулярный к этой царапине. Изображение царапины на муаровой картине представляет собой прерывчатую светлую линию, которая ограничена с двух сторон темным ореолом, а дифракционный контраст от царапины (рис. 2), когда вектор дифракции параллельный ей, состоит из черно-белых лепестков. Муаровы полосы огибают царапины.



а) б) в)

Рис. 2. Муаровы картины царапины и отпечатков, полученных от разных областей анализатора интерферометра в CuK_α -излучении при комнатной температуре (а, б); в) после отжига при температуре 673 К. Отражение $(0\bar{2}2)$, $\times 10$.

На муаровых картинах (рис. 2) одновременно наблюдаются дифракционные изображения царапины и отпечатков, локализованные возле них, и далекодействующие поля деформации в виде муаровых полос. Из муаровых картин видно, что поля упругой деформации отражений распространяются на большие расстояния, которые во много раз больше от их реальных размеров d . Определенные размеры областей контраста D вдоль вектора дифракции дают возможность утверждать об их асимметричности. Линия асимметрии дифракционного контраста относительно плоскостей отражения совпадает с линией нулевого контраста, перпендикулярной к вектору дифракции. Уменьшая нагрузку и размер отпечатка, удалось показать, что отношение величины контраста к размеру отражения возрастает и это, скорее всего, объясняется особенностями релаксации напряжений в поверхностных слоях кремния. Уменьшение D/d при увеличении нагрузки и росте размеров отпечатка можно объяснить тем, что в монокристалле кремния под индентором наступает граница хрупкости разрушения и в процессе возникновения микротрещин происходит сбрасывание остаточных напряжений.

На рис. 2 в изображена муарова картина при отжиге интерферометра при температуре 673 К на воздухе. Из муаровых картин (рис. 2) видно, что происходит частичная релаксация напряжений в окрестности отпечатка индентора и царапин.

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; ротацион-

ный муар – $\Lambda_r = \frac{1}{\Delta g_r} = \frac{d_0}{\theta}$; смешанный муар – $\frac{1}{\Lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Lambda_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Lambda_r}\right)^2}$. Измеряя периоды между муар-

ровыми полосами и их наклон относительно преломляющих плоскостей с помощью соотношений:

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

рассчитаны относительные деформации $\frac{\Delta d}{d_0}$ и повороты атомных плоскостей θ в кристалле-

анализаторе. Относительные деформации меняются от 2×10^{-6} до 5×10^{-7} , а повороты атомных плоскостей от 0.0025 до 0.05 угловых секунд.

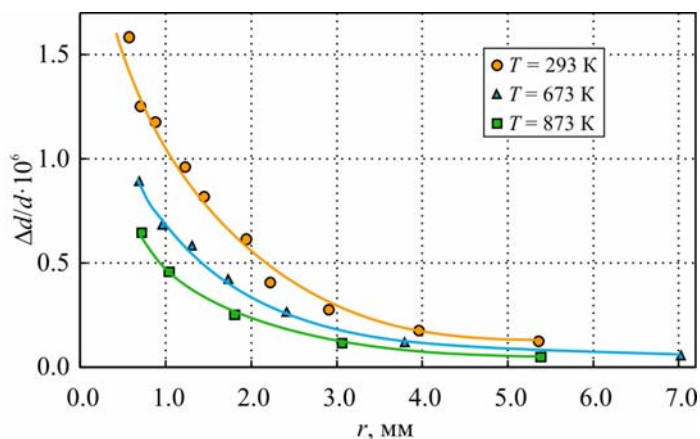


Рис. 3. Кривые зависимостей относительной деформации от края царапины (рис. 2)

На рис. 3 представлены кривые зависимостей относительной деформации от расстояния от края царапины для разных температур отжига. Анализ проведенных исследований показывает, что процессы релаксации напряжения в кристалле кремния при температурах отжига от 293 К до 873 К проходят по разным механизмам: 1) начальная релаксация напряжений в результате смещения атомов из-за ослабления химических связей при повышении температуры; 2) высокотемпературная релаксация проходит за счет движения дислокаций по плоскостям $\{111\}$ и в направлениях $\langle 110 \rangle$ [5].

