

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

НАБЛЮДЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРЕМНИИ ПРИ ВЫСОКОМ ЛОКАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В УСЛОВИЯХ ИНДЕНТИРОВАНИЯ

© 2011 г. С. В. Прокудин, А. С. Усеинов
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»

Применение метода измерительного индентирования является перспективным для изучения структурных фазовых переходов в кристаллических материалах, таких как кремний.

Рассмотрены экспериментальные результаты исследования поведения образцов кремния с различной кристаллической ориентацией и степенью легирования при нагружении алмазным индентором в виде пирамиды Берковича. Для изучения электрических параметров в качестве материала индентора использовали легированный бором полупроводниковый монокристалл алмаза. Для подтверждения структурных превращений в кремнии применен метод рамановской спектроскопии. Одновременно с измерением механического отклика материала при индентировании регистрировали ток, протекающий в области контакта наконечника с образцом. Показано, что изменение значения тока дает дополнительную информацию об условиях взаимодействия индентора с материалом. Обсуждено влияние изменений удельного сопротивления и контактной площади, происходящих при фазовом превращении, на измеряемое значение тока.

Ключевые слова: фазовый переход, кремний, наноиндентирование, механические свойства, электрические свойства.

Введение

Метод измерительного индентирования широко применяют для самых разных материалов и объектов: от биологических тканей [1] и тонких пленок [2] до металлов, сплавов и микроэлектромеханических систем (МЭМС) [3]. Одно из популярных направлений применения измерительного индентирования — изучение фазовых переходов в кристаллических материалах, таких как кремний или германий [4]. При вдавливании в поверхность твердого индентора известной формы в малом объеме под индентором возникает область высокого давления, в которой происходят структурные преобразования материала.

Понимание процессов, происходящих в кремнии, германии и других аналогичных материалах при локальном механическом воздействии, становится особенно важным с точки зрения оптимизации процессов механической обработки, например при резке слитка монокристаллического кремния на пластины с последующей их шлифовкой. Кроме того, информация о фазовых превращениях в поверхностном слое очень важна

для понимания механизмов износа, трения и эрозии кремния [4].

Наблюдения исключительно механической реакции материала в рамках стандартного метода измерительного индентирования зачастую недостаточно для построения корректной модели взаимодействия индентора с поверхностью материала. Измерение сигнала электрического тока, протекающего через область контакта индентора с материалом, представляется чрезвычайно информативным при изучении фазовых переходов с помощью метода измерительного индентирования.

Образцы и методы исследования

Выбор кремния как объекта для проведения измерений обусловлен несколькими факторами:

– под действием высокого давления кремний претерпевает ряд структурных превращений, механизм которых широко изучен в литературе [4, 15—18].

– кремний является основным материалом электронной техники. Его широкое применение обусловлено уникальным набором электри-

ческих, механических и химических свойств этого материала [4, 19].

Фазовые переходы в кремнии при высоком давлении относятся к фазовым переходам I рода. При атмосферном давлении кремний имеет кубическую решетку типа алмаз. Обычно данная фаза обозначается как Si-I. При давлении порядка 12 ГПа полупроводниковый кремний Si-I переходит в металлический кремний Si-II (β -олово). При температуре 20 °С такой переход сопровождается уменьшением объема $\Delta V = 2,73 \text{ см}^3/\text{моль}$ [15]. Фаза Si-II не является стабильной при нормальных условиях и в зависимости от скорости снятия нагрузки переходит в другие метастабильные фазы. При быстром снятии нагрузки образуется аморфный кремний a-Si, а при медленном — поликристаллические фазы Si-III (объемно-центрированная кубическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке) и Si-XII (ромбоэдрическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке) [4, 14].

Исследовали два образца монокристаллического кремния, легированного бором, характеристики которых приведены ниже

Образец	$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	Грань $[hkl]$
КДБ(100)-7,5	7,5	[111]
КДБ(111)-0,1	0,1	[111]

В процессе эксперимента проводили индентирование с записью зависимости «нагрузка—внедрение» и одновременным измерением силы тока. Диапазон прикладываемых нагрузок составлял 1—100 мН, скорость перемещения индентора — 5 нм/сек. Максимальную нагрузку удерживали 5 с. В процессе индентирования на образец подавали напряжение +3 В.

