

强流脉冲电子束作用下单晶硅表层缺陷与结构变化

王雪涛¹, 关庆丰¹, 顾倩倩¹, 彭冬晋¹, 李 艳¹, 陈 波²

(1. 江苏大学 材料学院, 镇江 212013; 2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

摘 要: 为了研究超快变形诱发的非金属材料的微观结构状态, 利用强流脉冲电子束(HCPEB)技术对单晶硅进行了辐照处理, 并用透射电镜对电子束诱发的表层微观结构进行了分析. 实验结果表明, HCPEB 辐照后单晶 Si 表层形成了丰富的缺陷结构, 互相平行的螺位错和外禀层错是辐照后最为典型的缺陷结构; 同时 HCPEB 辐照还诱发了密度很高的包括位错圈和 SFT 在内空位簇缺陷, 幅值极大和应变速率极高的表面应力导致的{111}面整体位移可能是大量空位簇缺陷形成的根本原因. 此外, HCPEB 处理可在单晶 Si 表面形成纳米和非晶混合结构.

关 键 词: 强流脉冲电子束; 单晶硅; 结构缺陷; 空位簇

中图分类号: O77

文献标识码: A

Defects and Microstructures in the Surface Layer of Single-crystal Silicon Induced by High-current Pulsed Electron Beam

WANG Xue-Tao¹, GUAN Qing-Feng¹, GU Qian-Qian¹, PENG Dong-Jin¹, LI Yan¹, CHEN Bo²

(1. College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: In order to investigate the microstructures of nonmetallic material induced by high-speed deformation, the high-current pulsed electron beam (HCPEB) technique was used to irradiate the single-crystal silicon. The surface microstructures induced by electron beam were studied by transmission electron microscope (TEM). The experimental results showed that a large number of defect structures were formed by the HCPEB irradiation. Among them, the typical defect structures were the parallel screw dislocations and the extrinsic stacking faults. In the meantime, the HCPEB irradiation induced high density of vacancy cluster defects. The surface stress with very high value and strain rate led to the integral shift of (111) crystal plane, which might be the dominating reason of the formation of the massive vacancy cluster defects. In addition, the mixtures of nanocrystal and amorphous in the surface of single-crystal silicon can be formed by HCPEB technique.

Key words: high-current pulsed electron beam; single-crystal silicon; structure defects; vacancy clusters

由于材料加工技术方面的限制, 人们对某些极限条件下(如超快变形)材料的行为了解不多, 使得这些极限加工条件方面的研究成为当今科技发展的前沿领域. 因此, 开展极限条件下材料的结构特征

与性能研究, 对于更好地控制这些极限加工行为、预测材料在极限条件下的服役寿命、改变材料的物理与机械性能是至关重要的.

强流脉冲电子束辐照是一种极限加工技术, 它

收稿日期: 2010-03-22; 收到修改稿日期: 2010-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(50671042); 应用光学国家重点实验室开放基金; 江苏大学科技创新团队及高级人才基金(07JDG032)

National Nature Science Foundation of China (50671042); Opening Foundation of State Key Laboratory of Applied Optics; Jiangsu University Science Foundation (07JDG032)

作者简介: 王雪涛(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: hylhb-syu@163.com

通讯联系人: 关庆丰, 教授. E-mail: guanqf@ujs.edu.cn

能够在材料表面产生极为快速的加热和冷却,并诱发以声速传播的强度极高的应力波,造成材料表层强烈和极为快速的变形^[1-2],因而在其作用下材料使役行为是发展尖端科学技术中的重要材料科学问题.作为一种高能量密度沉积条件下的超快材料变形手段,强脉冲载能束流辐照可以导致材料力学性能的显著变化,得到包括空间技术、核技术、国家安全以及材料改性等众多领域的普遍关注.

晶体缺陷在材料的塑性与强度、扩散以及其它结构敏感性问题上扮演了重要的角色.一直以来对晶体缺陷的研究在金属物理学中占据了重要的地位^[3].认识和了解强脉冲电子束辐照下材料的微观变形特征及其演化规律,对于揭示材料的超快变形机制,提高极限条件下材料的使役寿命以及改善材料的力学性能均具有重要的意义.前期的研究结果表明,强流脉冲电子束装置是研究超快变形条件下材料结构缺陷特征及其演化规律的有力工具^[4-6].

