

УДК 536.631:549.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРЕМНИЯ

© 2019 г. Ш. М. Исмаилов¹, З. М. Омаров¹, А. Р. Велиханов¹, *¹ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, г. Махачкала, Дагестан, Россия

*E-mail: art677@mail.ru

Поступило в редакцию 20.04.2018 г.

После доработки 27.06.2018 г.

Принято к печати 10.10.2018 г.

Измерена удельная теплоемкость c_p пластически деформированных монокристаллов кремния в интервале температур 100–800 К. В области температур $T > 200$ К обнаружено увеличение c_p монокристаллов кремния, подвергнутых пластической деформации по сравнению с недеформированным образцом. Исходя из общепринятой картины пластической деформации кристаллов, можно предположить, что увеличение теплоемкости, вероятно, обусловлено ростом дефектности структуры кристалла в процессе его деформирования.

DOI: 10.1134/S0040364419010137

ВВЕДЕНИЕ

Исследования теплофизических свойств материалов важны для многих практических применений. Без точных знаний комплекса теплофизических характеристик веществ нельзя выполнить ни одной серьезной конструкторской разработки. Эти же исследования интересны и с позиций фундаментального материаловедения, поскольку теплофизические свойства, в частности теплоемкость и теплопроводность, являются структурно чувствительными и демонстрируют аномалии в температурной области изменения структуры, т.е. в области фазового перехода. Тем не менее результаты оценки теплоемкости и теплопроводности, полученные различными авторами даже для хорошо изученных материалов, отличаются на десятки процентов [1–3]. Это свидетельствует о необходимости учета некоторых структурных особенностей исследуемых материалов.

Одной из таких особенностей может быть дефектная структура, формирующаяся в процессе деформации или эксплуатации материала. Для подтверждения и развития этой точки зрения важно установить взаимосвязь между теплофизическими и механическими характеристиками деформированных материалов. Этой задаче посвящено и настоящее исследование, целью которого являлась оценка теплоемкости образцов монокристаллического кремния после их деформирования. Работы, посвященные изучению влияния искажений решетки, возникающих в результате высокотемпературной пластической деформации, на изменение теплоемкости полупроводников, авторами не обнаружены.

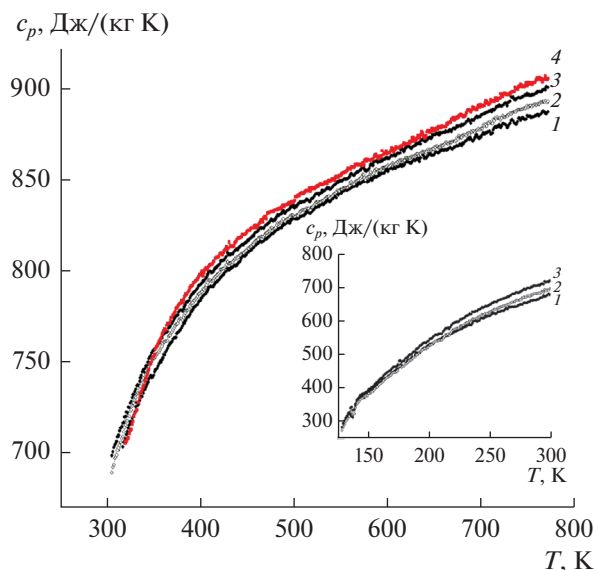
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерение теплоемкости в интервале 100–800 К проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1Phoenix фирмы “Netzsch”. Скорость изменения температуры – 10 К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

В качестве эталона использовался недеформированный монокристалл кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 13$ Ом см. Образцы для исследования вырезались из одного и того же слитка монокристалла кремния.

Деформация образцов в виде параллелепипедов осуществлялась вдоль направления [110] одноосным сжатием в вакууме при 1073 К в специально сконструированной деформирующей камере в режимах “мягкого” динамического (в течение 20 мин) и статического (10 мин) нагружения [4]. Одновременно с внешним нагревом в печи образцы нагревались пропусканием тока, плотность которого регулировалась в зависимости от температуры деформации в широких пределах. Постоянное электрическое поле и ток для нагрева образца обеспечивал мощный источник тока. Деформированным образцам после резки перпендикулярно направлению [110] и последующей механической обработки для измерения удельной теплоемкости придавалась форма таблетки диаметром 4 мм и толщиной 1.5 мм. За величину деформации принималось относительное изменение длины образца

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 (\%),$$



Зависимость удельной теплоемкости монокристаллического кремния *n*-типа от температуры для разных степеней пластической деформации: 1 – 0%, 2 – 3.1%, 3 – 7.5%, 4 – 9.6%; на врезке – температурная зависимость теплоемкости от азотных до комнатных температур для тех же образцов 1–3.

где Δl – абсолютная пластическая деформация образца, l_0 – исходная высота образца.

