

УДК 539.3, 539.376

Нечволод Н. К., Мыкыта Р. В., Москаль Д. С., Уколов А. И., Калимбет А. З.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiF**

Известно, что термические изменения, в том числе резкие (например, термоциклирование), могут значительно изменять дислокационную структуру монокристаллических материалов и соответственно их физические свойства [1–9]. В частности, авторами данной работы [1–3] в результате проведенных ранее исследований было установлено, что термоциклическая обработка (ТЦО) приводит к повышению плотности дислокаций с увеличением градиента температуры  $\Delta T$  и экспериментально определена зависимость плотности дислокаций от  $\Delta T$ . Установлено, что термоциклирование при  $\Delta T$ , равных 50, 100, 150 °С, значительно повышают прочностные свойства материалов, в том числе сопротивление ползучести в области действия механизма истощения дислокаций [2, 3].

Однако сведения об изменении дислокационной структуры в результате термических воздействий ограничены.

Целью данной работы является экспериментальное исследование зависимости изменения плотности дислокаций  $\rho$  от времени отжига  $t_{отж}$  кристаллических материалов, а также исследование зависимости минимального числа термоциклов  $N_{min}$ , при которых появляются новые дислокации для заданной величины термоцикла  $\Delta T$ .

Исследования проводились на монокристаллах LiF. Образцы размером  $4 \times 5 \times 7$  мм выкалывались по плоскостям спайности и затем отжигались при температуре 600 °С в течение различного времени отжига  $t_{отж} = 0,5$  ч; 10 ч; 24 ч. Скорость нагрева и охлаждения до и после отжига не превышала 30 град/час. В качестве дислокационного травителя использовался слабый водный раствор FeCl [10]. Наблюдения дислокационных структур осуществлялись по фигурам травления при помощи металлографического микроскопа МИМ-5, сопряженного с цифровой фотокамерой OLIMPUS-FE140 с последующим компьютерным анализом фотоснимков. Исходная плотность дислокаций  $\sim 4,5 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>. Погрешность измерений плотности дислокаций не превышала 3 %.

Последующее термическое циклирование неотожженных и отожженных образцов проводилось при температурном интервале цикла  $\Delta T = 50$  °С. Выбранный температурный интервал исключает наиболее быстрое возрастание плотности дислокаций в условиях резкого усиления температуры, что для LiF составляет менее 100 ÷ 150 °С [1]. При указанной температуре образцы выдерживались в муфельной печи в течение 5 минут с последующим погружением в тающий лед. Время выдержки при 0 °С составляло 5 сек. Промежуток времени между окончанием нагрева и началом охлаждения составляло не более 3-х секунд. По ямкам фигур травления определялась минимальное число циклов  $N_{min}$ , при котором возникают новые дислокации в выбранном нами температурном режиме термоциклирования  $\Delta T$ . Температура контролировалась при помощи двух термопар.

Наблюдения за динамикой дислокационной структуры в результате отжига образцов LiF, в выбранных нами интервалах времени  $t_{отж}$ , показали, что плотность дислокаций  $\rho$  после такого воздействия уменьшается. Этот эффект особенно проявляется с увеличением длительности отжига (рис. 1).

