

Влияние медных покрытий на трещиностойкость и температурный порог микропластичности в кристаллах кремния

© В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Г.В. Весна, С.Н. Науменко, А.Н. Курилюк

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина

E-mail: Kurylyuk_a@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 13 августа 2014 г.)

Исследуется трещиностойкость образцов кремния с медными покрытиями при комнатной температуре. Показано, что нанесение медных покрытий на поверхность кремния сопровождается возрастанием коэффициента трещиностойкости и появлением областей с дислокациями в зонах действия внешней нагрузки, что свидетельствует о протекании пластической деформации в области хрупкого разрушения.

1. Введение

Известно, что ковалентные кристаллы со структурой алмаза имеют высокий температурный предел пластичности, который составляет 500°C для кремния и 1400°C для алмаза. Столь высокий температурный порог пластичности приводит к тому, что при низких температурах и кремний, и алмаз являются очень хрупкими. В связи с этим одним из наиболее важных аспектов разработки новых материалов и создания приборов на основе ковалентных кристаллов является уменьшение их хрупкости при низких температурах. Наряду с наличием „негативного“ свойства (высокая хрупкость) алмаз имеет ряд важных и ценных свойств, таких как высокая теплопроводность, высокий коэффициент отражения, широкая запрещенная зона [1]. Следует заметить, что все эти свойства в той или иной степени зависят от процессов образования и движения дислокаций. Вопросы влияния дислокаций на свойства алмазов еще не до конца изучены, что обуславливает возросший в последнее время интерес как к теоретическим, так и к экспериментальным исследованиям дислокаций в кристаллах алмазов [2–14].

В работе [15] исследована низкотемпературная ($T < 0.35T$) микропластическая деформация монокристаллов Si, Ge, GaAs и InAs при малых и средних нагрузках (≤ 400 МПа). Показано, что при переходе от высоких температур к низкотемпературной области деформации наблюдается изменение физического механизма движения дислокаций от механизма скольжения к механизму переползания, который реализуется в приповерхностных слоях кристаллов. Следует отметить, что исследованные в [15] дислокации имели очень маленькие размеры (несколько микрометров), что затрудняло их идентификацию без дополнительной термообработки.

В нашей работе [16] исследовались дислокации больших размеров (сотни микрометров) на кристаллах природных алмазов с металлическими покрытиями. Нами было предложено объяснение установленной экспериментально низкотемпературной пластичности алмазоподобных материалов. Высокие внешние напряжения, создаваемые при локальном индентировании кристаллов

алмазов, приводят к появлению в пластических покрытиях большого количества дислокаций, движущихся с высокими скоростями. При увеличении скорости дислокаций, когда их кинетическая энергия достигает высоты энергетических барьеров, торможение дислокаций имеет динамическую природу [17]. При этом происходит возбуждение локальных фононов (другими словами, локальный разогрев материала в области индентирования). Благодаря высокой теплопроводности алмаза тепло от металлического покрытия легко передается алмазу, создавая необходимые условия для образования дислокаций в последнем.

Проблема определения роли металлических покрытий имеет, безусловно, большой научный интерес, поскольку описание природы влияния многочисленных факторов, которые характеризуют реальное состояние поверхности твердого тела, на течение дислокационных процессов в непосредственной близости от поверхности является задачей большой теоретической значимости. Между тем эта проблема заслуживает внимания не только благодаря теоретической значимости, но и из-за практической важности. Если на кристаллах алмаза обозначенная научная задача в какой-то степени уже изучалась, то на кристаллах кремния исследования, связанные с влиянием металлических покрытий на свойства микрохрупкости и микропластичности, практически не проводились. В связи с этим цель настоящей работы состоит в исследовании процессов трещинообразования и развития дислокационной структуры в кристаллах кремния с металлизированной медью поверхностью.

2. Методика исследований

Исследовались кристаллы кремния, выращенные методом бестигельной зонной плавки (БЗП), с ориентацией (111). Для изучения низкотемпературной пластичности и трещиностойкости на образцы Si методом резистивного напыления наносились покрытия из меди. Толщина покрытия для разных образцов варьировалась от 100 nm до 15 μm . С помощью микротвердомера с алмазной пирамидкой Виккерса на поверхность (111)

наносились отпечатки микротвердости. Поскольку при измерении трещиностойкости необходимо было учесть неизбежный разброс полученных значений, для повышения точности и достоверности результатов на поверхность кремния при каждом режиме нагрузки наносилось не менее 20 отпечатков.

Исследуемые нагрузки на индентор P изменялись в диапазоне 100–300 г, длительность действия нагрузки составляла 10, 30 и 60 с.