В работе также проведены исследования, как изображаются царапины в структурном дилатационном муаре, которые нанесены в разных направлениях к вектору дифракции (рис. 4). Данные интерферограммы (рис. 4) получены от кремниевого интерферометра, на исходную поверхность которого нанесены две царапины 1.5 мм и 2 мм, соответственно, параллельно и перпендикулярно к вектору дифракции g_{220} при нагрузке 0.4 Н.

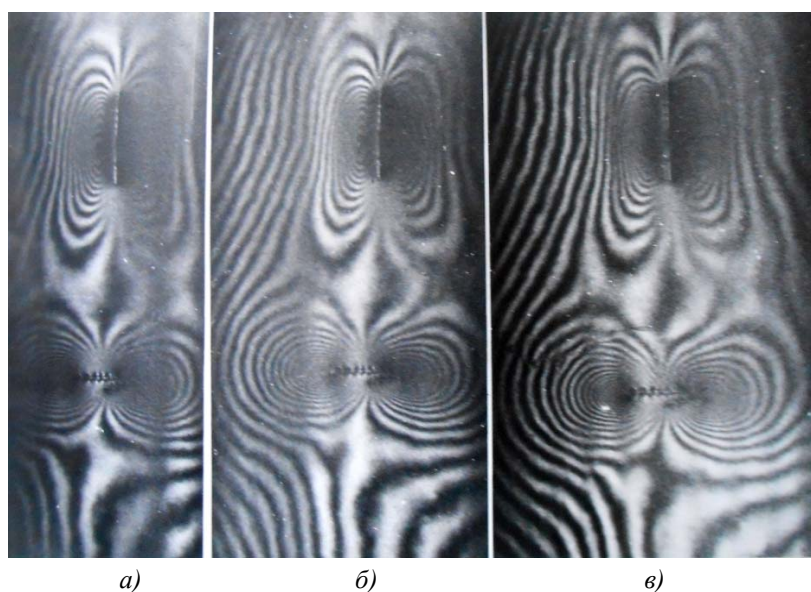


Рис. 4. Муаровые картины царапин, нанесенных на поверхность (111) анализатора Si в направлениях $[110]$ и $[11\bar{2}]$ при нагрузке 0.4 Н: а) 1 сутки после нанесения царапины; б) 5 суток; в) 12 суток, $\times 8$.

Структурные муаровы полосы раздвигаются полем упругих деформаций, которые возникли в области царапин. На муаровых картинах (рис. 4) четко видна структура дифракционного контраста царапин. Полученные интерферограммы в разное время (1, 5, 12 суток, рис. 4), дали возможность показать, что даже при комнатной температуре происходит релаксация напряжений вокруг царапин, которые проявляются в изменении контраста, расщеплении муаровых полос и изменении периода между ними. Такое изменение другими методами зафиксировать практически невозможно, поскольку изменение деформированной области кристалла в окрестности царапины прошло на межплоскостное расстояние (1.920752 Å).

Количество дополнительных муаровых полос вокруг царапины зависит от нагрузки на индентор (рис. 4, 5). Структурные муаровы полосы в центре царапины разделены нулевой темной муаровой полосой, относительно которой муарова картина является частично симметричной (рис. 5).

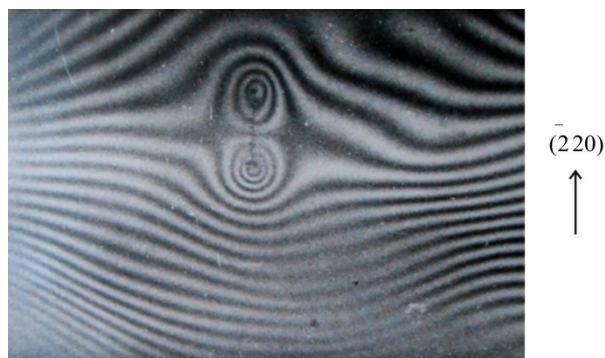


Рис. 5. Изображение царапины в структурном муаре, нанесенной на поверхность анализатора (111) в направлении $[\bar{1}10]$ при нагрузке 0.15 Н. Отражение $(\bar{2}20)$, $\times 8$.