Экспериментальные данные, представленные ниже, получены с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» [1—3, 5—9], оснащенного дополнительным модулем для подачи напряжения между образцом и индентором и измерения тока, протекающего в области контакта [10]. Измерительный модуль прибора состоит из датчика-кантилевера и трехкоординатного пьезоэлектрического нанопозиционера. Нанопозиционер обеспечивает перемещение датчика в плоскости поверхности образца (XY) и в направлении нормали к поверхности (Z) при сканировании и приложении нагрузки.

Датчик-кантилевер имеет форму камертона с изгибной жесткостью консоли порядка 20 кН/м, ветви которого изготовлены из биморфных пьезокерамических пластин. На свободном конце одной из ветвей камертона методом пайки смонтирован индентор. В качестве индентора применяли легированный бором полупроводниковый монокристалл алмаза с концентрацией примеси 10^{19} см^{-3} и удельным сопротивлением 0,1 Ом · м, выполненный в форме трехгранной пирамиды Берковича. Эффективный размер острия индентора составлял ~1,3 мкм.

В процессе эксперимента индентор вдавливали в поверхность исследуемого материала с одновременной записью значений нагрузки P и соответствующего ей смещения индентора h , в соответствии с рекомендациями международного стандарта ISO 14577 [11]. При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания индентор отводили в обратном направлении. Результат измерения — зависимость нагрузки от смещения индентора. Из полученной зависимости $P(h)$ рассчитывают твердость, модуль упругости (Юнга) и ряд других механических характеристик материала.

Этот метод впервые был предложен в работе [12] и впоследствии развит авторами работы [13].

Твердость (в ГПа) в этом методе рассчитывают по формуле

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (1)$$

Здесь P_{\max} — максимальная приложенная к индентору нагрузка; A_c — площадь проекции отпечатка при максимальной нагрузке P_{\max} . Полученная величина имеет значение среднего контактного давления под индентором.

Распределение давления в области контакта материала и пирамидального индентора приведено на рис. 1, а. Как видно из представленной на рис. 1, а зависимости, контактное давление максимально в

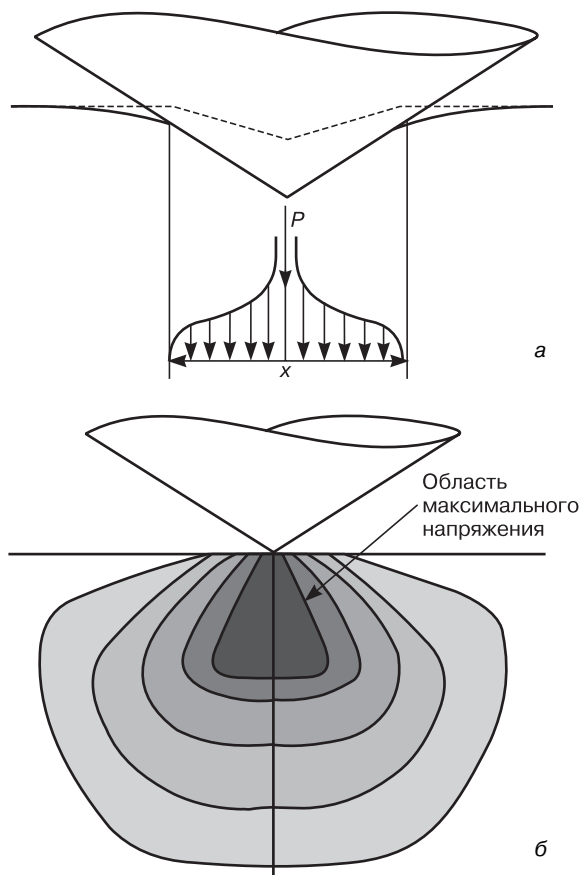


Рис. 1. Кривая «нагрузка—внедрение» (а) и схема контакта индентора с поверхностью материала (б)

области контакта индентора с поверхностью материала. Такая зависимость контактного давления сказывается на распределении напряжений в материале, появляющихся при контакте материала с индентором. Согласно литературным данным [14], напряжение максимально в центре области, подвергшейся воздействию индентора, и на некоторой глубине от поверхности.