Для каждого значения деформации ϵ измерения теплоемкости проводились на двух образцах монокристаллического кремния, вырезанных из одного и того же слитка, как в режиме нагрева, так и охлаждения с погрешностью менее 3%. На рисунке отображены усредненные по этим измерениям значения c_p в зависимости от температуры. Интерес представляет относительное изменение теплоемкости, т.е. отношение c_p деформированных образцов к теплоемкости недеформированного образца (эталона). В связи с этим можно было не учитывать возможные ошибки измерения, так как они оставались неизменными при измерениях как деформированных образцов, так и эталона. Именно такой подход дал возможность почувствовать небольшие изменения теплоемкости [5]. Как видно из рисунка, имеет место тенденция к увеличению c_p кремния с ростом величины деформации. При максимальной температуре эксперимента увеличение теплоемкости составляет 5.5% для образца с деформацией 9.6%. Увеличение c_p наблюдается в области температур $T > 200$ К. Ниже этой температуры c_p деформированных образцов практически совпадает с c_p эталонного образца. При максимальных температурах эксперимента наблюдается тенденция к ослаблению температурных зависимостей c_p . Полученные данные по температурной зависимости c_p монокристаллического недеформиро-

ванного кремния достаточно хорошо согласуются с данными, приведенными как в работе [6], так и более поздних работах, посвященных исследованию $c_p(T)$ высокочистых образцов кремния при высоких скоростях нагрева (порядка 5–20 К/мин), которые рассмотрены и сопоставлены в [7]. Это свидетельствует о надежности и достоверности полученных данных. При скоростях нагрева больше 5 К/мин во всех этих работах регистрируется монотонная зависимость $c_p(T)$. Небольшие расхождения в величинах c_p , по-видимому, обусловлены различием исследованных образцов. В области 100–800 К удельная теплоемкость недеформированного монокристаллического кремния описывается уравнением

$$c_p = 545 \lg T - 0.7T - 2196.$$

Аналогичный характер поведения теплофизических свойств был обнаружен при исследовании триселенида мышьяка As_2Se_3 в кристаллическом и стеклообразном состояниях в широком интервале температур [8]. В области комнатных температур значения теплоемкости кристаллического и стеклообразного As_2Se_3 различаются мало. Выше 400 К наблюдается заметное расхождение в величинах c_p кристалла и стекла. На перестройку структуры при переходе кристалл–стекло (порядок–беспорядок) расходуется определенная энергия, чем объясняются более высокие значения теплоемкости стекла, нежели кристалла. Такое поведение c_p типично для всех стеклообразующих веществ при переходе кристалл–стекло. Известно также, что аномальный рост теплоемкости твердого тела с приближением к точке фазового перехода объясняется значительным увеличением концентрации дефектов (вакансий) перед образованием новой фазы [8, 9].

При пластической деформации в кристалле образуется набор всевозможных дефектов: одиночные дислокации, диполи-дислокации, вакансии, пары вакансий, сложные комплексы из вакансий и др. В различных температурных областях эти дефекты по-разному влияют на абсолютную величину и температурную зависимость теплофизических характеристик [10, 11]. Как известно, на деформирование твердого тела затрачивается определенная энергия. Основная часть затраченной энергии тем или иным путем переходит в тепло и теряется, и только некоторая доля расходуется на образование дефектов решетки (скрытая теплота деформирования), а также на увеличение энергии их взаимодействия [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исходя из общепринятого предположения, согласно которому кристалл при малых и больших деформациях разбивается на упруго напряженные блоки с различной ориента-

цией относительно друг друга, можно, по-видимому, качественно объяснить увеличение теплоемкости и характер ее температурной зависимости накоплением искажений и упругих напряжений. Эти искажения и упругие напряжения возникают в отдельных блоках вследствие деформации решетки вокруг дефектов (дислокаций, вакансий и др.).

В области низких температур ($T < 200$ К) основной вклад в теплоемкость вносят низкочастотные колебания деформационного характера и величина этого вклада в c_p деформированных образцов кремния того же порядка, что и для недеформированных кристаллов.

Измерения запасенной энергии при пластической деформации приобретают особую ценность, поскольку указанная величина характеризует тип дефектов, обуславливающих наблюдаемое явление. Для этого необходимо дополнительные измерения электрических свойств того же образца сочетать с исследованием явлений возврата в процессе температурного отжига, чему будет посвящена дальнейшая работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дрэбл Дж., Голдсמיד Г. Теплопроводность полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 266 с.
2. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
3. Царькова О.Г. Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве // Тр. Ин-та общ. физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 60. С. 30.
4. Алиев М.А., Велиханов А.Р. Особенности нового технологического способа формирования наноструктур в кристаллах кремния // Вестн. Северо-Кавказск. гос. техн. ун-та. 2006. № 1. С. 28.
5. Девяткова Е.Д., Смирнов И.А. Теплопроводность пластически деформированных монокристаллов NaCl // ФТТ. 1963. Т. 5. Вып. 7. С. 2032.
6. Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Спр. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992. 184 с.
7. Глазов В.М., Пашинский А.С. Теплофизические свойства (теплоемкость и термическое расширение) монокристаллического кремния // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 443.
8. Исмаилов Ш.М., Расулов С.М. Теплоемкость и теплопроводность стеклообразного As_2Se в твердом и жидком состояниях // ТВТ. 1988. Т. 26. № 4. С. 716.
9. Якушкин М.М. Исследование теплоемкости вольфрама методом периодического импульсного нагрева // ТВТ. 1983. Т. 21. № 6. С. 1115.
10. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 159 с.
11. Ботвина Л.Р., Левин В.П., Тютин М.Р., Жаркова Н.А. Теплоемкость деформированных сталей // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 5. С. 612.
12. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1982. 240 с.