

УДК 539.37.537.221

Макара В. А., Кольченко Ю. Л., Науменко С. М., Руденко О. В.,
Стебленко Л. П., Кравченко В. М., Верхова Л. М.

ЗМІНА МІКРОТВЕРДОСТІ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ ПІД ВПЛИВОМ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

З'ясовано, що постійне магнітне поле з індукцією $B = 0,17$ Тл зумовлює зменшення мікротвердості зразків кремнію, а отже, призводить до появи негативного магнітомеханічного ефекту (ММЕ). Характер, величина та час релаксації ММЕ залежать від тривалості магнітного впливу і передісторії зразків кремнію. Показано, що попередня високотемпературна термообробка кристалів кремнію, яка змінює їхній структурний і домішковий стан, здатна змінити також; величину і характер релаксації ММЕ.

Вступ

Утворення дефектів та еволюція дефектної структури спричинює зміну структурно чутливих характеристик кристалів, зокрема їх механічних характеристик. Встановлено кореляцію між мікротвердістю напівпровідника та міжатомною відстанню, типом зв'язку, густиною дислокацій та часом життя неосновних носіїв

струму \ т. д., а також сильну залежність мікротвердості напівпровідника від освітлення (фотомеханічний ефект) та від електричного поля (електромеханічний ефект).

Метод мікротвердості надзвичайно привабливий своєю простотою і дає змогу провести порівняльну оцінку властивостей міцності поверхневого шару та об'єму матеріалу за виглядом залежності мікротвердості (H) від наванта-

ження (Р) на індентор або від глибини його вдавлення. Слід зазначити, що нині існує велика диспропорція між поширенням методу мікротвердості і розумінням фізичних процесів, що відбуваються при індентуванні. Тому спроби теоретично обчислити мікротвердість кристалів часто призводять до неоднозначних результатів, коли різні автори, припускаючи зовсім різні механізми утворення відбитків, отримують приблизно однакові значення мікротвердості. Недоліки цих робіт в тому, що автори беруть до уваги лише числові значення мікротвердості й за браком всебічної інформації не зрозуміють процесів, що відбуваються при індентуванні.

Хоча спосіб дослідження закономірностей деформування, покладений в основу методу мікротвердості, являє не тільки суто науковий інтерес, а й є досить важливим при дослідженні механічних властивостей матеріалів, питання про поведінку матеріалів в екстремальних умовах (за високих локальних напружень) є ще далеким від вирішення.

Останніми роками важливою в наукових дослідженнях та технологічному пошуку стала модифікація дефектно-домішкової підсистеми в напівпровідниках. У літературі вживається термін «інженерія дефектів», під яким розуміють модифікацію дефектно-домішкової підсистеми з метою одержання нової якості кристалу, структури або приладів шляхом формування «потрібних» активних центрів. Дефектно-домішкова підсистема модифікується (перебудовується) під дією різноманітних обробок кристалів. Явище перебудови домішкової підсистеми досить складне, тому що у процес втягується весь набір домішок і вся «передісторія» обробок. Результати досліджень, представлені в літературі, переконливо свідчать, що з проблемами домішок і точкових дефектів тісно пов'язані проблеми, що стосуються дислокацій. Мікромеханічні властивості є чутливими до дії обробок, які створюють умови для еволюції дефектів, зокрема, до дії фізичних полів, в тому числі електричних полів [1].

В останні десятиліття широко вивчається вплив постійного та змінного магнітного поля на пластичність і міцність матеріалів [2-7]. В зазначених працях відзначається, що існує низка особливостей поведінки дислокацій в лужно-галоїдних кристалах, металах, складних напівпровідниках в присутності магнітного поля (МП). Досліди показують, що накладання МП здатне помітно змінити пластичні властивості кристалів. Це явище одержало назву магнітопластичного ефекту (МПЕ). Було виявлено як позитивний, так і негативний МПЕ, тобто МП

може зумовити як зміцнення, так і дезміцнення кристалів. Накладання МП здатне різко збільшити внутрішнє тертя дислокацій, закріплених парамагнітними центрами, змінити мікротвердість [8]. У літературі досліджений також вплив електричного струму на магнітостимульовану мікропластичність монокристалів Al [9] і вплив електричного поля на рухливості дислокацій в МП [10]. За теоретичними дослідженнями було встановлено, що однією з причин руху дислокацій в МП є вплив поля на електронні процеси в підсистемі структурних дефектів [11]. Позитивний МПЕ в металах успішно пояснюється ростом електронної компоненти в'язкого гальмування дислокацій в магнітному полі [4], в той час як природа негативного МПЕ істотно залежить від магнітних властивостей матеріалу [11].

