

PACS: 81.10.Aj, 64.60.Qb, 66.30.Fq

В.А. Надточий, А.И. Уколов, Н.К. Нечволод

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В Ge ПРИ УСЛОВИИ ДИСЛОКАЦИОННО-ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Славянский государственный педагогический университет
ул. Генерала Батюка, 19, г. Славянск, Донецкая обл., 84116, Украина
E-mail: Ukolov_aleksei@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2012 года

Исследовано явление низкотемпературной диффузии в Ge вдоль выходящих на поверхность дислокационных полупетель при создании градиентов напряжения под действием деформации изгиба или сжатия. Показана возможность создания на поверхности низкоразмерных атомных структур, свойства которых изучены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: диффузия, дислокация, поверхность, наноструктура

1. Введение

Деформирование монокристаллов Ge и Si при температуре ниже $0.35T_{\text{melt}}$ (где T_{melt} – температура плавления) способствует проявлению диффузии вблизи поверхности, в результате чего в приповерхностном слое толщиной до $5 \mu\text{m}$ генерируются дислокационные петли, а глубже (до $100 \mu\text{m}$) образуются вакансионно-примесные кластеры [1,2], упрочняющие приповерхностный слой и уменьшающие подвижность дислокаций [2,3]. Зарождение дефектов структуры начинается на различного рода концентраторах (ступеньках на поверхности, вблизи выделений второй фазы, ростовых включений и краев образца), создающих градиенты напряжений. Наличие градиентов напряжения может стимулировать диффузионное перемещение точечных дефектов и при определенных условиях привести к их выходу на внешнюю поверхность кристалла [4].

В данной работе ставилась задача изучить явление диффузии вдоль выходящих на поверхность дислокационных полупетель при создании градиента напряжения и выяснить возможности ее практического использования. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования диффузии вдоль дислокаций и малоугловых границ свидетельствуют о наличии в них ускоренного переноса. Ускорение диффузии вдоль дислокации чаще

всего объясняют наличием вакансий, концентрация которых значительно выше, чем в объеме [5].

2. Модель диффузии вдоль дислокации

Рассмотрим дислокационную полупетлю (рис. 1), концы которой ориентированы под большим углом в местах выхода на поверхность под действием сил зеркального изображения и линейного натяжения. Если дислокация создана в кристалле германия деформированием при 300 К, то она закреплена точечными дефектами, практически не содержит примесной атмосферы [1,2,6,7], а ее поле напряжений $\sigma(r)$ простирается на расстояние $r \leq 0.5 \mu\text{m}$ [7]. Направление диффузионных потоков вакансий и междоузельных атомов в кристалле может определяться внешним механическим воздействием. В таком случае роль силы \bar{f} , выделяющей преимущественное направление диффузии точечных дефектов в твердом теле, играет величина, пропорциональная градиенту напряжения $\nabla\sigma$. Действующая на вакансию сила направлена к градиенту напряжения, т.е. в сторону более сжатой части кристалла, а сила, действующая на междоузельный атом, имеет обратное направление [4]. При изгибе кристалла появляется возможность диффузионного перемещения междоузельных атомов вдоль дислокации на поверхность, испытывающую растяжение; в обратном направлении будет происходить перемещение вакансий. Неоднородное распределение и повышение концентрации напряжений при сжатии часто наблюдается у ребер образца.

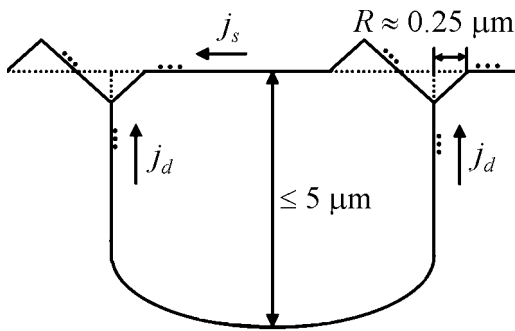


Рис. 1. Стабилизированная дислокационная полупетля у поверхности

Поскольку междоузельный атом является переносчиком атомного объема ($+a^3$), а вакансия – переносчиком объема ($-a^3$), плотность суммарного «потока объема вещества» имеет вид [4]:

$$j = c_v \bar{U}_v + c_i \bar{U}_i \sim \frac{a^3}{kT} (c_v D_v + c_i D_i) \nabla \sigma, \quad (1)$$