关于超快变形方面的研究工作主要集中于金属材料,而对于非金属材料的研究比较少见.Si 是典型的非金属材料,并且作为现代电子工业最重要的基础半导体材料已有 50 多年.本工作采用强流脉冲电子束(HCPEB)对单晶硅进行辐照处理,对 HCPEB 作用下单晶硅的微观结构状态进行研究.

1 实验部分

采用取向为[111]的单晶硅片为实验材料,将其切割成 10mm×10mm 的试样,再将样品放在“Nadezhda-2”型强流脉冲电子束(HCPEB)装置中进行表面电子束辐照处理.实验设备的主要技术指标如表 1 所示.本实验具体工艺参数为:加速电压为 27.0 kV,靶源距离 80 mm,对应的能量密度约为 4J/cm²,脉冲次数为 5 次.

处理后的样品用超声波切割机将其切割成φ3mm 的圆片,将切割好的圆片先进行机械研磨,再用 980 型半自动精密凹坑研磨仪继续研磨至可离子减薄的程度,然后用离子减薄仪对其进行减薄.最后将减薄好的样品放在 JEM-2100 透射电子显微镜下观察.

2 结果与讨论

2.1 位错结构

辐照前单晶 Si 样品的 TEM 像呈现出单一的图像衬度,几乎观察不到任何形式的缺陷结构,HCPEB 轰击后样品内部的微观结构发生了巨大变化.图 1(a)为 HCPEB 处理后产生的位错结构的明场 TEM 像,位错线呈波纹状且彼此之间互相平行.根据 Hirsch 等的研究,位错线上的波纹结构说明位错线位于样品的表面附近^[7].此外每条位错线左上端都呈现出明显的圆形黑点衬度,从图 1(b)的暗场 TEM 像中可以清楚地看到,这些黑点状缺陷为典型的位错圈结构^[4],其尺寸大约为 100nm.电子束轰击样品表面时,材料表层的瞬间加热和急速冷却势必会导致材料表层产生极为快速的变形,从而在样品表层内部诱发位错和大量的空位缺陷^[4].由于样品为切变模量 $\mu > 0$ 的弹性介质,而在样品的外面为真空(切变模量趋于 0),在这种情况下,位错将被表面张力所吸引^[3],因而位错会在表面张力的作用下向表面移动.然而位错线的方向与样品的表面并不总是平行的,因此当位错线移动至表面时,其一端必然会先与表面相交;同时 HCPEB 轰击在样品表层诱发很大的温度梯度,这将使表层内部产生的空位缺陷沿着位错向温度较高的表面一侧迁移并聚集,结果在表面{111}晶面形成空位盘;当空位盘聚集到足够大时,就可能崩塌成 Frenkel 位错圈^[3],图 1 就是这种构型的 TEM 像.

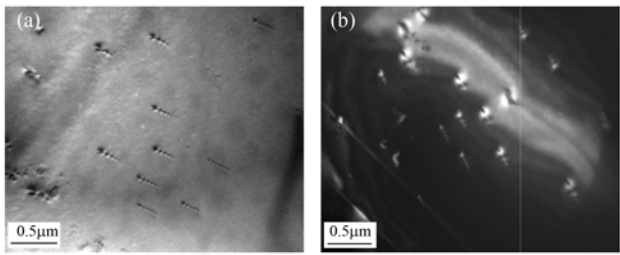


图 1 HCPEB 处理后产生的位错缺陷
Fig. 1 Dislocations in the surface layer of sample after HCPEB irradiation
(a) Bright filed TEM image; (b) Dark filed TEM image

表 1 强流脉冲电子束装置主要技术指标
Table 1 Working parameters of the HCPEB system

Beam energy/ keV	Density energy/(J • cm ²)	Polse duration/s	Pulse frequency/Hz	Beam currents/kA	Beam diameter/mm
10-40	1-6	3-6	0.1or 0.2	10	60