Контроль дислокационной структуры осуществлялся методом ямок травления с использованием стандартного для Si (111) травителя Сиртла.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Сравнительные зависимости значений коэффициента трещиностойкости от нагрузки для образцов кремния без покрытия и с медным покрытием разной толщины представлены на рис. 1. Поскольку фактические нагрузки P_f , действующие на кремний под покрытием, отличаются от нагрузки на индентор P в кристаллах Si без покрытия, величина P_f определялась по величинам отпечатков микротвердости, значение коэффициента трещиностойкости k_{1c} рассчитывалось с учетом P_f . Анализ зависимостей, представленных на рис. 1, показывает, что при наличии медных покрытий коэффициент трещиностойкости возрастает, т.е. увеличивается вязкость материала в области хрупкого разрушения, причем эффект пластификации наблюдается только при достаточно больших фактических нагрузках на индентор. В рамках существующих теорий [17] торможения дислокаций это можно объяснить тем, что при низких напряжениях торможение дислокаций имеет активационный характер

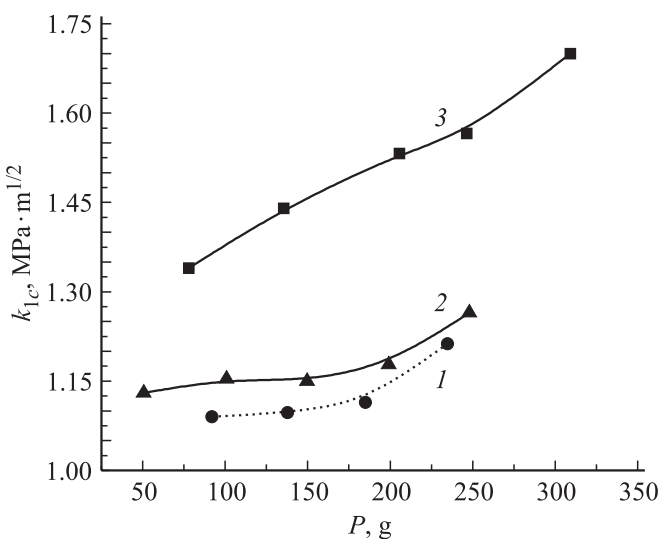


Рис. 1. Зависимость коэффициента трещиностойкости от фактической нагрузки на индентор для образцов кремния без покрытия (1) и медным покрытием толщиной $h = 290$ (2) и 633 нм (3).

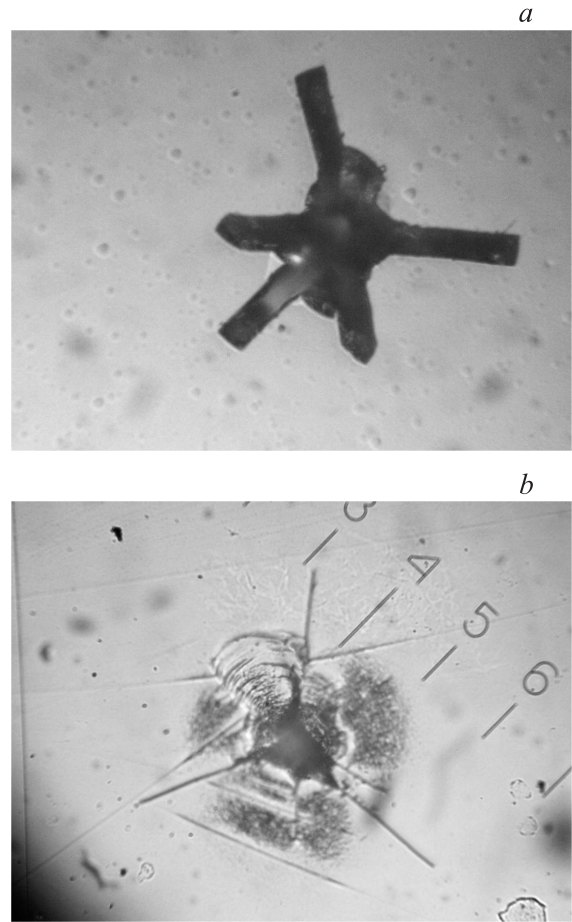


Рис. 2. Отпечатки микротвердости, полученные на кристаллах кремния. *a* — без покрытия, *b* — с медным покрытием после травления на дислокации.