Необходимо заметить, что на интерферограммах одновременно наблюдается дифракционное изображение царапины, которое локализовано вблизи нее и деформационных полей, которые проявляются в виде муаровых полос на значительных расстояниях. Размеры областей дифракционного и муарового контрастов L в десятки и сотни раз превышают геометрические размеры царапин. При увеличении ширины царапины отношение L/d (d – ширина царапины) уменьшается. Это связано с тем, что под действием больших нагрузок наступает граница хрупкого разрушения, вследствие чего возникают трещины и происходит частичная релаксация упругих напряжений.

В данной работе также анализировалось, как изображается царапина в зависимости от ее глубины в дифракционной муаровой картине. Для этого использовался интерферометр, который содержал ротационный муар, соответственно которому относительный поворот атомных плоскостей соответствовал 0.025 сек. Анализатор интерферометра устанавливался под углом 30 минут в плоскости протягивания, вследствие чего индентор углублялся в поверхность.

На рис. 6 представлены муаровы картины с двумя царапинами, нанесенными на плоскость анализатора (110) в направлении $[001]$. Вектор дифракции $g(\bar{2}20)$ перпендикулярный к следам царапин. Сформированное суммарное поле упругих деформаций от двух царапин размещено по одну сторону от них.

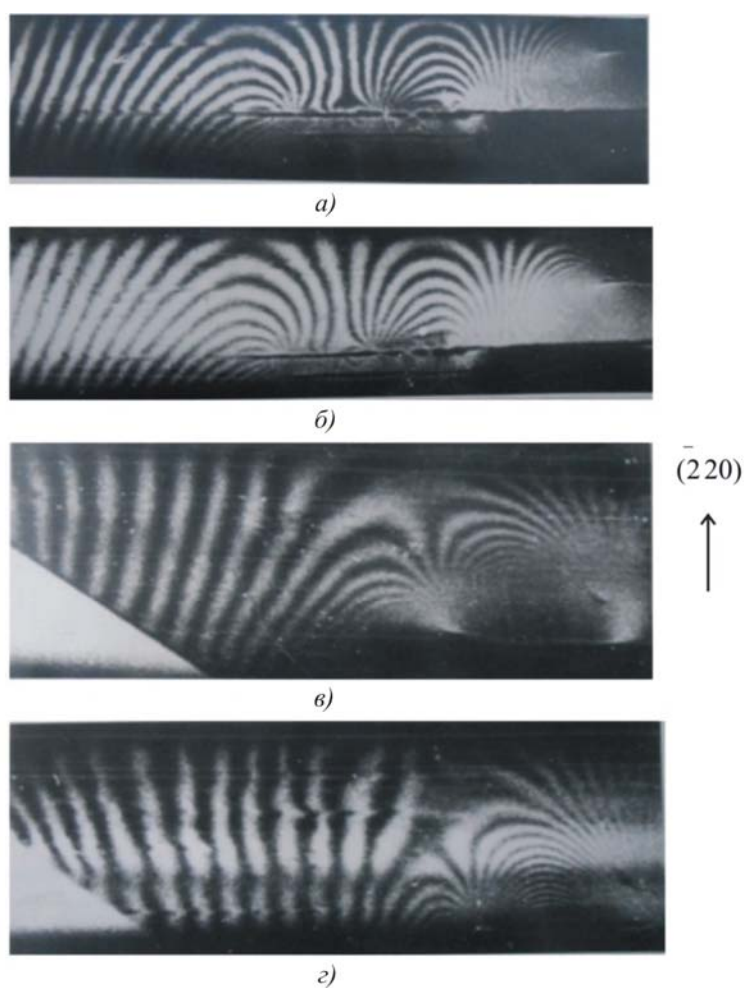


Рис. 6. Интерферограммы системы царапин: а), б) царапины нанесены на поверхность (110) анализатора Si в направлении [001]; в), з) релаксация напряжений после отлома пластины вдоль линии царапины. Отражение $(\bar{2}20)$, $\times 10$.