除了表面附近的位错外, 还可以看到与表面垂直的螺型位错形成的衬度, 即图 2(a)中白色圆圈所标示出的黑白点对. 通常情况下, 对于螺型位错, 由于所有位移都平行于柏氏矢量 $\vec{b}$, 因此对于所有引起衍射的衍射矢量 $\vec{g}$ 都有 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, 根据衍射成像理论, 此时位错像不可见^[8]. 但 Eshelby 指出, 在位错与上下表面交截时, 由于弹性弛豫, 平行于螺位错的点阵不再是平的, 而是稍微呈螺旋状扭曲. 这种变形将导致 $\vec{g}$ 产生微小的变化, 从而使 $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$, 使位错能够成像, 产生的像由黑白点组成, 两点的连线垂直于 $\vec{g}$ ^[9]. 依据螺位错的符号, 表面弛豫产生右手或左手的螺旋扭曲, 因此点对会是黑-白或白-黑的, 如图 2(b)中(1)~(4)所示的那样. 图 2(a)即为这种构型的螺位错像, 由于螺位错的螺旋方向不同, 而导致在图像中呈现出两种不同的衬度特征, 一种是白点在上, 一种是黑点在上. 此外, 由于图 2(a)是从[111]晶向螺位错顶端看下去的位错像, 因此这些黑白点对大体上呈正六方形排列.

3.2 堆垛层错

图 3 为 HCPEB 轰击后材料表层中接近[111]取向堆垛层错的 TEM 像, 堆垛层错由黑白相间的条纹构成, 其宽度约为 50nm, 长度可达几微米甚至几十微米. Si 属于金刚石结构(复杂面心立方), 原子密排面为(111), 密排方向为 $\langle 110 \rangle$, 如果在外加剪切应力的作用下(111)面堆垛次序发生变化, 即可形成堆垛层错, 因此堆垛层错是面心立方(fcc)结构中一种典型的面缺陷. 层错的形成需要位错的扩展, 因而比滑移要困难得多, 只有在外加应力值和应变速率都很高时才有可能形成层错. 在一定条件下 fcc 晶体中能量最低的全位错 $1/2\langle 110 \rangle$ 可以分解为两个

肖克莱不全位错: $\frac{1}{2}[101] = \frac{1}{6}[211] + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$ ^[3], 并且

这两个不全位错是相斥的, 当它们分开的时候, 两个不全位错之间就夹了一片层错, 直到层错的表面张力(层错能)和不全位错的斥力相平衡为止. 因此层错实际上是位错扩展的一种结果, 层错两侧即为扩展的 $1/6\langle 112 \rangle$ 型不全位错.

通过系统地倾斜样品, 结合选区电子衍射技术, 确定图 3 中堆垛层错的滑移面为(111), 滑移方向(柏氏矢量)为 $1/6[1\bar{1}2]$, 层错沿[220]方向延伸, 如图 3 所示. 根据 Hashimoto 等^[10]推测层错类型的方法, 由衍射矢量 $\vec{g}$ 和层错边缘条纹的明暗关系, 可以确定该层错为外禀层错. 另外在堆垛层错的两边也发现了许多位错圈结构(黑色箭头所示), 直径约为 10 nm. 与图 1 相比, 层错附近的位错圈周围没有发现位错滑移的痕迹, 其尺寸也小很多. 这说明层错周围应力场较大, 即使在没有位错的情况下, 层错应力场也可以驱使空位扩散、聚集, 形成位错圈.

在辐照样品中的某些区域还可以观察到彼此相交的层错, 如图 3(b)所示. 这些层错宽度普遍较大, 达到 0.5 μm 左右, 说明层错两侧不全位错之间的斥力很大. 此外, 层错周围的点缺陷簇的密度很高(图中椭圆区域), 应力条纹(等倾条纹)密度及弯曲程度也很大, 表明该区域具有较大的残余应力. 实际上在电子束轰击材料表面过程中, 较高的能量瞬间沉积在材料表层, 在电子束深度方向形成了很大的温度梯度, 这种情况下辐照样由于上下单元的束缚, 自由膨胀是不可能的, 因此在样品表层内必然产生和积聚了幅值极高的热应力(内应力)^[11], 在材料表层诱发复杂的变形结构.