Одновременно с сигналами нагрузки и перемещения индентора проводили измерение и запись силы тока, протекающего через область контакта.

Результаты и их обсуждение

Механические свойства. Измеренные значения механических свойств и характер деформации при индентировании были аналогичны для обоих образцов. На рис. 2 представлено семейство кривых нагрузка—смещение для образца КДБ(100)–7,5. Наблюдается немонотонность развития деформации, которая проявляется в «проваливании» индентора при нагружении, а также «всплывании» индентора при снятии нагрузки, которое на кривой нагрузка—смещение проявляется в виде ступеньки с незначительным увеличением нагрузки.

На рис. 3 представлены временные зависимости нагрузки и тока для образца КДБ(111)–0,1. Наблюдается скачок силы и тока, который соответствует «всплыванию» индентора на кривой нагрузка—смещение.

В литературе подобные эффекты связывают с образованием новых фаз в кремнии [4, 15–18], в частности фазы Si–II при увеличении нагрузки и фаз Si–III/Si–XII при ее снятии. В процессе эксперимента выявлено, что «проваливание» индентора происходит всегда при одной и той же нагрузке 5 мН; а значение

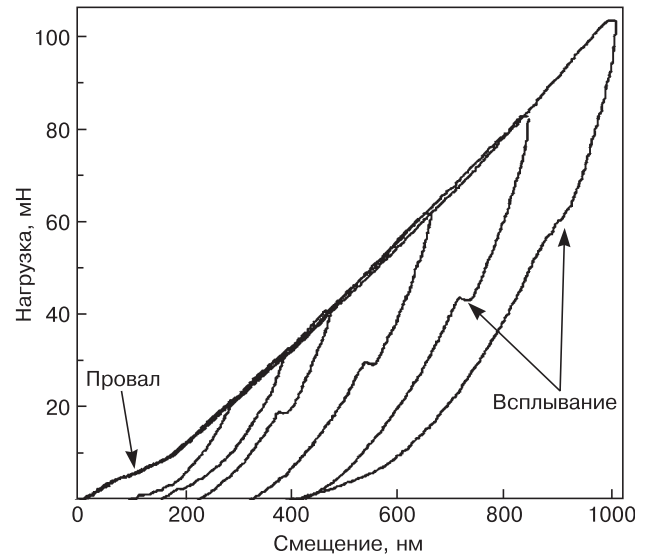


Рис. 2. Зависимость нагрузка—смещение для образца КДБ(100)–7,5

нагрузки, соответствующее «всплыванию» индентора, возрастает линейно при увеличении максимальной нагрузки и составляет ориентировочно половину от максимальной. Согласно литературным данным [14], образование фазы Si–II соответствует моменту, когда давление под индентором в какой-либо точке контакта составляет 12 ГПа. С повышением нагрузки и расширением деформируемой области количество кремния, перешедшего в фазу Si–II, растет, что, в свою очередь, приводит к увеличению объема фаз Si–XII и Si–III, образующихся из фазы Si–II при снятии нагрузки.