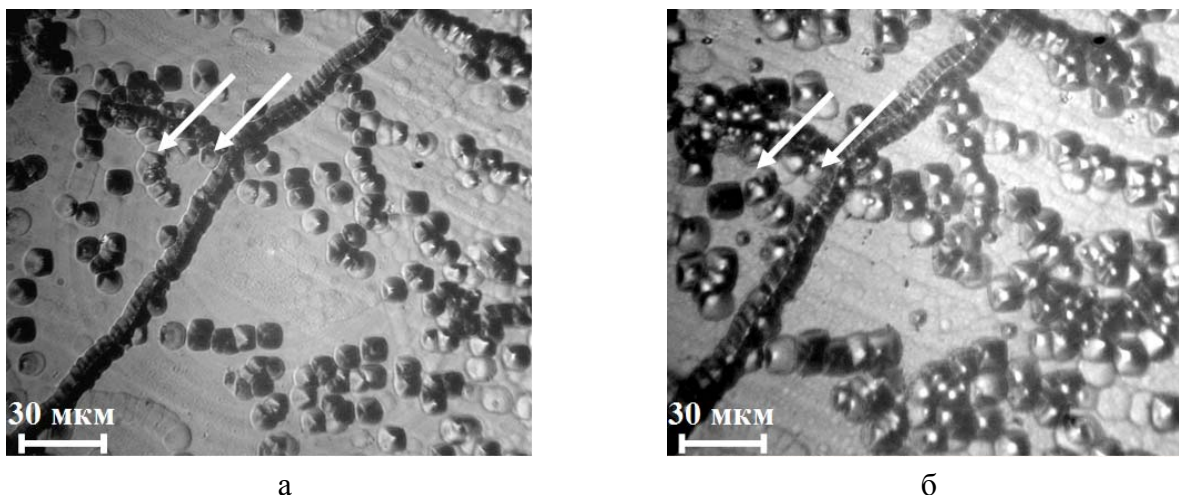


Рис. 1. Дислокационная структура, полученная на образце LiF химическим травлением: а – до отжига; б – после отжига  $t_{отж} = 24$  ч (стрелками указаны дислокации, ушедшие в результате отжига)

На рис. 2 представлен график зависимости относительной плотности дислокаций  $\rho/\rho_0$  (где  $\rho_0$  – начальная плотность дислокаций до отжига) от времени отжига  $t_{отж}$ .

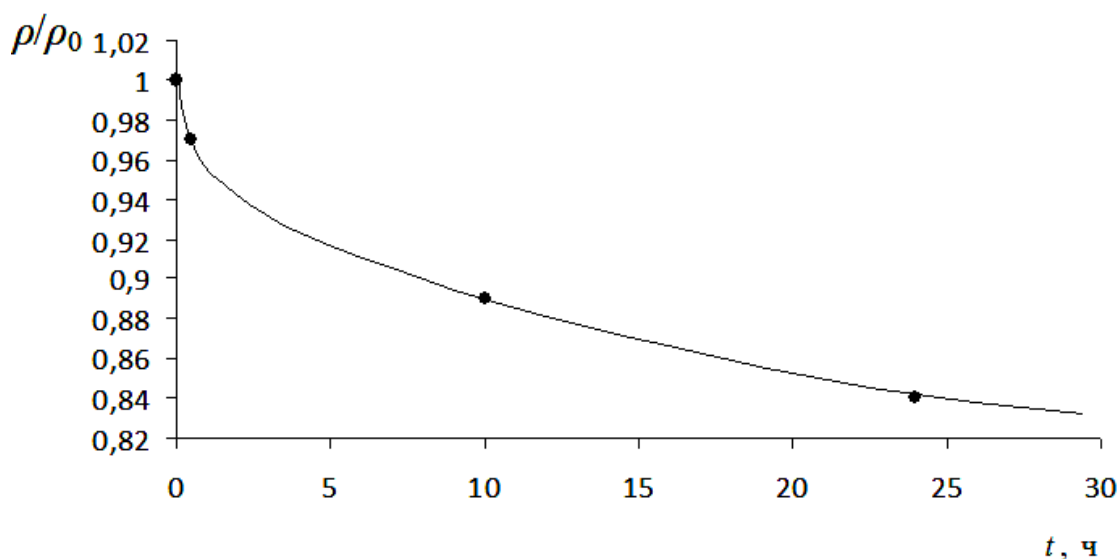


Рис. 2. Зависимость относительной плотности дислокаций от времени отжига образцов LiF

Компьютерный анализ полученной экспериментальной зависимости позволяет сделать вывод, что относительная плотность дислокаций при разных временах отжига уменьшается по экспоненциальному закону:

$$\rho/\rho_0 = e^{-\alpha t_{отж}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, очевидно, зависящий от исходной структуры материала и других параметров кристаллической решетки. Значение этого коэффициента можно определить из уравнения (1) путем построения зависимости:

$$\ln \rho / \rho_0 = -\alpha t_{отж}, \quad (2)$$

здесь  $\alpha$  – тангенс угла  $\varphi$  наклона прямой в координатах  $\ln \rho / \rho_0$  как функция от времени  $t_{отж}$ .

Из графика, полученного по экспериментальным данным (рис. 3) для монокристаллов LiF, была установлена величина коэффициента  $\alpha$ , равная  $0,39 \text{ ч}^{-1}$ .