где c_v и c_i – равновесные концентрации соответственно вакансий и междоузельных атомов в кристалле; \bar{U}_v и \bar{U}_i – их средние дрейфовые скорости; D_v и D_i – соответствующие коэффициенты диффузии. Если положить $c_v D_v + c_i D_i = cD$, то плотность диффузионного «потока объема вещества» будет определяться по порядку величины формулой [4]:

$$j \sim cD \left(\frac{a^3 \sigma}{kT} \right). \quad (2)$$

Здесь

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

где Q – энергия активации диффузии. Для кристаллов с очень малым содержанием примеси величина D имеет смысл коэффициента самодиффузии. При внешнем механическом воздействии на кристалл могут создаваться градиенты напряжений и соответственно потоки объема вещества как вдоль дислокации на поверхность j_d , так и вдоль поверхности j_s (рис. 1).

Рассмотрим вначале возможность использования формул (1) и (2) для оценки j_d вдоль участков дислокации, ориентированных под большим углом к поверхности. Для этого потребуется дополнительно принять во внимание ряд особенностей структурного состояния приповерхностного слоя [6], наличие градиента напряжения в месте выхода упругого поля дислокации на поверхность [2], отличительную особенность структуры ядра в дислокационных областях кристаллов с рыхлой упаковкой типа Ge и Si [8]. Количественные исследования диффузии вдоль дислокаций в германии и кремнии показали [9], что, как и в случае обычной объемной диффузии (3), коэффициент диффузии вдоль дислокации экспоненциально зависит от температуры:

$$D_d = D_{0d} \exp(-Q_d/kT). \quad (4)$$

Однако предэкспоненциальный множитель D_{0d} в этом случае на три порядка больше, чем для объемной диффузии, а энергия активации $Q_d \approx 0.8Q$ (где Q – энергия активации в объеме); при $T > 650^\circ\text{C}$ D_d превышает D на четыре-пять порядков. Поэтому в [9] отмечается, что в литературе отсутствуют надежные количественные данные о канальной диффузии, которые можно было бы использовать для конкретных расчетов. Вместе с тем можно предположить, что при наличии градиента напряжений диффузионный поток j_d способен значительно превышать j_v в объеме вследствие нарушений кристаллической структуры вблизи дислокации [5], а также более высокой равновесной концентрации точечных дефектов и коэффициента диффузии в приповерхностном слое [6]. Если кристалл подвергать статическому нагружению и одновременно обрабатывать ультразвуком (УЗ), то коэффициенты диффузии в его приповерхностном слое можно увеличить дополнительно на 1–2 порядка [6]. Например, в приповерхностном слое монокристалла Ge при деформации сжатием $D_s = 10^{-4} \exp(-0.2/kT)$ и при $T = 300$ К составляет $4.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Поэтому можно ожидать, что в деформируемом кристалле будет существовать диффузионный перенос вещества суммарным потоком $j = j_d + j_s$ при наличии градиента напряжений вдоль дислокации и вдоль поверхности.

3. Методика эксперимента

Использовали монокристаллы германия p -типа проводимости марки ГДГ-40 в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $2 \times 4 \times 20$ mm с кристаллографическими плоскостями (111), (112) и (110). Перед испытанием

кристаллы подвергали механической и химико-динамической полировке с целью удаления дефектного слоя и получения высокой чистоты обработки не хуже $\nabla 14a$. Деформирование осуществляли трехпорным изгибом при максимальном напряжении $\sigma_m = 80$ МПа посередине образца, где $\sigma_m = 1.5Pl/bh^2$ (P – давление, l , b и h – соответственно длина, ширина и толщина образца). Одновременно образец подвергали УЗ-облучению с частотой 22.5 kHz при плотности мощности 5 W/cm^2 . Во второй серии образцов использовали n -Ge ГЭ-45г3 с такой же формой, чистотой обработки, типами плоскостей, но с размерами $3 \times 4 \times 10 \text{ mm}$. Образцы испытывали одноосным сжатием вдоль направления $[110]$ при напряжении $\sigma_m = 80$ МПа в течение 24 h с одновременным УЗ-облучением в том же режиме. Тонкую структуру на поверхности деформированных образцов германия исследовали на зондовом микроскопе Nano Scope IIIa Demension 300TM (Veeco Inc.).

4. Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения диффузионных потоков j_d и j_s вещества можно получить разные по форме структуры на поверхности.