Образование фаз Si–XII и Si–III сопровождается характерным скачком силы в фазе разгрузки (см. рис. 3). При этом характерное время такого скачка существенно меньше времени дискретизации при

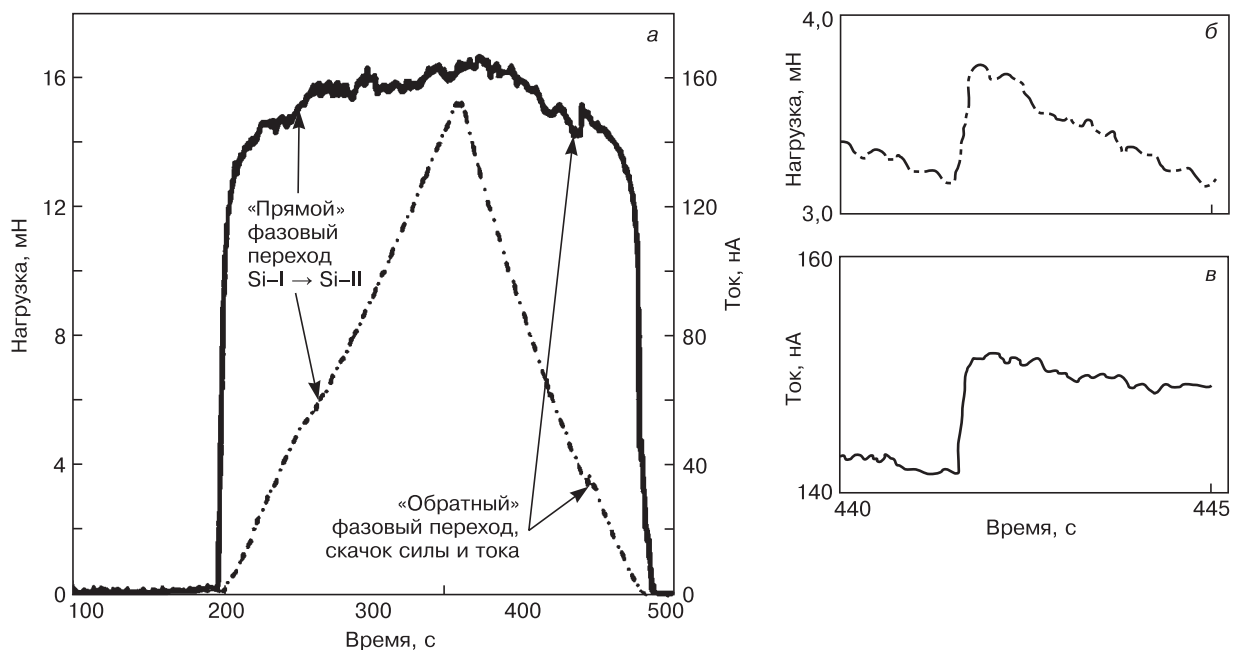


Рис. 3. Зависимость нагрузки и тока от времени для образца КДБ(111)–0,1 (а) и скачок силы (б) и тока (в) при снятии нагрузки

записи сигналов (время дискретизации ~30 мкс) (см. рис. 3, б). Это говорит о том, что фазовый переход Si-II → Si-III/Si-XII сопровождается быстрым увеличением объема части материала, подвергшейся структурным превращениям, что приводит к «выталкиванию» индентора.

Электрофизические измерения. В процессе индентирования одновременно с кривой нагрузка—смещение снимали зависимость силы тока от времени (см. рис. 3). Для обоих образцов эти зависимости носят качественно схожий характер, но на образце с большей степенью легирования и, следовательно, меньшим сопротивлением исследуемые эффекты более ярко выражены.

На начальном этапе индентирования (до нагрузки порядка 0,6 мН) наблюдается достаточно резкое увеличение тока. В дальнейшем увеличение тока носит более плавный характер. Этот эффект можно объяснить прокалыванием пленки оксида кремния (SiO₂), присутствующей на поверхности и являющейся диэлектриком, которое происходит при внедрении индентора на глубину порядка 5 нм.

При достижении нагрузки ~5 мН наблюдается участок возрастания тока в области немонотонности пластической деформации, вызванной фазовым переходом. Вероятным объяснением данного эффекта является уменьшение удельного электрического сопротивления при переходе из полупроводниковой фазы Si-I в металлическую фазу Si-II.