Семь более близких муаровых полос к царапине из совершенной части кристалла сгибаются и заканчиваются возле царапины. Семь следующих полос начинаются на царапине, сгибаются и через определенный промежуток заканчиваются на ней, что свидетельствует о знакопеременном характере изгиба атомных плоскостей. При незначительных изгибах анализатора интерферометра местоположения муаровых полос меняются, происходит изменение контраста муаровых полос, но структура поля деформаций не меняется (рис. 6б). В данном случае область деформаций, определенная из муаровых картин (рис. 6), в направлении [110] достигает 1 мм. После отлома пластины анализатора вдоль линии царапины зона деформационной области уменьшилась до 0.45 мм, поскольку состоялась релаксация напряжений, что является следствием изменения муаровых картин (рис. 6в, з). Смещение деформированной области кристалл-анализатора состоялось на межплоскостное расстояние, поскольку контраст муаровой полосы изменился на противоположный. На муаровой картине (рис. 6з) в раздвоенной муаровой полосе видно 12 дополнительных полос, которые свидетельствуют о наличии дислокаций, поскольку каждая дополнительная полоса отвечает дислокации.

От данной системы царапин была также снята муарова картина с использованием отражения (004), когда вектор дифракции был параллельным к линиям царапин (рис. 7).

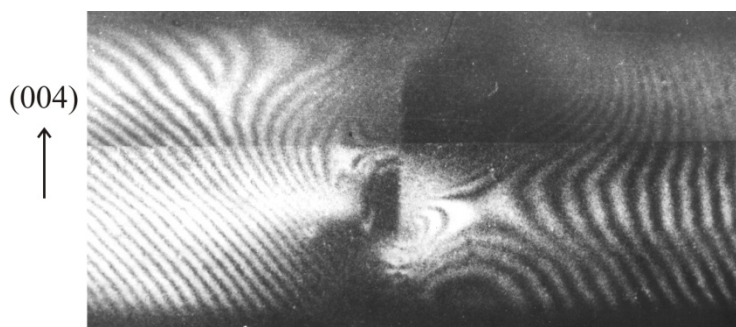
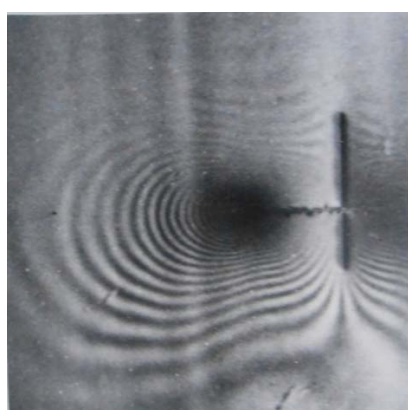


Рис. 7. Интерференграмма царапин, отражение (004), ×10.

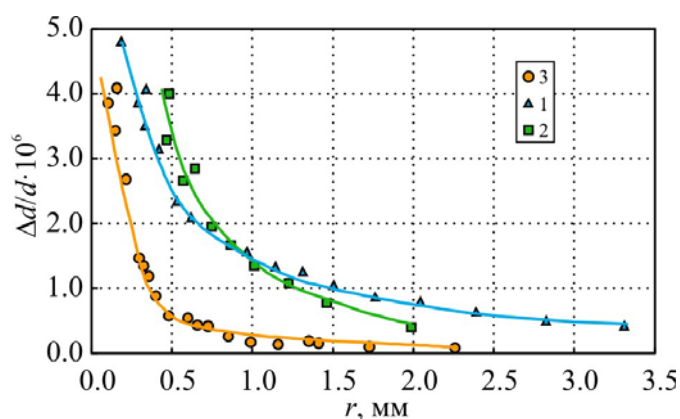
Количество дополнительных полос возле царапины на единицу длины является большим. В верхней части интерферограммы видно изображение дислокации, которая изображается в виде двух дополнительных полуполос. Количество дополнительных полос в муаровой картине N определяется проекцией вектора Бюргерса на нормаль к преломляющим плоскостям $N = (qb)$. Для полных дислокаций N – целое число и дислокация в муаровой картине проявляется в виде одной или нескольких дополнительных полос.