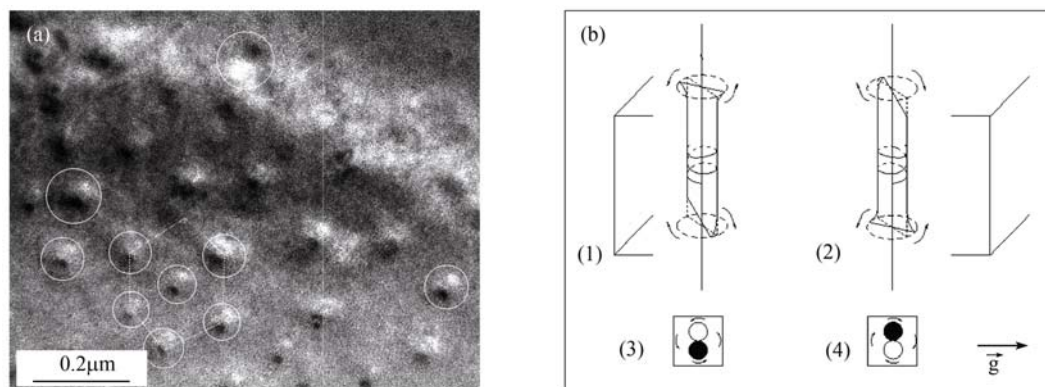


图 2 螺位错的表面弛豫效应

Fig. 2 Surface relaxation effect of screw dislocation

(a) TEM image of screw dislocation; (b) Imaging schematic diagram of screw dislocation, (1) and (2) show the spiral surface relaxation formed at intersections of screw dislocations and foil surface; (3) and (4) show the contrast of black-white spots on the diffracting planes

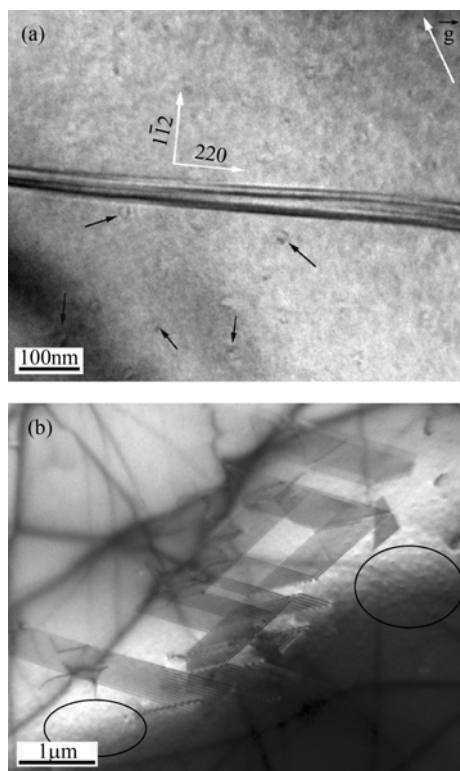


图 3 单晶 Si 中堆垛层错的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of stacking fault in the single-crystal silicon

(a) Stacking fault and dislocation loops (indicated by the black arrow);
(b) Stacking faults and point defect clusters (elliptic regions)

2.3 空位簇缺陷

图 4 为样品中某区域观察到的空位簇缺陷, 标记为 a 的区域为位错圈结构, 分析显示这些位错圈均为空位型位错圈^[12], 其形状大都为圆形, 尺寸大约在 20 nm 左右; 电子衍射分析显示圈面为(111)面, 但圈中没有层错的干涉条纹, 说明位错圈边缘的位错并未发生扩展, 为空位型 Frenkel 全位错圈. 此外还观察到了一些三角形缺陷, 如图 4 中的 b 区域所示, 以往的文献都将这种三角形的缺陷当作堆垛层错四面体(SFT)^[13]. 在图 4 中, 这些 SFT 缺陷的尺寸分布较大, 大的可达 50 nm, 小的则仅有几纳米.