и не приводит к существенной перекачке энергии от дислокаций к таким элементам возбуждения в кристалле, как электроны или фононы. В то же время при высоких напряжениях увеличивается скорость дислокаций и, когда их кинетическая энергия достигает высоты энергетических барьеров, торможение дислокаций имеет динамическую природу и лимитируется перекачкой энергии от дислокаций к электронам [17]. Электроны также доминируют в теплопроводности металлов в отличие от неметаллов, где основную роль в теплопроводности играют фононы [18]. Поэтому передача энергии через контакт металл–неметалл может происходить как через электрон-фононное, так и через фонон-фононное взаимодействие. В рассматриваемой нами экспериментальной ситуации, а именно в Cu–Si интерфейсе, вероятно, имеет место переход от электронной к фононной теплопроводности. В нашем случае может быть два типа взаимодействия: взаимодействие между электронами металла и фононами кремния или взаимодействие между электронами металла и фононами металла, которые в свою очередь взаимодействуют с фононами кремния.

В результате работы одного из этих механизмов происходит локальный разогрев поверхности кремния

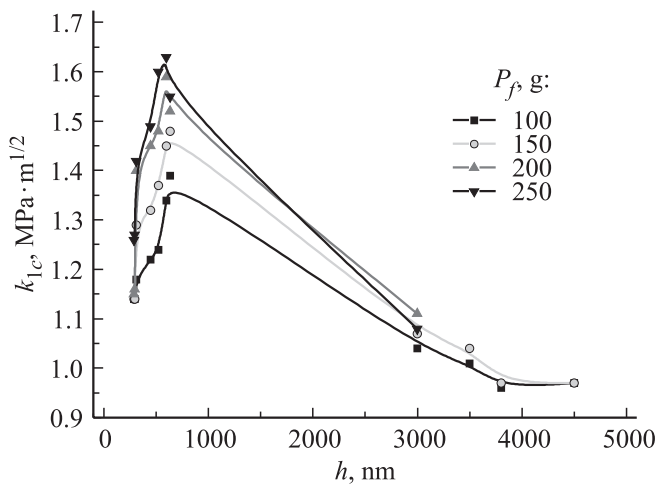


Рис. 3. Зависимость k_{1c} от толщины покрытий из меди при различных значениях P_f .

в области индентирования. На рис. 2, *a* приведен металлографический снимок отпечатка микротвердости на поверхности исходного образца кремния (без покрытия) после травления на дислокации. На рис. 2, *b* представлено металлографическое изображение отпечатка микротвердости после снятия медной пленки с поверхности и травления кремния на дислокации. Сравнение отпечатков микротвердости, полученных без покрытия и с медным покрытием, выявляет в характере структуры вокруг отпечатков существенное различие. Так, в образцах Si без покрытия возле отпечатка наблюдаются лишь радиальные трещины, т.е. происходит исключительно хрупкое разрушение Si. В образцах Si с медным покрытием вокруг отпечатка видна хорошо развитая дислокационная структура. Возле некоторых отпечатков наблюдаются характерные для кристаллов кремния линии скольжения дислокаций.

В ходе эксперимента была замечена повышенная чувствительность процесса низкотемпературной пластической деформации к микроразрушениям поверхности кремния. При наличии микроцарапин на поверхности образца область пластической деформации значительно сужалась. Последнее связано, на наш взгляд, с тем, что вводимые при микропластической деформации дислокационные сегменты являются короткими приповерхностными и в силу этого легко тормозятся механическими повреждениями (царапинами).

Как отмечалось выше, для объяснения полученных в работе результатов предлагалось использовать механизм, связанный с передачей энергии через интерфейс металл–неметалл. Чтобы отдать предпочтение одному из приведенных выше механизмов теплопередачи на металл–кремниевом интерфейсе, была исследована зависимость k_{1c} от толщины покрытия при $P_f = 100, 150, 200, 250$ г. Зависимость, представленная на рис. 3, показывает, что коэффициент трещиностойкости k_{1c} начинает резко возрастать при толщине покрытия приблизительно 300 nm для всех исследуемых нагрузок P_f .

Однако уже при толщине покрытия 600 nm (рис. 3) происходит уменьшение k_{1c} , и при толщине покрытия 3 μm его значение достигает величины k_{1c} , характерной для кристаллов без металлического покрытия.

Для металлов с малым электрон-фононным взаимодействием, таких как Cu (электросопротивление $2.73 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ обусловлено электрон-фононным рассеянием [18]), механизм теплопередачи определяется взаимодействием между электронами и фононами в Cu и последующим взаимодействием фононов Cu с фононами кремния. При больших толщинах покрытий происходит лишь электрон-фононное взаимодействие в покрытии и не происходит дальнейшего взаимодействия между фононами металла и кремния в результате рассеяния локальных фононов уже в самом покрытии. В этом случае мы имеем такие же значения k_{1c} , как в кристаллах без металлического покрытия. В дальнейшем уменьшение k_{1c} , вероятно, происходит за счет действия внутренних напряжений, возникающих в результате различия в значениях коэффициентов термического расширения кремния и металлической пленки. При толщине покрытий около 600 nm начинается частичная релаксация фононов в средней части металлического покрытия, и, как следствие, имеет место уменьшение k_{1c} .