Особый интерес представляет исследование полей деформаций, которые возникают в окрестности пересечения двух царапин. Такой тип скрайбирования широко используется при изготовлении микросхем. Выше было продемонстрировано, что поля деформаций существенно зависят от ориентации линий царапин относительно кристаллографических направлений. Для данного случая царапины наносились на исходную поверхность (111) анализатора совершенного германиевого интерферометра при нагрузке 0.15 Н в направлениях $[110]$ и $[1\bar{1}2]$.

Как видно из рис. 8, характер и величина деформаций атомных плоскостей зависят от расстояния до царапины и ее ориентации относительно вектора дифракции. Результирующая муарова картина от двух царапин, которые пересекаются, представляет собой систему муаровых полос, которые огибают царапину, параллельную к вектору дифракции, и заканчиваются на царапине, перпендикулярной к нему.



а)



б)

Рис. 8. а) интерферограмма царапин, которые пересекаются, нанесенных в направлениях $[\bar{1}10]$ и $[1\bar{1}2]$, отражение $(\bar{2}20)$, ×10, б) зависимость относительной деформации атомных плоскостей от расстояния от края царапины, проведенной в направлении $[\bar{1}10]$: 1 – $[110]$, 2 – $[1\bar{1}2]$, 3 – $[\bar{1}10] \wedge [1\bar{1}2] = 45^\circ$.

На рис. 8б представлены кривые зависимости относительных деформаций атомных плоскостей от расстояния до царапины в разных направлениях. Зависимость относительной

деформации атомных плоскостей от расстояния от царапины соответствует функции $-1/r$ (r – расстояние от края царапины), что свидетельствует о дислокационной структуре. Структура полей смещений практически не меняется при наличии в интерферометре дилатационного, ротационного или фазового муаров.

В работе тоже рассмотрено, как формируется муарова картина от царапин, нанесенных под разными углами к вектору дифракции (рис. 9) в структурном муаре. Результирующее поле деформаций проявляется в дополнительных муаровых полосах, которые начинаются на одной царапине, заканчиваются на второй, таких дополнительных полос почти 14.

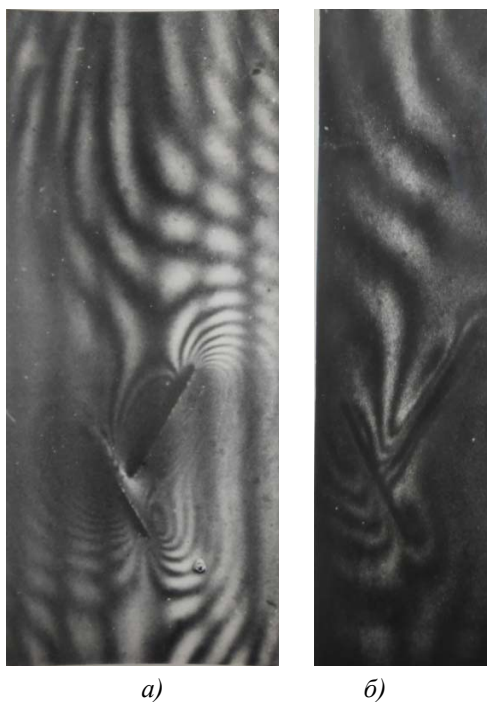


Рис. 9. Изображение царапин, нанесенных под углом к вектору дифракции $g \bar{2}20$:
а) при комнатной температуре; б) после отжига при 1023 К, $\times 10$.