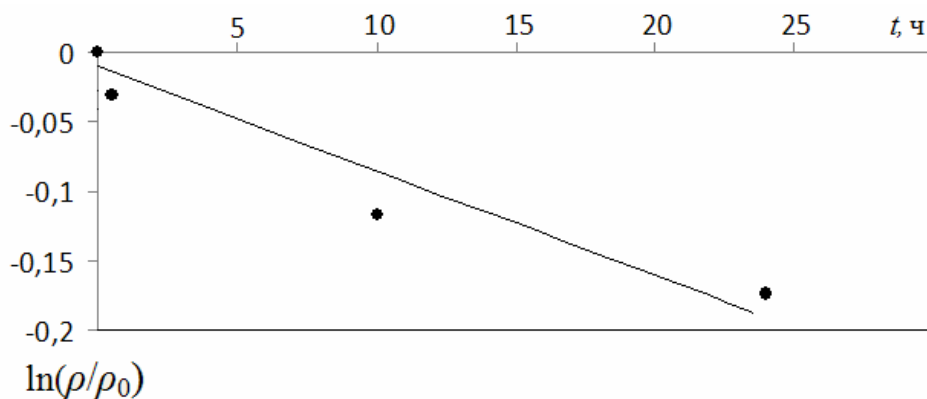


Рис. 3. Зависимость логарифма относительной плотности дислокаций от времени отжига (по тангенсу угла наклона  $\varphi$  определяется величина коэффициента  $\alpha$ )

На рис. 4 представлены результаты структурных исследований неотожженных образцов LiF, подвергнутых термическому воздействию. Из сравнения исходной структуры образцов (рис. 4, а) и структур, полученных после каждого термоцикла при  $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , нами установлено, что новые дислокации генерируются в течение четвертого термоцикла (рис. 4, б). Следовательно, в данном случае  $N_{\min} = 4$ .

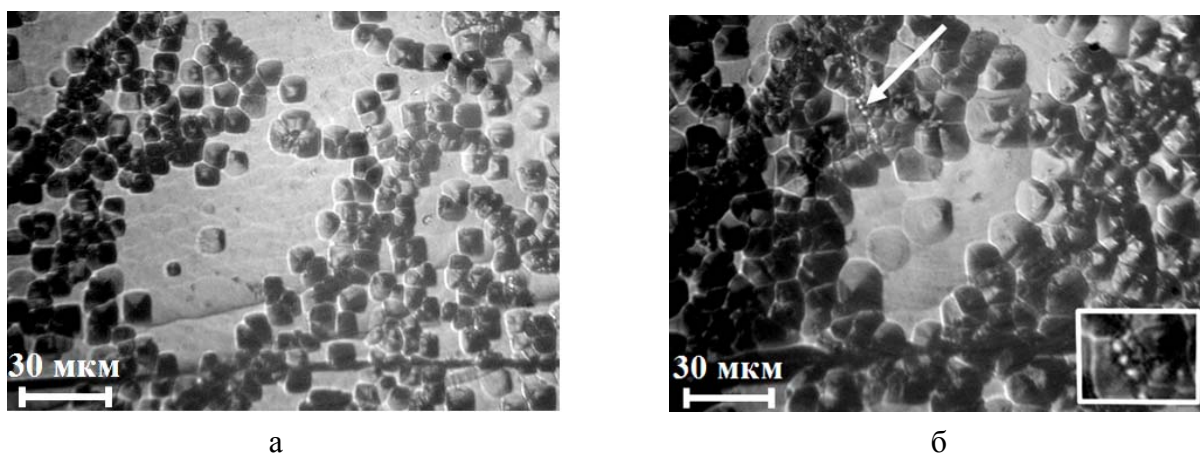


Рис. 4. Дислокационная структура, полученная на образце LiF химическим травлением (стрелкой указано появление новых дислокаций):

а – без отжига; б – та же поверхность после ТЦО ( $N_{\min} = 4$ ), в правом нижнем углу увеличенный фрагмент с новыми дислокациями

В результате анализа дислокационных структур (рис. 5), проведенного после ТЦО для образцов, отоженных в течение  $t_{отж} = 0,5 \text{ ч}; 10 \text{ ч}; 24 \text{ ч}$ , выяснено, что минимальное число

циклов, при которых возникают новые единичные дислокации, соответственно равно:  $N_{\min} = 4; 6; 8$ . По полученным экспериментальным данным построена зависимость  $N_{\min} = f(t_{отж})$  (рис. 6).