На фазе разгрузки наблюдается немонотонность, выраженная в скачке тока. При этом поведение тока также коррелирует с немонотонностью пластической деформации. Как было сказано выше, изменение объема материала может происходить вследствие фазового перехода Si-II → Si-III/Si-XII. Однако, поскольку сопротивление фаз Si-III и Si-XII больше, чем сопротивление фазы Si-II, увеличение тока нельзя связывать с образованием этих фаз. Этот эффект может быть объяснен образованием

аморфной фазы кремния a-Si, предположительно обладающей металлическими свойствами при высоком давлении [19].

В то же время на поведение тока прямое влияние оказывает изменение площади контакта при фазовом переходе Si-II → Si-III/Si-XII. Об этом говорит и незначительное увеличение нагрузки (см. рис. 3), связанной с увеличением объема новой фазы.

Также одной из причин, влияющих на поведение тока, является взаимодействие и частичная аннигиляция подвижных дислокаций, образующихся при пластической деформации. Подобный процесс приводит к образованию точечных дефектов, заряженных ступенек и других структурных дефектов, которые могут влиять на электрические свойства образующихся фаз [20].

Полученных в рамках проведенных экспериментов данных не достаточно для того, чтобы количественно разделить перечисленные эффекты, влияющие на поведение тока.

Рамановская спектроскопия. Для подтверждения образования новых фаз в образце КДБ(111)-0,1 Ом·см были сняты спектры рамановского рассеяния света в области, подвергшейся воздействию индентора.

Сравнивая спектры модифицированного и немодифицированного кремния видно, что после индентирования происходит появление дополнительных рефлексов, отличных от чистого кремния (пик чистого кремния соответствует 521 см⁻¹). Обнаруженные рефлексы связаны с образованием фаз Si-III и Si-XII, а также аморфного кремния a-Si под действием высокого локального давления, что подтверждено работами других авторов [4, 17—19].

Фазы Si-III, Si-XII и аморфного кремния a-Si образуются непосредственно в области индентирования и полностью исчезают при удалении от центра отпечатка на расстояние более 2 мкм (рис. 4). Это говорит об очень малой области и, следовательно, малом объеме, в котором протекает фазовый переход. Полученные данные согласуются с литературными данными при малой скорости снятия нагрузки [4, 16—18].

Заключение

Показана немонотонность развития пластической деформации образцов кремния с различной кристаллической ориентацией и степенью легирования как при приложении, так и при снятии нагрузки индентором Берковича, которую в литературе связывают с процессами фазовых переходов первого рода. Наличие новых фаз в области индентирования было экспериментально зафиксировано с помощью метода рамановской спектроскопии.

Установлено, что совместный анализ механического отклика материала и изменения тока позволяет получить дополнительную информацию об условиях

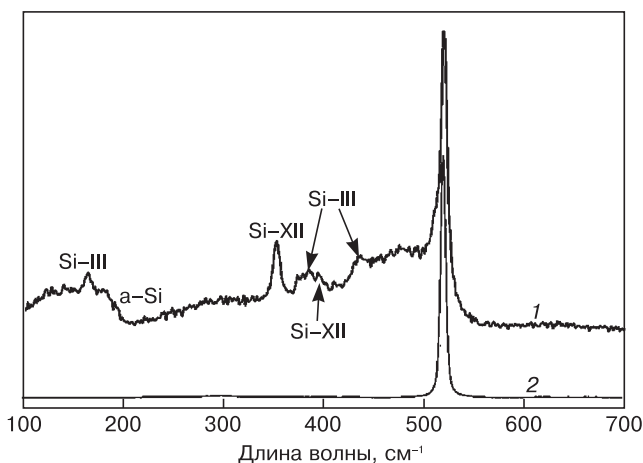


Рис. 4. Рамановские спектры для образца КДБ(111)-0,1, снятые на разном удалении от центра отпечатка:
1 — в центре отпечатка после индентирования;
2 — на расстоянии 2 мкм от центра

контакта индентора с материалом, в частности, определить момент прокалывания слоя оксида кремния на поверхности образца при приложении нагрузки.