Отжиг интерферометра при температуре 1023 К приводит к релаксации напряжений в области царапин, вследствие чего количество муаровых полос уменьшилось до трех, а относительные деформации атомных плоскостей уменьшились на порядок. Высокотемпературная релаксация напряжений вокруг царапин проходит вследствие движения дислокаций в плоскостях $\{111\}$ и направлениях $\langle 110 \rangle$.

Необходимо отметить, что в работе рассматривался вопрос, как на формирование и видимость муаровых картин влияет созданный в интерферометре температурный градиент больший и меньший нуля. В первом случае интерферометр нагревался до температуры 310 К с помощью термоэлемента, а во втором охлаждался с помощью термоохладителя до температуры 263 К. Качественных и контрастных муаровых картин не удалось получить от разных царапин, поскольку взаимодействующие волны в анализаторе интерферометра не полностью будут когерентными, вследствие чего происходит зависимость соотношений между амплитудами волн и их фазами в первых двух компонентах интерферометра (S и M).

Важным аспектом исследования является определение полей деформаций, которые возникают при взаимодействии сфокусированного лазерного луча с поверхностью монокристаллов кремния, поскольку скрайбирование лазерным лучом широко используется в

полупроводниковой промышленности при разламывании пластин на элементы [1]. При воздействии лазерного луча на поверхность кремния образуются кратеры только тогда, когда интенсивность излучения превышает критическую величину и в отдельных случаях они имеют форму шестиугольника (рис. 1, в) на плоскости (111).

На рис. 10 представлены интерферограммы от лазерного повреждения, которые симметричны относительно направления $[11\bar{2}]$. Из муаровых картин видно, что поля упругих деформаций распространяются на большие расстояния, которые во много раз превышают геометрические размеры повреждений и дифракционный контраст. Накладывая температурный градиент $dT/dy = 2 \text{ K/cm}$ на анализатор интерферометра с помощью термоэлемента вдоль атомных плоскостей $(\bar{1}10)$ [7], удалось показать, что даже при комнатной температуре происходит релаксация напряжений (рис. 10б). Такой незначительный температурный градиент в анализаторе интерферометра приводит к релаксации напряжений, о чем свидетельствует повышение контрастности муаровых полос (рис. 10б) и высокая стабильность работы термоохладителя (термоэлемента), поскольку экспозиция муаровых картин продолжается почти 6 часов. Используя соотношение (1), были рассчитаны относительные деформации $\Delta d/d_0$ и повороты атомных плоскостей θ в кристалл-анализаторе в окрестности лазерного повреждения. При отжиге интерферометра при разных температурах удалось выяснить процессы релаксации напряжений в области лазерного повреждения. При температуре отжига 1273 К происходит значительное уменьшение деформации в кристалле, которое четко видно из интерферограммы (рис. 10в). Расчеты показали, что относительные деформации уменьшаются приблизительно в 16 раз, а структура характера поля деформации остается без перемен. Контроль и исследования структурного совершенства и распределения полей деформации в окрестности локальных повреждений дают возможность контролировать энергию лазерного излучения и корректировать его технологические режимы.