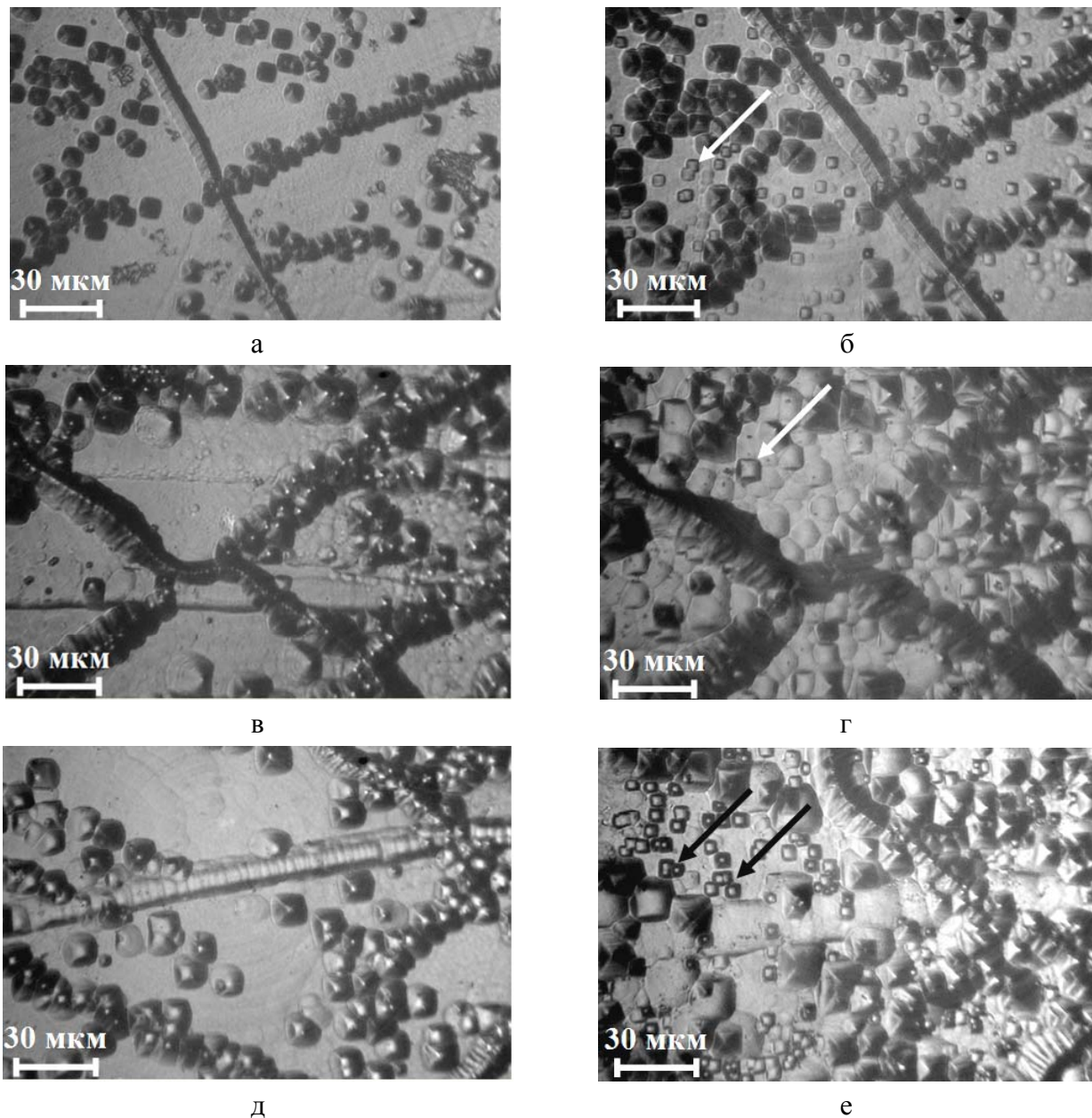


Рис. 5. Дислокационная структура, полученная на образце LiF химическим травлением (стрелками указано появление новых дислокаций):

а – после отжига в течение 0,5 ч; б – после отжига в течение 0,5 ч и последующего ТЦО ( $N_{\min} = 4$ ); в – после отжига в течение 10 ч; г – после отжига в течение 10 ч и последующего ТЦО ( $N_{\min} = 6$ ); д – после отжига в течение 24 ч; е – после отжига в течение 24 ч и последующего ТЦО ( $N_{\min} = 8$ )

Известно [1–4, 6–8, 10–13], что физические свойства кристаллических тел зависят не только от плотности дислокаций, но и от характера их распределения в области кристалла. Существенную роль играет и то, что дислокации в кристалле взаимодействуют с точечными

дефектами (например, с атомами примеси). Естественно, что поведение ансамбля дислокаций при различных физических воздействиях (электрических, механических, тепловых и т. п.) во многом определяется динамическими свойствами отдельных дислокаций [6, 7].