У магнетиках дію МП звичайно пояснюють збільшенням довжини вільного пробігу дислокацій через зміщення і усунення меж доменів [11], які, як відомо, є ефективними стопорами дислокацій. Таке пояснення непридатне для немагнітних матеріалів, у яких також виявлено негативний МПЕ.

Деякі теоретичні моделі впливу слабких МП на речовину ґрунтуються на припущенні щодо зняття магнітним полем спінових заборон на будь-які інтеркомбінаційні переходи між станами з різною мультиплетністю [11, 12] із змінною електронною спіна. Уявлення про зняття спінових заборон на інтеркомбінаційні переходи дали змогу пояснити головні закономірності МПЕ в лужно-галоїдних кристалах та металах [11], вплив магнітного поля на тертя дислокацій.

Отже, за деякими теоретичними моделями, вся сукупність фізичних закономірностей, які характеризують явище МПЕ, пояснюється в рамках концепції спін-залежних електронних переходів у зовнішньому МП. У кінцевому підсумку, вважається, що МП породжує еволюцію спінової підсистеми взаємодіючої пари *дислокація - парамагнітний центр*, яка завершується зняттям спінової заборони на певний електронний перехід. Спін-залежний перехід приводить до радикальної зміни конфігурації системи дислокація - парамагнітний центр, руйнуючи локальний бар'єр і зумовлюючи відкріплення дислокації від точкового дефекту. Механізми «магнітної пам'яті» дислокацій констатують, що МП може діяти не тільки на електронну, а й на атомну структуру ядра дислокацій, наприклад, змінюючи конфігурацію дислокаційної лінії, концентрацію і висоту сходинок та перегинів на ній тощо. У праці [8] встановлено, що слабке МП з індукцією $B < 1$ Тл спри-

чинює в кристалах NaCl, які не містять свіжовведених дислокацій, незворотні зміни мікротвердості, тоді як сильне МП з індукцією $16 < B < 35$ Тл - переважно зворотні зміни. Передбачається існування двох різних механізмів впливу МП на стан точкових дефектів. Слабке МП з індукцією $B < 1$ Тл сприяє незворотній зміні метастабільних станів точкових дефектів, ініціюючи багатостадійний релаксаційний процес, який супроводжується незворотною зміною мікротвердості кристалу. Згідно з працею [8], зворотність змін мікротвердості після дії сильного МП свідчить, що в сильному МП точковим дефектам передається енергія, порівняна з енергією теплових флуктуацій, яка переводить їх у збуджений стан. Таким чином, слабко- і сильнопольовий МПЕ протилежні в термодинамічному відношенні.

Наведені в літературі результати з приводу зміни мікропластичних та мікромеханічних властивостей кристалів при накладанні МП та аналіз сучасного стану окресленої проблеми констатують, що вона ще є далекою від свого вирішення в експериментальному плані. Немає також і послідовної теорії, здатної описати експериментальні дані з єдиних позицій. Що стосується класу простих напівпровідникових кристалів, то практично відсутні в літературі праці з дослідження впливу МП на рухливість дислокацій в зазначених кристалах. Якоюсь мірою існуюча прогалина була заповнена роботами з вивчення впливу постійного МП на динамічну поведінку дислокацій у кристалах кремнію [13, 14]. Проте існують значні прогалини у дослідженнях, пов'язаних із впливом МП на мікромеханічні властивості кристалів. У зв'язку з цим метою цієї роботи було дослідити вплив МП на підсистему структурних дефектів у кристалах кремнію. Як відгук на дію МП було вибрано мікротвердість - безпосередню характеристику мікромеханічних властивостей. Для ліпшого розуміння механізмів описаного в працях [13, 14] МПЕ ми вважали за доцільне дослідити зміну під дією МП не лише мікропластичних, а й мікромеханічних характеристик кристалів кремнію.