SFT 是低层错能 fcc 晶体中一种典型的空位簇缺陷, Silcox 等利用透射电镜在淬火金样品中第一次观察到大量的三角形缺陷结构的出现, 并认为是 Frank 全位错从三个<110>型方向扩展使三个 Shockley 位错相交, 并在它们的滑移面的交线上合并为压杆位错而形成四面体层错的结果^[14]. 但产生空位簇缺陷的区域几乎没有位错出现, 也没有发现位错滑移的痕迹, 因此这一 SFT 形成机制似乎不能说明本实验条件下 SFT 的形成. Kiritani 提出的无位

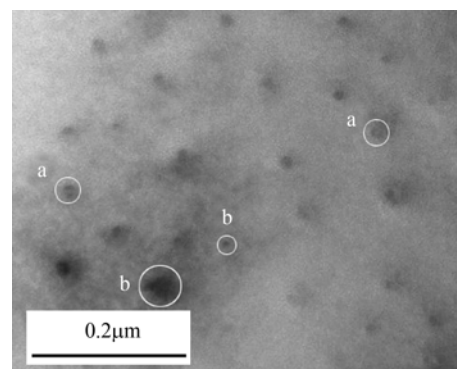


图 4 单晶硅在 HCPEB 处理后位错圈和 SFT 的 TEM 像. 其中 a 为位错圈, b 为 SFT

Fig. 4 TEM image of dislocation loops (indicated by a) and SFTs (indicated by b) in the single-crystal silicon after HCPEB irradiation

错塑性变形机制^[15-16]可以在很大程度上解决这一问题. HCPEB 瞬时的加热和冷却在辐照表面产生极高的温度梯度, 在材料表层诱发超高速的塑性变形, 此时材料表层中的内应力势必会增加到一个极高的水平. 在这种情况下, 所有的原子都处于一个不稳定的状态, 在克服邻近原子构成的势垒后向下一个稳定的位置运动. 但超高应变速率的变形过程中有可能来不及产生位错, 因此变形将来自于整个(111)密排面上原子同时发生位移. 在原子面发生位移时, 可能会有部分原子在原子面的位移过程中被丢下, 形成大量而弥散的数量相等的空位缺陷和填隙原子; 填隙原子导致了样品的塑性变形或者溢出表面, 而空位缺陷的凝聚则形成了位错圈和 SFT 等空位簇缺陷.

2.4 表面非晶化

图 5 为电子束处理过后单晶 Si 样品表面的高分辨 TEM 像. 从图 5 中可以看出处理后单晶 Si 表层的晶体结构发生变化, 出现了很多取向不同的微细晶粒, 使单晶结构的周期有序性遭到破坏. 微细晶粒粒径约为几纳米, 晶粒与晶粒之间区域为原子排列毫无规则的非晶结构. 由此可见脉冲辐照处理可以使单晶硅表面出现纳米和非晶的混合结构. 当电子束辐照单晶 Si 表面时, 由于脉冲时间极短, 电子束巨大的能量瞬时沉积在材料表面, 致使局部区域的表层熔化, 原子呈游离状态, 随后又急速冷却, 据相关文献可知 HCPEB 处理金属材料时的冷却速率可达到 10^6K/s ^[6,17], 据此推测, 当电子束处理单晶 Si 时, 势必也会造成极大的冷却速率. 在这样高的冷却速率下, 材料在熔化后重新结晶时的过冷度会很大. 一般情况下, 材料成核生长与过冷度之间的关系可以用图 6 中的曲线加以描述, 过冷度越大,

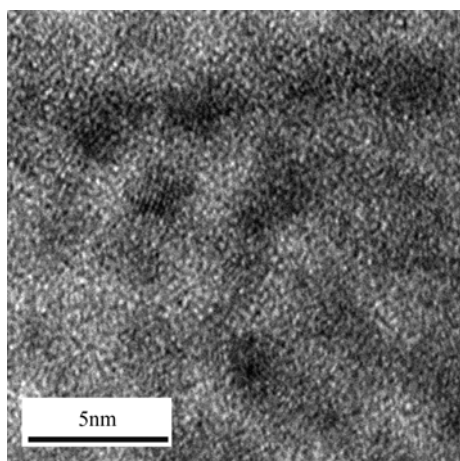


图 5 电子束处理后单晶硅的高分辨 TEM 像
Fig. 5 HRTEM image of the single-crystal silicon after HCPEB irradiation