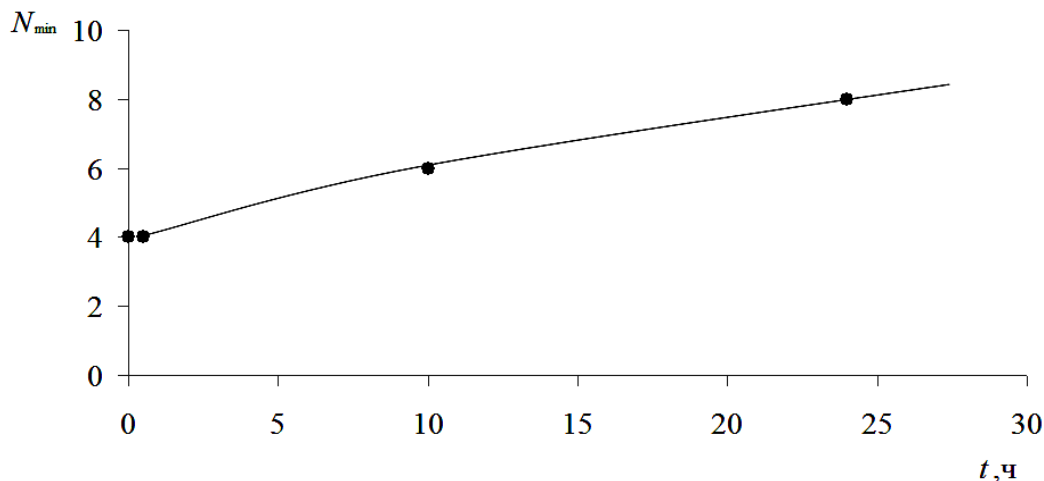


Рис. 6. Минимальное число термоциклов, при котором появляются новые единичные дислокации как функция от времени предварительного отжига образцов LiF

Дислокации не являются термодинамически равновесными дефектами. При высокотемпературном отжиге кристалла в нем протекают процессы, с одной стороны, приводящие к более равновесному распределению дислокаций в кристалле (в том числе из-за того, что дислокации являются стоками точечных дефектов). С другой стороны, высокотемпературный отжиг приводит к уменьшению плотности дефектов дислокационного типа, что в основном связано с аннигиляцией дислокаций различного знака и с выходом дислокаций на свободные поверхности кристалла. Существование спектра распределения дислокаций по энергиям активации [3] во многом определяет динамику структурных изменений кристаллической решетки. Дислокации, имеющие более низкую стартовую энергию активации, включаются в этот процесс первыми. Увеличение времени отжига приводит к инициализации процессов структурной перестройки, в том числе и за счет уменьшения плотности дислокаций с более высокой стартовой энергией активации. Очевидно, этими процессами в основном и объясняется наблюдаемая нами закономерность уменьшения плотности дислокаций при увеличении времени отжига (рис. 1).

Следствием указанных физических механизмов отжига, по-видимому, являются и более высокие прочностные свойства отожженных кристаллов. В частности, в процессе отжига в первую очередь, очевидно, уменьшается плотность легкоподвижных дислокаций, ответственных за зарождение и размножение новых дислокаций при более низких термических напряжениях в процессе ТЦО. Как свидетельствуют результаты наших исследований, количество термоциклов, при котором происходит появление новых дислокаций, максимально ( $N_{\min} = 8$ ) у образцов с наименьшей плотностью дислокаций, полученной при более длительном предварительном отжиге ( $t_{отж} = 24$  ч, см. рис. 4 и рис. 5).

Для активации источников новых дислокаций в предварительно отожженных образцах требуется большая энергия термического воздействия. Поэтому плотность новых дислокаций, появившихся при  $N_{\min}$ , больше в образцах подвергнутых более длительному предварительному отжигу (см. рис. 4 и рис. 5). Известно [6, 7], что при ТЦО в кристаллах возникают температурные градиенты, приводящие к периодически знакопеременным напряжениям, амплитуда которых, как правило, максимальна вблизи свободной поверхности кристалла.