Експериментальні результати та їх обговорення

Вимірювання мікротвердості здійснювали приладом ПМТ-3 при навантаженні на індентор (136-градусна алмазна піраміда з квадратною основою) $P = 10 / 150$ г. Мікротвердість визначалась за діагоналлю відновлених пружною післядією відбитків після зняття навантаження за даного часу вдавлювання індентора. Вибір

навантажень відповідав, з одного боку, найменшому з них, який дає геометрично правильний відбиток, помітний на поверхні, а з іншого - найбільшому, який не створює мікротріщини поблизу відбитка. Для підвищення точності й достовірності результатів під час визначення мікротвердості на поверхню кремнію за кожного режиму навантаження наносилось не менше 10 відбитків мікротвердості, за усередненими діагоналями яких обчислювалась мікротвердість за стандартною методикою. Мікротвердість розраховували за стандартною формулою

$$H = \frac{1854,4P}{d^2},$$

де P - навантаження на індентор, г; d - діаметр (діагональ) відбитка, мкм; 1854,4 - числовий коефіцієнт, який визначає розмірність H і приводить значення H , г/мкм² до кг/мм². Відносна експериментальна похибка вимірювання мікротвердості не перевищувала 3 %.

Таким чином, інформацію про механічні властивості поверхневого шару одержували із визначення залежності вимірюваної на приладі ПМТ-3 мікротвердості від глибини занурення індентора.

Дослідження проводили на двох типах зразків кристалів кремнію марки КДБ-10 з орієнтацією поверхні {111} - тих, що пройшли стандартну (заводську) абразивну та хімічну обробку (хіміко-механічну поліровку поверхні) і тих, які піддавались високотемпературній обробці (ВТО) з метою створення на кремнієвій підкладці пасивувального оксидного покриття. Перед дослідженням мікротвердості покриття SiO₂ попередньо стравлювалось у плавиковій кислоті (HF). Таким чином, під час вивчення впливу МП на величину мікротвердості використовувались бездислокаційні зразки кремнію, що пройшли ВТО та які ВТО не проходили. Зразки поміщались в постійне МП, магнітна індукція якого становила $B = 0,17$ Тл. Ми вивчали дві характеристики, пов'язані із впливом МП на мікротвердість окиснених і неокиснених зразків: 1) час магнітної обробки (МО) (тривалість витримки зразків в МП варіювалась від 30 хв до 3 міс); 2) навантаження на індентор і пов'язану з ним глибину приповерхневого шару.

У ході проведених досліджень з'ясовано, що час перебування зразків у МП впливає на мікротвердість як неокиснених, так і окиснених зразків Si (рис. 1, 2). Для обох типів зразків існує певний латентний час ($t_{\text{мп}} < 1$ год), коли вплив МП проявляється в межах похибки експерименту (~ 3 %). За витримки зразків кремнію в МП в інтервалі часу $1 \text{ год} \leq t_{\text{мп}} \leq 120 \text{ год}$ (5 діб)

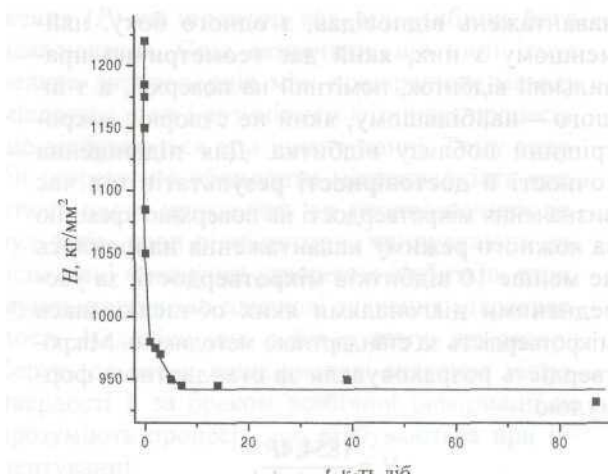


Рис. 1. Залежність мікротвердості вихідних (неокиснених) зразків кремнію від часу їх витримки в постійному МП. Тут і на рис. 2: навантаження на індентор: $P=30$ г; час індентування: $t=10$ с