1. Обеспечивали условие $j_d \gg j_s$ при комнатной температуре для дислокаций в приповерхностном слое на стороне растяжения образца вблизи бокового ребра. В месте выхода дислокации на поверхность образовалась лунка (рис. 2,а) за счет выхода атомов на поверхность (112) и одновременно вдоль поверхности по направлению $[111]$ спада напряжения (указано стрелкой) от бокового ребра. В результате в перенапряженной области на поверхности рядом с лункой произошел самоорганизованный рост островка пирамидальной формы (рис. 2,а). Контур дислокационной ямки на поверхности и островок в основании на данной плоскости (112) имеют гексагональную форму. В результате сканирования зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) через дно лунки и вершину островка установлено равенство площадей между прямой среднего уровня поверхности и линиями границ ямки и островка (рис. 2,б). Равенство объемов дислокационной ямки и пирамидального островка свидетельствует о том, что самоорганизованный рост последнего происходил в результате его достройки в основном атомами кристалла, находившимися в объеме дислокационной ямки. Поэтому роль составляющей диффузионного потока j_s в этом процессе была незначительной, а действие горизонтальной составляющей силы проявилось в создании перенапряженной области рядом с ямкой, служившей концентратором напряжения. Такое перенапряжение может расти до некоторого предела по мере углубления ямки.

Распределение напряжений вблизи углубления круговой формы в макрообразце является сложной задачей теории пластичности. Для настоящей задачи может быть принята упрощенная модель, если рассматривать лишь тонкий слой образца с отверстием, а влияние упругого поля дислокации при достаточной глубине ямки не учитывать. Существует решение подобной задачи для тонкой пластины с круговым вырезом по краям, которая растягивается

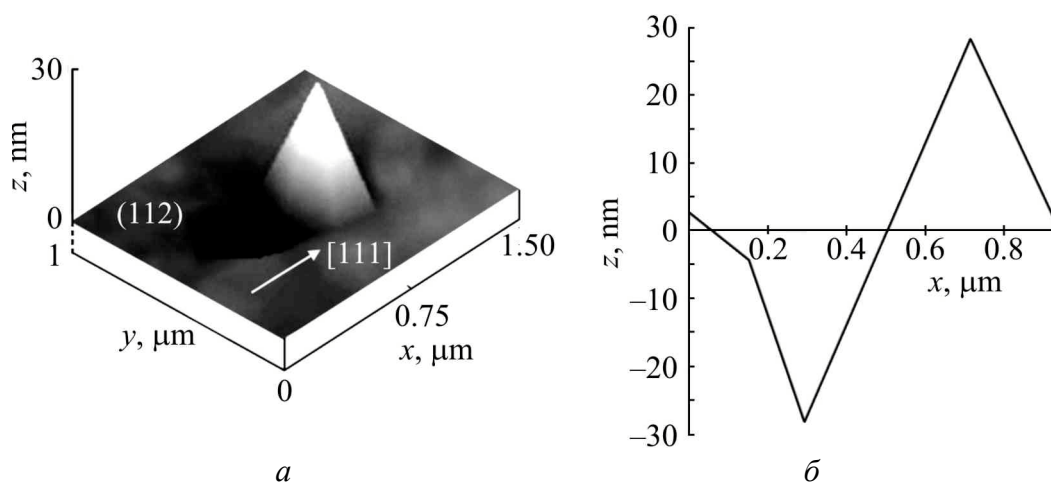


Рис. 2. Структура на поверхности Ge после деформирования изгибом при $\sigma_m = 80$ МПа в течение 24 h (а) и профилограмма при сканировании зонда АСМ через дно лунки и вершину островка (б)

(или сжимается) внешней силой F [10]. Ее аналитическое решение показывает, что при условии текучести Мизеса вблизи круговой части выреза деформируемой пластины поле напряжений распространяется от границы выреза на расстояние, равное приблизительно диаметру выреза. Выводы этой теории хорошо согласуются с результатами эксперимента, представленными на рис. 2.