В отожженных образцах значительно меньше плотность поверхностных источников дефектов, в том числе дислокаций и вакансий. Следовательно, в отожженных образцах снижается эффективность работы «диффузионно-вакансионного насоса» [12, 13].

## ВЫВОДЫ

В исследованиях, проведенных на монокристаллах LiF, установлена аналитическая зависимость плотности дислокаций как функция времени отжига, имеющая экспоненциальный вид.

Предварительный отжиг образцов LiF приводит к увеличению минимального числа термоциклов, при котором в кристаллах наблюдается генерация новых единичных дислокаций. Указаны возможные физические механизмы наблюдаемых при отжиге и последующей термоциклической обработке явлений.

Практическая важность проведенных исследований поведения дефектов в кристаллах при термоциклировании определяется тем, что в подобных условиях работают детали современных машин и механизмов (лопатки авиационных газотурбинных двигателей, валки станков горячей прокатки, штампы и т. д.). Полученные результаты необходимо учитывать при разработке технологий изготовления полупроводниковых приборов – основы современной электронной техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Нечволод Н. К. Дислокационная структура монокристаллов LiF в условиях резких термических изменений / Н. К. Нечволод, В. А. Надточий // Украинский физический журнал. – 1969. – № 6, Т. 5. – С. 1046–1049.
2. Влияние термоциклирования на ступенчатую ползучесть монокристаллов LiF при 300 К в области действия механизма истощения дислокаций / Н. К. Нечволод, А. Я. Белошапка, В. Я. Белошапка, В. С. Романуша, Б. Е. Шкуратов // Украинский физический журнал. – 1976. – № 12, Т. 21. – С. 2052–2054.
3. Нечволод Н. К. Ползучесть кристаллических тел при низких температурах / Н. К. Нечволод. – К. : Вища школа, 1980. – 180 с.
4. Буравлева М. Г. Зарождение дислокаций в примесных монокристаллах LiF / М. Г. Буравлева, Л. М. Соيفер // Украинский физический журнал. – 1976. – № 11, Т. 21. – С. 1832–1837.
5. Пластические свойства и дефектная структура слоистых монокристаллов LiF-LiF : Mg / О. В. Клявин, А. В. Никифоров, В. И. Николаев, В. В. Шпейсман // Физика твердого тела. – 2007. – № 2, Т. 49. – С. 258–261.
6. Тихонов Л. В. Влияние термоциклической обработки и стационарного отжига на дислокационную структуру германиевого монокристалла / Л. В. Тихонов, Г. В. Харьковская // Украинский физический журнал. – 1970. – № 10, Т. 15. – С. 1686–1691.
7. Тихонов Л. В. Динамика дислокационной структуры в условиях нестационарного температурного поля / Л. В. Тихонов, Г. В. Харьковская // Украинский физический журнал. – 1977. – № 1, Т. 22. – С. 1–26.
8. Gurarie V. N. Thermal shock-induced fracture of ion-implanted LiF crystals / V. N. Gurarie // J. Mater. Res., 1990. – Vol. 5. – No 6. – P. 1257–1265.
9. Toshinori Taishi. Behavior of dislocations due to thermal shock in B-doped Si seed in Czochralski Si crystal growth / Taishi Toshinori, Xinming Huang, Tiefeng Wang, Ichiro Yonenaga, Keigo Hoshikawa // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 241, Issue 3, P. 277–282.
10. Джонстон В. Скорость передвижения, плотность дислокаций и пластическая деформация кристаллов фтористого лития / В. Джонстон, Дж. Гилман // Успехи физических наук. – 1960. – № 3, Т. LXX. – С. 479–512.
11. Малик А. К. Подвижность дислокаций в кристаллах LiF, облученных высокоэнергетическими электронами / А. К. Малик, И. М. Неклюдов // Вопросы атомной науки и техники. – 2003. – № 3. – С. 44–46.
12. Рух дислокацій у напівпровідниках, спричинений градієнтом напружень / В. О. Надточій, М. М. Голоденко, М. К. Нечволод, І. В. Жихарев, О. В. Періг // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – № 1, Т. 4. – С. 76–79.
13. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В. П. Алехин. – М. : Наука, 1983. – 280 с.