Следовательно, как и в случае с алмазами, исследованными нами в [16], мы наблюдаем пластическую деформацию кремния с пластическим покрытием в области хрупкого разрушения. Для кремния этот эффект несколько меньше, так как на данном этапе исследований мы использовали нагрузки значительно меньшие, чем нагрузки, использованные при исследовании алмазов [16].

Известно, что скорость дислокаций пропорциональна действующим на нее напряжениям. При малых напряжениях скорости дислокаций, образующихся в медном покрытии, нанесенном на поверхность кремния, будут значительно меньшими по сравнению со скоростями дислокаций в покрытиях, нанесенных на алмаз. Следовательно, интенсивность потока фононов, возбуждаемых при их торможении, будет ниже. Согласно этому, если гипотеза, касающаяся связи между возбуждением локальных фононов и локальным разогревом, высказанная нами в [16], является верной, то локальный разогрев материала в области индентирования в кремнии будет также меньшим, чем в алмазе. Однако в отличие от алмаза кремний имеет более низкую температурную границу пластичности. Поэтому по сравнению с алмазом в Si эффект пластификации мы можем наблюдать при значительно более низких напряжениях.

4. Заключение

Исследования трещиностойкости и дислокационной структуры образцов кремния с медными покрытиями при комнатной температуре (в области хрупкого разрушения кремния) выявили увеличение коэффициента трещиностойкости и обнаружили области с дислокациями

в зонах действия внешней нагрузки. Последнее свидетельствует о том, что металлическое (медное) покрытие способствует протеканию пластической деформации в области хрупкого разрушения.

Список литературы

- [1] A.R. Lang. Properties of diamond / Ed. J.E. Field. Academic, NY (1982). P. 425.
- [2] S. Jenkins, M.I. Heggie. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 10 325 (2000).
- [3] A.T. Blumenau, C.J. Fall, R. Jones, M.I. Heggie, P.R. Briddon, T. Frauenheim, S. Oberg. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 12 741 (2002).
- [4] A.T. Blumenau, M.I. Heggie, C.J. Fall, R. Jones, T. Frauenheim. Phys. Rev. B **65**, 205 205 (2002).
- [5] C.J. Fall, A.T. Blumenau, R. Jones, P.R. Briddon, T. Frauenheim, A. Gutierrez-Sosa, U. Bangert, A.E. Mora, J.W. Steeds, J.E. Butler. Phys. Rev. B **65**, 205 206 (2002).
- [6] A.T. Blumenau, R. Jones, T. Frauenheim. J. Phys.: Cond. Matter **15**, S2951 (2003).
- [7] R. Jones, C.J. Fall, A. Gutierrez-Sosa, U. Bangert, M.I. Heggie, A.T. Blumenau, T. Frauenheim, P.R. Briddon. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 12 793 (2002).
- [8] C. Pantea, J. Gubicza, N. Ungar, G.A. Voronin, N.H. Nam, T.W. Zerda. Diamond Related Mater. **13**, 1753 (2004).
- [9] E.J. Brookes, P. Greenwood, G. Xing. Diamond Related Mater. **8**, 1536 (1999).
- [10] C.A. Brookes, L.Y. Zhang. Diamond Related Mater. **8**, 1515 (1999).
- [11] A. Gutiérrez-Sosa, U. Bangert, A.J. Harvey, C. Fall, D.R. Jones. Diamond Related Mater. **12**, 1108 (2003).
- [12] E.J. Brookes, J.D. Comins, R.D. Daniel, R.M. Erasmus. Diamond Related Mater. **9**, 1115 (2000).
- [13] A.A. Shiryaev, D.J. Frost, F. Langenhorst. Diamond Related Mater. **16**, 503 (2007).
- [14] N. Fujita, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon. Diamond Related Mater. **17**, 123 (2008).
- [15] В.А. Надточий. Микропластичность алмазоподобных кристаллов (Si, Ge, GaAs, InAs). Автореф. докт. дис. Харьков. нац. ун-т, Харьков (2006). 36 с.
- [16] Г. Весна, Н. Мельниченко, В. Ткач. Вестн. КНУ. Физика **8–9**, 48 (2008).
- [17] V.I. Alshists, V.L. Indenbom. Dislocat Solids **7**, 47 (1986).
- [18] R.M. Costescu, I.M. Wail, D.G. Cachill. Phys. Rev., B **67**, 5, 054 302 (2003).