Таким образом, можно полагать, что рост островка происходил на деформируемой поверхности кристалла, поэтому движущей силой его образования было различие в постоянных решетки перенапряженной части поверхности вблизи ямки и наращиваемого островка [11]. По нашим оценкам, параметр рассогласования (различие в постоянных решетки в системе островок–подложка) с учетом концентрации напряжений вблизи ребра и ямки составлял $\Delta a > 2\%$, его было достаточно для формирования трехмерных островков нанометровых размеров – квантовых точек [11,12]. Известно [13], что использование изгиба для испытаний на механическую прочность при комнатной температуре удобно тем, что позволяет достигать весьма значительных упругих деформаций полупроводниковых кристаллов, в частности для кремния и германия – порядка 2% и более. Типичными представителями полупроводниковых структур с рассогласованием $\Delta a > 2\%$, используемых в электронике и оптике, являются гетеросистемы типа Ge/Si(100) ($\Delta a \approx 4\%$) [11,14], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ ($\Delta a \approx 3.5\%$) [15], которые выращиваются в режиме Странского–Крастанова [14]. Если параметр рассогласования достаточно велик, то релаксация упругих напряжений через образование трехмерных островков происходит раньше, чем образование дислокаций несоответствия [11].

Измерение остаточных напряжений после снятия нагрузки нами было проведено на гребнях, сформированных из совокупности трехмерных на-

ноостровков на стадии созревания при $T = 300$ К [16]. Использовали методику рамановского комбинационного рассеяния света (КРС) [17,18]. Спектры микро-КРС были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 с конфокальным микроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX41. Возбуждение спектров КРС осуществляли Ar-Kr-лазером (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm). При измерениях КРС лазерный луч фокусировали на образце в пятно < 1 μm . Латеральное картографирование фоновых спектров КРС структуры обеспечивали перемещением пьезоэлектрически управляемого столика с шагом ~ 0.1 μm поперек гребня. Точность определения частоты фоновой линии составляла 0.15 cm^{-1} . В наблюдаемых нами спектрах КРС не было обнаружено существенного сдвига максимума интенсивности полосы по частоте, что свидетельствует об отсутствии остаточных напряжений в выраженной структуре.

2. Во втором эксперименте образец испытывали в условиях изгиба при разных температурах. На первом этапе получали структуру типа лунка-островков (рис. 2,а) при комнатной температуре, а затем продолжали деформировать при повышенной $T = 490$ К. Деформирование образца с одновременным УЗ-облучением способствовало появлению шероховатости поверхности [12], возрастанию коэффициента диффузии D_s и выполнению условия $j_s > j_d$. Этот процесс вызывал зарастание ямки вблизи островка (рис. 3).

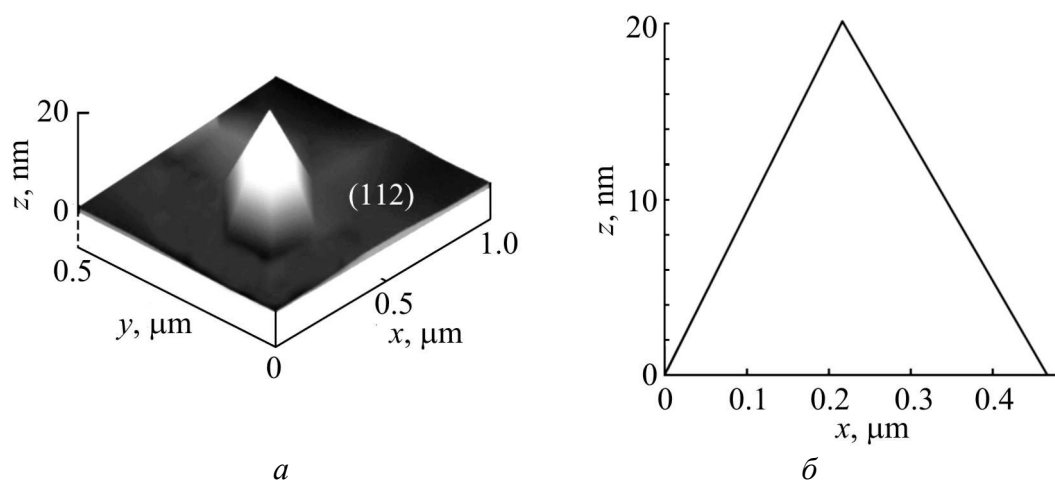


Рис. 3. Островок на поверхности Ge, образовавшийся после деформирования изгибом при $\sigma_m = 80$ МПа и комнатной температуре в течение 10 h и затем при $T = 490$ К в течение 3 h при том же напряжении (а); профилограмма островка (б)

3. На образцах Ge, деформированных одноосным сжатием при более высокой температуре ($T = 570$ К), происходило дальнейшее увеличение шероховатости поверхности, потоков j_s и j_d , что приводило к срыву нуклеации островка вблизи лунки. Диффундирующие вдоль дислокации атомы после выхода на поверхность без закрепления под действием градиента напряже-

ния сразу уносились на значительные расстояния. На рис. 4,*а* видны только ямки в местах выхода полупетли, и отсутствует островок. Форма ямок искажена вследствие интенсивной поверхностной диффузии, что проявляется и на профилограмме рис. 4,*б*.