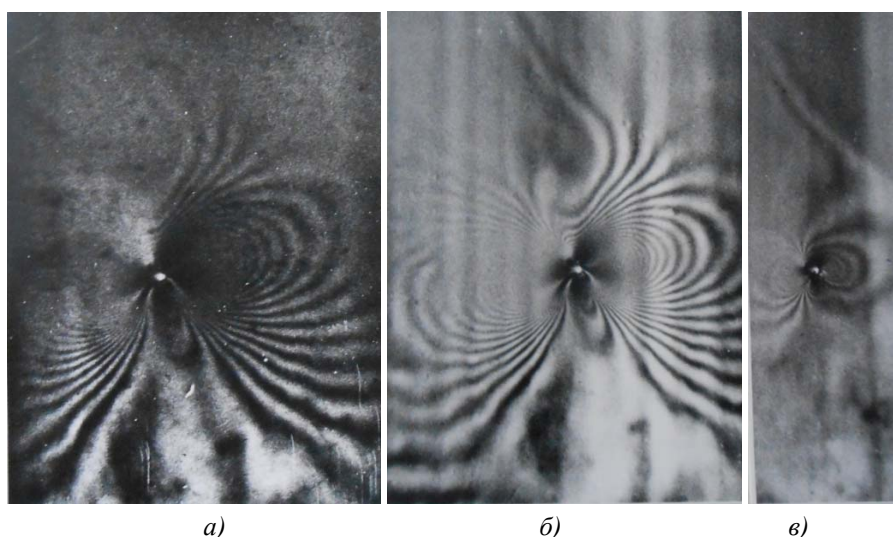


Рис. 10. Муарово изображение лазерного повреждения в SiK_α -излучении с использованием отражения $(\bar{2}20)$: а) после лазерного повреждения; б) после наложенного градиента температуры; в) после отжига, $\times 10$.

Метод РДМ дает возможность с высокой точностью определять далекодействующие поля смещений и деформаций атомных плоскостей кристалла на значительных расстояниях от

системы царапин и лазерных повреждений, тем самым воссоздать реальную функцию локальных роториентаций деформированной области кристалла, которую можно использовать для теоретического расчета с использованием уравнений Такаги муаровых картин [8].

Выводы

Предложен новый метод определения распределения полей деформаций в окрестности локальных повреждений в монокристаллах кремния и германия с использованием рентгеновского дифракционного муара. Выяснено, что релаксация полей деформации вокруг механических повреждений (отпечатков, царапин и лазерных кратеров) происходит даже при комнатной температуре, а также при температуре отжига от 473 К до 1273 К. Низкотемпературная релаксация является результатом смещения атомов из-за ослабления химических связей, а высокотемпературная является результатом движения дислокаций в плоскостях $\{111\}$ и направлениях $\langle 110 \rangle$. Знание деформированной области от скрайбированных черточек дает возможность правильно проектировать интегральные схемы, располагая их элементы не ближе 150 мкм от края царапины.

Литература

1. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. Москва 1982. 240 с.
2. Горелик С.С., Литвинов Ю.М., Приходько А.В. Релаксация локальных механических напряжений в приповерхностных слоях кремния. *Поверхность*. 1985. № 5. С.80 – 83.
3. Раранский Н.Д., Шафранюк В.П., Фодчук И.М. Рентгенинтерферометрическое изображение полей деформации вокруг дислокационных скоплений. *Металлофизика*. 1985. 7. №5. С. 63 – 71.
4. Раранский Н.Д., Шафранюк В.П. Дефекты границ сопряжений и релаксация напряжений эпитаксиальных систем *Si-Si, Ge-Si, GaP-Si*. *УФЖ*. 1985. 30. № 1. С. 127 – 132.
5. Шафранюк В.П. Можливості методу рентгенівської дифракційної інтерферометрії у вивченні релаксації локальних механічних напруг в приповерхневих шарах монокристалів *Науковий вісник ЧНУ. Фізика*. 1998. Вип. 32. С.122 – 127.
6. Raransky N.D., Struk Ja. M., Fodchuk I.M., 6. Shafranyuk V.P., Raransky A.N. Applied possibilities of a X-Ray diffraction interferometry. *Proc.SPIE*. Bellingham 1995. 2647. P. 457 – 467.
7. Shafranyuk V.P. Determination of structural changes and temperature distribution within crystals. *Thermoelectricity*. 1998. №3. С. 89 – 94.
8. Фодчук І.М., Раранський М.Д., Струк Я.М., Фесів І.В. та ін. Муарові зображення дефектів у рентгенівській трикристальній інтерферометрії. *Науковий вісник ЧНУ. Фізика*. 2000. Вип. 92. С. 14 – 19.

Поступила в редакцию 04.11.2016