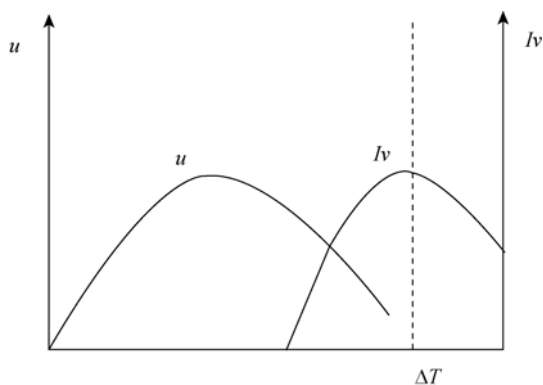


图 6 成核生长与过冷度关系示意图, 其中 I_v 为成核速率; u 为生长速率

Fig. 6 Schematics of growth rate (u) and nucleation rate (I_v) vs undercooling

成核速率就会越大. 因此当 HCPEB 处理单晶 Si 过后, 由于表层的过冷度极大, 大量的晶核会迅速形成, 而此时的生长速度却很小 (图 6 中虚线附近区域), 这将导致单晶 Si 表层形成的晶核来不及长大, 样品表层就会凝固成固态, 而来不及成核或生长的原子就以非晶态保留下来, 形成如图 5 所示的结构. 由此看来, HCPEB 为制备表面纳米与非晶材料提供了一种新的途径.

3 结论

HCPEB 辐照后单晶 Si 表层形成了丰富的缺陷结构, 互相平行的螺位错和外禀层错是辐照后最为典型缺陷结构; 此外, HCPEB 辐照能够诱发密度很高的包括位错圈和 SFT 在内空位簇缺陷, 幅值极大和应变速率极高的表面应力导致的(111)面整体位

移可能是大量空位簇缺陷形成的根本原因. 在结构方面, HCPEB 处理可在单晶 Si 表面形成纳米和非晶混合结构.

参考文献:

- [1] Le X Y, Yan S, Zhao W J, et al. Computer simulation of thermal-mechanical effects of high intensity pulsed ion beams on a metal surface. *Surface and Coating Technology*, 2000, **128-129**: 381-386.
- [2] Dong C, Wu A M, Hao S Z, et al. Surface treatment by high current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163-164**: 620-624.
- [3] 冯端. 金属物理学. 北京: 科学出版社, 2000: 274-343.
- [4] 关庆丰, 程笃庆, 邱冬华, 等(GUAN Qing-Feng, et al). 强流脉冲电子束辐照诱发多晶纯铝中的空位缺陷簇结构. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2009, **58(7)**: 4846-4852.
- [5] Guan Q F, Wang S Q, Cui X H, et al. Formation of stacking fault tetrahedra at twin lamellae in AISI 304 austenitic stainless steel by high current pulse electron beam irradiation. *ISIJ International*, 2007, **47(9)**: 1375-1377.
- [6] Guan Q F, Zou H, Zou G T, et al. Surface nanostructure and amorphous state of a low carbon steel induced by high-current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **196(1/2/3)**: 145-149.
- [7] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书(第 2A 卷). 北京: 科学出版社, 1998: 58-59.
- [8] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, 1996: 361-364.
- [9] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书(第 2A 卷). 北京: 科学出版社, 1998: 53-58.
- [10] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum Press, 1996: 385-389.
- [11] 关庆丰, 安春香, 秦颖, 等(GUAN Qing-Feng, et al). 强流脉冲电子束应力诱发的微观结构. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2005, **54**: 3927-2933.
- [12] 关庆丰, 陈波, 张庆瑜, 等(GUAN Qing-Feng, et al). 强流脉冲电子束辐照下单晶铝中的堆垛层错四面体. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2008, **57**: 392-397.
- [13] Kiritani M. Story of stacking fault tetrahedral. *Mater. Chem. Phys.*, 1997, **50(2)**: 133-138.
- [14] Wirth B D, Bulatov V, Diaz de la Rubia T. Atomistic simulation of stacking fault tetrahedral formation in Cu. *J. Nucl. Mater.*, 2000, **283-287**: 773-777.
- [15] Kiritani M, Satoh Y, Kizuka Y, et al. Anomalous production of vacancy clusters and the possibility of plastic deformation of crystalline metals without dislocations. *Philosophical Magazine Letter*, 1999, **79(10)**: 797-804.
- [16] Kiritani M. Dislocation-free plastic deformation under high stress. *Materials Science and Engineering A*, 2003, **350(1/2)**: 1-7.
- [17] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E, et al. Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16(4)**: 2480-2488.