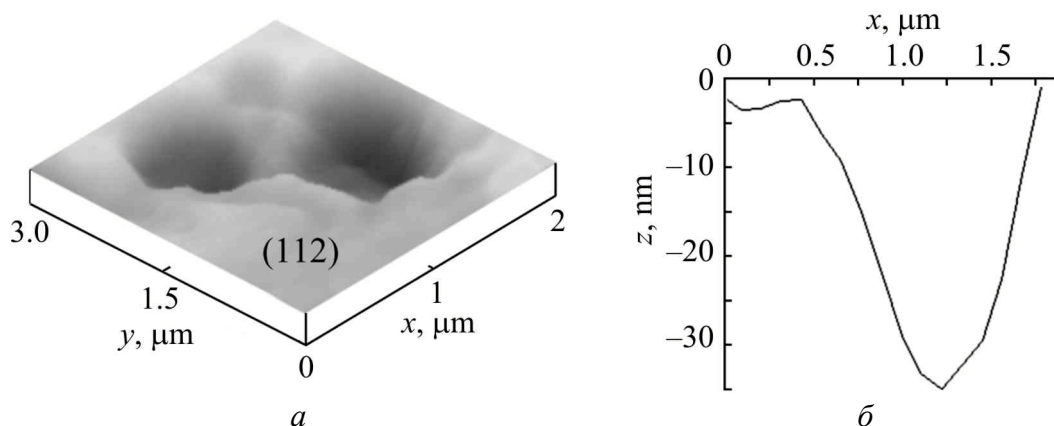


Рис. 4. Лунки в местах выхода дислокационной полупетли, образовавшиеся на боковой поверхности образца Ge у торца после одноосного сжатия (*а*) и профилограмма лунки (*б*)

Среди ряда требований, предъявляемых к массивам полупроводниковых квантовых точек для приборного применения, существенным является уменьшение их дисперсии – разброса размеров вокруг среднего радиуса. Массивы островков, в которых зарождение и рост лимитируются дислокационной диффузией, могут иметь более узкое распределение по размерам, что наблюдалось в эксперименте [19,20] и обсуждалось в [21]. На рис. 5 приведен массив наностроек, полученный нами на основе использования дислокационного массопереноса при наличии градиента механического напряжения. Подобного вида структуры можно получать в температурном интервале 300–500 К при сохранении неизменной морфологии.

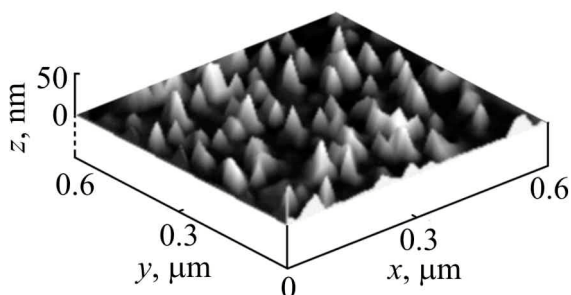


Рис. 5. Массив наностроек, образовавшихся на стороне растяжения образца Ge при изгибе с одновременным УЗ-облучением при 490 К (один из островков этого массива показан на рис. 3,*а*)

5. Выводы

1. Показано, что деформирование монокристаллов Ge с одновременным УЗ-облучением при температурах ниже $0.35T_{\text{melt}}$ приводит к зарождению дислокационных петель, вдоль которых при наличии градиента напряжений происходит ускоренный перенос атомов на поверхность. Этот диффузион-

ный массоперенос сопровождается образованием лунки в месте выхода дислокации и ростом на перенапряженной поверхности пирамидального островка из атомов перенесенного материала. Движущей силой такого самоорганизованного роста является упругое напряжение, возникающее при рассогласовании параметров решетки на перенапряженной поверхности вблизи ямки и в основании островка.

2. Использование рамановского комбинационного рассеяния света позволило установить, что после снятия внешнего давления, деформирующего кристалл, остаточные напряжения в наноструктурах не обнаруживаются.