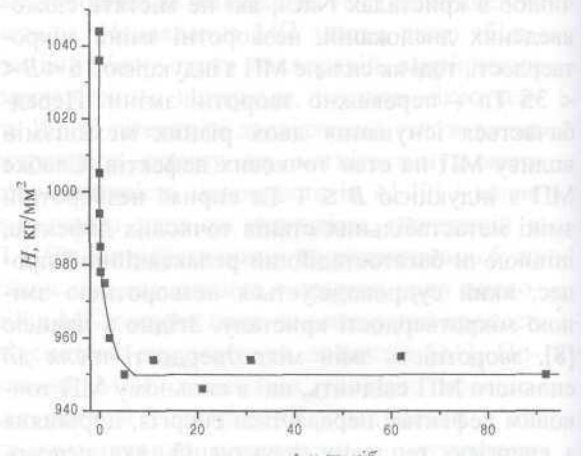


Рис. 2. Залежність мікротвердості окиснених зразків кремнію від часу їх витримки в постійному МП

мікротвердість плавно зменшується і набуває сталого значення, фактично не змінюючись аж до досить великих значень часу витримки (~ 90 діб).

Як видно з рис. 1 і 2, залежність мікротвердості від часу магнітної обробки в неокиснених і окиснених зразках Si має ідентичний характер. Деякі відмінності спостерігаються лише в абсолютній величині зменшення мікротвердості. Так, в неокиснених зразках кремнію максимальна зміна мікротвердості після магнітного впливу сягає значення $\Delta H_{Si} \approx 275$ кг/мм², а в окиснених - $\Delta H_{Si-SiO_2} \approx 100$ кг/мм².

Отже, в результаті МО в неокиснених і окиснених зразках Si спостерігається ММЕ, величина якого залежить від часу витримки зразків в МП та від передісторії зразків кремнію. Аналізуючи наукові дослідження, наведені в літературних джерелах, та спираючись на висловлені в цих працях гіпотези, можна припустити наступний механізм виявленого нами ММЕ.

Згідно з висновками авторів праці [15], які досліджували процес довготривалої релаксації реальної структури кремнію після обробки імпульсним магнітним полем (ІМП), МП знімає заборону на розпад метастабільних станів і стимулює розрив хімічних валентних зв'язків Si-O, які після МО стають метастабільними. Довготривалий характер розпаду хімічних зв'язків кремнію з киснем, стимульований МП, свідчить на користь поляризації ядер Ізотопу ^{29}Si із відмінним від нуля спіном (спін 1/2). Експериментальне встановлено, що час ядерної спінової релаксації в кремнію (вміст ізотопу $^{29}\text{Si} \approx 4,7\%$) залежить від концентрації вільних електронів I у разі концентрації $\approx 10^{15}$ см⁻³ ста-

новить кілька годин. За цей час відбувається розпад великої кількості хімічних зв'язків за умови сильно вираженої поляризації ядер. Унаслідок збудження МП зв'язку Si-O та його розпаду підвищується хімічна активність міжвузлового кисню, тобто дія МП може спричинити дифузійну нестійкість. Як показано у праці [12], процеси дифузії міжвузлового кисню і вакансій, які стимульовані дією МП, зумовлюють утворення комплексів O-V та $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$, де V - вакансія. Не виключено, що в результаті перебігу процесу комплексоутворення концентрація вакансій в поверхневих шарах знижується. Внаслідок цього компенсуються пружні напруження стиснення, які, як правило, обумовлені наявністю в ґратці вакансій. Дія двох факторів (зниження концентрації вакансій та міжвузлового кисню в приповерхневих шарах і нівелювання пружних напружень) може, імовірно, спричинювати зменшення мікротвердості в приповерхневих шарах зразків Si після їх МО. Деяка відмінність у залежності мікротвердості від часу витримки в МП, яка має місце в неокиснених і окиснених зразках, зокрема відмінності в абсолютній величині ММЕ, може бути пов'язана з різним вмістом у зазначених зразках міжвузлового кисню. Концентрація міжвузлового кисню зумовлює відмінності в процесі утворення комплексів, які містять кисень, що, в свою чергу, впливає на мікротвердість.