Обнаружено, что при снятии нагрузки на экспериментальных зависимостях наблюдается резкое увеличение тока, коррелирующее с немонотонностью пластической деформации в области нагрузок, соответствующих фазовому переходу. Подобное поведение тока можно связать как с изменением сопротивления при аморфизации кремния с образованием фазы α -Si, так и с изменением площади контакта из-за увеличения объема материала при фазовом переходе $\text{Si-II} \rightarrow \text{Si-III/Si-XII}$.

Библиографический список

1. Лебедеко, И. Ю. Исследование наномеханических свойств зубной эмали / И. Ю. Лебедеко, С. Д. Арутюнов, С. А. Муслев, А. С. Усеинов // Кафедра. – 2009. – № 32. – С. 24–28.
2. Усеинов, А. Механические свойства сверхтонких углеродных алмазоподобных покрытий / А. Усеинов, К. Гоголинский // Наноиндустрия. – 2010. – № 5. – С. 54–56.
3. Гоголинский, К. В. Оценка изгибной жесткости и деформации микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники / К. В. Гоголинский, А. А. Жуков, А. В. Капустян, В. А. Королева, А. С. Усеинов // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 39–42.
4. Domnic, V. Phase transformations in silicon under contact loading / V. Domnic, Y. Gogotsi // Reviewers on advanced materials science. – 2002. – N 3. – P. 1–36.
5. Усеинов, А. С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» / А. С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 1. – С. 134–138.
6. Useinov, A. Mutual consistency of hardness testing at micro- and nanometer scales / A. Useinov, K. Gogolinskiy, V. Reshetov // International journal of materials research. – 2009. – N 7. – С. 968.
7. Усеинов, А. С. Измерение механических свойств методом царапания / А. С. Усеинов, С. С. Усеинов // Наноиндустрия. – 2010. – № 6. – С. 28–30.
8. Гоголинский, К. В. Измерения твердости в субмикро- и нанометровом диапазонах линейных размеров / К. В. Гоголинский, В. Н. Решетов, А. С. Усеинов // Мир измерений. – 2010. – № 8. – С. 41–47.
9. Гоголинский, К. В. Об унификации определения твердости и возможности перехода при ее измерении к размерным величинам / К. В. Гоголинский, В. Н. Решетов, А. С. Усеинов // Измерительная техника. – 2011. – № 7. – С. 28–34.
10. Сошников, А. И. Исследование и модифицирование полупроводниковых структур алмазными токопроводящими зондами / А. И. Сошников // Нанотехника. – 2008. – Т. 3, вып. 15. – С. 72–76.
11. ISO 14577:1–4 2002. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1, – Geneva: International organization for standardization, 2002.
12. Бульчев, С. И. Метод кинетической твердости и микротвердости в испытаниях вдавливанием индентором / С. И. Бульчев, В. П. Алехин // Заводская лаборатория. – 1987. – № 11. – С. 76–79.
13. Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 6. – P. 1564–1583.
14. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 506 с.
15. Tonkov, E. Phase transformation of elements under high pressure / E. Tonkov, E. G. Ponyatovsky. – Boca-raton: CRC Press, 2005. – P. 385.
16. Rao, R. Patterning of silicon by indentation and chemical etching / R. Rao, J. E. Bradby, J. S. Williams // Appl. Phys. Lett. – 2007. – N 3. – P. 1–3.
17. Gogotsi, Y. G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations / Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel // Mater. Res. Innovations. – 1997. – N 1. – P. 3–9.
18. Kailer, A. Phase transformations of silicon caused by contact loading / A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel // J. Appl. Phys. – 1997. – № 7. – P. 3057–3063.
19. Mann, A. B. Contact resistance and transformations during nanoindentation of silicon / A. B. Mann, D. van Heerden, J. B. Pethica, P. Bowes, T. P. Weihs // Philosophical Mag. A. – 2002. – N 10. – P. 1921–1929.
20. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСиС, 2003. – 480 с.

Авторы выражают благодарность А. В. Кириченко (ФГБНУ ТИС-НУМ) за содействие при проведении измерений методом рамановской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.523.12.3003.

* * *