Не виключено, що від часу витримки зразків у МП залежить інтенсивність описаних вище процесів. За порівняно малого часу витримки ($t_{\text{мп}} < 1$ доба), коли процес розпаду пересиченого розчину кисню тільки почався, хімічна

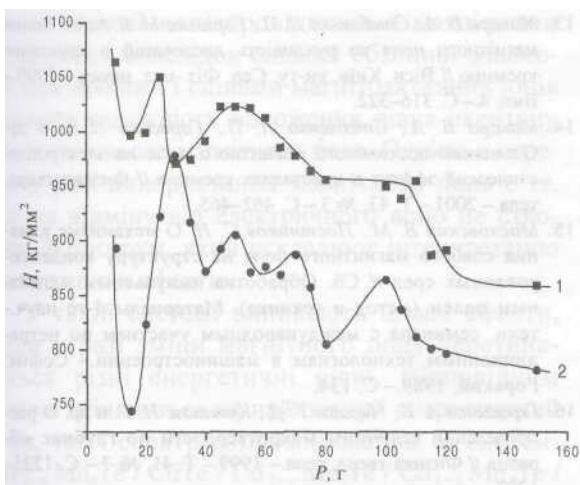


Рис. 3. Залежність мікротвердості окиснених зразків кремнію від навантаження на індентор (глибина занурення індентора): зразки кремнію: 1 - не піддавались МО; 2 - піддавались МО протягом = 27 діб; час індентування $t = 10$ с

активність міжвузлових атомів кисню є незначною і недостатньою для виникнення потужних дифузійних процесів та процесів комплексотворення. Саме тому мікротвердість за нетривалого часу магнітної дії змінюється мало. Було також встановлено, що дія МП на кремній спричинює зворотні зміни його мікромеханічних параметрів, які з часом набувають вихідних (еталонних) значень, а отже, ММЕ зберігається певний період часу, а потім релаксує. При цьому час релаксації ММЕ в неокиснених зразках становив приблизно 2 год., а в окисненому кремнії він був дещо більшим і досягав 3 год. Можна припустити, що час магнітної релаксації може бути пов'язаний з процесами спін-гратової релаксації або з релаксацією збудженого МП терма зв'язку Si—O і з розпадом його як метастабільного стану. Була зацікавленість вивчити, як змінюється виявлений ММЕ з глибиною, тобто як розподіляються значення H по глибині. З цією метою нами досліджувалась (рис. 3) залежність мікротвердості від навантаження на індентор (глибина вдвлювання ін-

дентора). Експериментальні та розрахункові залежності мікротвердості неокисненого кремнію від навантажень, одержані авторами [16], засвідчують, що у разі зростання навантаження на індентор величина H зменшується поступово до досягнення стаціонарного значення. Результати, одержані нами для окиснених зразків кремнію, дають змогу заключити, що мікротвердість у приповерхневих шарах кристалів кремнію, які пройшли ВТО, змінюється складнішим чином.

Як видно з рис. 3, залежність $H(P)$, як у разі зразків, що пройшли МО, так і зразків, які не піддавались дії МП, має немонотонний (коливний) характер. Імовірно, дія таких зовнішніх факторів, як ВТО та МО сприяє формуванню «слабкодеформованого» приповерхневого шару, який сам по собі має складну структуру і впливає на значення мікротвердості за глибшого занурення індентора - H змінюється пошарово з певними значеннями товщини шару y , та h/y . Залежності 1 і 2 (див. рис. 3) констатують, що в переважній більшості випадків МО окисненого кремнію зменшує твердість його шарів порівняно з окисненими зразками, які не зазнали дії МП. Незалежно від природи явища, яка поки що є не до кінця ясною, можна припустити, що в кристалах кремнію, які пройшли ВТО, цілком можливе утворення на межі Si-SiO₂ стоячих концентраційних хвиль. Не виключений також перебіг у приповерхневих шарах аномальної дифузії домішок, яка відбувається за законами, відмінними від універсальної дифузії, і є характерною для фрактальних систем [17].

Висновки

1. Мікротвердість неокиснених і окиснених зразків кремнію зі зростанням часу витримки в МП зменшується і при часі витримки $t_{МП} \geq 1$ доба набуває постійного значення.

2. Розподіл мікротвердості по глибині окиснених зразків кремнію має немонотонний характер.

3. Запропоновано механізм, який інтерпретує виявлений ММЕ.

1. Макара В. А., Стебленко Л. П., Руденко О. В. та ін. Електромеханічний ефект в збуджених електричним струмом та електричним полем кристалах кремнію // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки.- 2001.- Вин. 2 - С. 448-461.
2. Альшиц В. Й., Даринская Е. В., Гектина И. В., Лаврентьев Ф. Ф. Исследование магнитоупругого эффекта в монокристаллах цинка // Кристаллография.- 1990.- Т. 35, №4.- С. 1014-1018.
3. Головин Ю. И., Моргунов Р. Б. Магнитная память дислокаций в монокристаллах NaCl // Письма ЖЭТФ.- 1993.- Т. 58, №3-4.- С. 189-192.

4. Лебедев В. П., Крыловский В. С. Электронное торможение дислокаций в алюминии в магнитном поле // Физика тверд. тела.- 1985.- Т. 27, № 5.- С. 1285-1290.
5. Darinskaya E. V., Petrzik E. A., Erofeeva S. A., Kisel V. P. Magnetoplastic Effect in Compound Semiconductors // Solid State Phenomena.- 1999.- V. 69-70.- P. 503-506.- Sciten Publication, Swizerland.
6. Альшиц В. И., Даринская Е. В., Казакова О. Л. и др. Магнитоупругий эффект и спин-решеточная релаксация в системе дислокация - парамагнитный центр // Письма ЖЭТФ.- 1993.- Т. 58, № 3-4.- С. 189-192.

7. Алыш В. И., Урусовская А. А., Смирнов А. Е., Беккауер Н. Н. Деформация кристаллов LiF в постоянном магнитном поле // Физика тверд, тела.- 2000.-Т. 42, № 2,-С. 270-272.
8. Головин Ю. И., Моргунов Р. Б., Лопатин Д. В. и др. Обратимые и необратимые изменения пластических свойств кристаллов NaCl, вызванные действием магнитного поля // Там само.- 1998.- Т. 40, №11.- С. 2065-2068.
9. Алыш В. И., Даринская Е. В., Михина Е. Ю., Петржик Е. А. О природе влияния электрического тока на магнитостимулированную микропластичность монокристаллов Al//ЖТЭФ.- 1998.-Т. 67, № 10,-С. 788-793.
10. Алыш В. И., Даринская Е. В., Михина Е. Ю., Петржик Е. А. Влияние электрического поля на подвижность дислокаций в магнитном поле // Физика тверд, тела.- 1996- Т. 38, №8.-С. 2426-2430.
11. Молоцкий М. И. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах // Там само.- 1993- Т. 35, № 11.-С. 11-14.
12. Левин М. Н., Зон Б, А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si // ЖЭТФ.- 1997.- Т. 111, №4.-С. 1373-1397.
13. Макара В. А., Стебленко Л. П., Горидько М. Я. та ін. Вплив магнітного поля на рухливність дислокацій в кристалах кремнію // Вісн. Київ, ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки,- 1999.- Вип.4.-С.316-322.
14. Макара В. А., Стебленко Л. П., Горидько Н. Я. и др. О влиянии постоянного магнитного поля на электропластический эффект в кристаллах кремния // Физика тверд, тела-2001.-Т.43,№3.-С.462-465.
15. Масловский В. М., Постников С. Н. О механизме влияния слабого магнитного поля на структуру конденсированных сред // Сб. Обработка импульсным магнитным полем (метод и техника). Материалы 4-го науч.-техн. семинара с международным участием по нетрадиционным технологиям в машиностроении.— София; Горький, 1989.-С. 134.
16. Герасимов А. Б., Чирадзе Г. Д., Кутаидзе Я. Г. и др. О распределении величины микротвердости по глубине образца // Физика тверд, тела.- 1999- Т. 41, № 7.- С. 1225-1227.
17. Зосимов В. В, Лямиев Л. М. Фракталы в волновых процессах//УФЫ- 1995.-Т. 165,№4.-С. 361-401.

*V. Makara, Yu. Kolchenko, S. Naumenko, O. Rudenko,
L. Steblenko, V. Kravchenko, L. Verkhovaya*

CHANGE OF MICROHARDNESS UNDER THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD

The dependence of microhardness of oxidized and unoxidized dislocation-free Si samples on duration of their exposition to a constant magnetic field is studied. It is established that the magnetomechanical effect (magnetic-field-induced change in microhardness) becomes stronger in deep (located far from the surface) layers of silicon. A mechanism which interpretes the detected magnetomechanical effect is proposed.