3. Предложенная методика дислокационно-поверхностной диффузии может быть использована в технологиях создания низкоразмерных полупроводниковых структур, в которых проявляются квантовые эффекты.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института полупроводников им. В.Е. Лашкарева докт. физ.-мат. наук В.В. Стрельчуку и канд. физ.-мат. наук О.С. Литвин за помощь в снятии спектров КРС и в проведении структурных исследований методом АСМ.

1. *V. Nadochy, I. Zhikharev, M. Golodenko, M. Nechvolod*, Sol. Stat. Phenomena **94**, 253 (2003).
2. *В.О. Надточий*, Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат наук, ХНУ, Харків (2006).
3. *И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.В. Надточий*, ФТП **34**, 257 (2000).
4. *А.М. Косевич*, УФН **114**, 509 (1974).
5. *Р. Баллуфи*, в сб.: Термически активные процессы в кристаллах, Мир, Москва (1973).
6. *В.П. Алехин*, Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов, Наука, Москва (1983).
7. *В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко*, Вісник Харківського національного ун-ту, серія «Фізика» **600**, 101 (2003).
8. *Э.В. Доброхотов*, ФТТ **47**, 2166 (2005).
9. *Р. Petroff*, Inst. Phys. Conf. **23**, 73 (1975).
10. *Г.С. Писаренко, Н.С. Можаровский*, Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести, Наукова думка, Киев (1975).
11. *О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер*, ФТП **34**, 1281 (2000).
12. *В.Г. Дубровский*, ФТП **40**, 1153 (2006).
13. *Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов*, Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур, Радио и связь, Москва (1982).
14. *С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess*, ФТП **36**, 1177 (2002).
15. *В.М. Устинов*, ФТП **38**, 963 (2004).
16. *А.И. Уколов, В.А. Надточий*, Материалы X Международной конференции «Физические явления в твердых телах», ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (2011), с. 103.
17. *П. Ю, М. Кардона*, Основы физики полупроводников, Физматлит, Москва (2002).

18. *V.V. Стрельчук, В.П. Кладько, Е.А. Авраменко, А.Ф. Коломыс, Н.В. Сафрюк, Р.В. Конакова, Б.С. Явич, М.Я. Валах, В.Ф. Мачулин, А.Е. Беляев*, ФТП **44**, 1236 (2010).
19. *D.E. Jesson, G. Chen, K.M. Chen, S.J. Pennycook*, Phys. Rev. Lett. **80**, 5156 (1998).
20. *F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp*, Phys. Rev. Lett. **80**, 984 (1998).
21. *Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема*, ФТП **35**, 1440 (2001).

В.О. Надточій, О.І. Уколов, М.К. Нечволод

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР В Ge ЗА УМОВИ ДИСЛОКАЦІЙНО-ПОВЕРХНЕВОЇ ДИФУЗІЇ

Досліджено явище низькотемпературної дифузії в Ge уздовж спрямованих на поверхню дислокаційних напівпетель при створенні градієнтів під дією деформації згинання або стискання. Показано можливість утворення на поверхні низькорозмірних атомних структур, властивості яких вивчено за методами атомно-силової мікроскопії та раманівської спектроскопії комбінаційного розсіювання світла.

Ключові слова: дифузія, дислокація, поверхня, наноструктура

V.A. Nadtochy, A.I. Ukolov, N.K. Nechvolod

NANOSTRUCTURE FORMATION IN Ge UNDER DISLOCATION-SURFACE DIFFUSION

The phenomenon of low-temperature diffusion in Ge along dislocation semi-loops emerging on the surface at creation of stress gradients under the deformation of bend or compression was investigated. Possibility of creation of low-dimensional atomic structure on the surface is shown. Their properties are studied by atomic force microscopy and Raman spectroscopy technique.

Keywords: diffusion, dislocation, surface, nanostructure

Fig. 1. Stabilized dislocation semi-loop at the surface

Fig. 2. Structure on the Ge surface after bending deformation at $\sigma_m = 80$ MPa during 24 h (a) and profile record of scanning by the probe of AFM through the bottom of the pit and the top of the island (b)

Fig. 3. Island on the Ge surface formed after bending deformation at $\sigma_m = 80$ MPa and room temperature during 10 h and then at $T = 490$ K during 3 h at the same stress (a); profile record of the island (b)

Fig. 4. Pits in the places of output of dislocation semi-loop formed on the side of the Ge sample at the butt after uniaxial compression (a) and profile record of the pit (b)

Fig. 5. Array of nanoislands formed on the side of tension of the Ge sample at bending with simultaneous US irradiation at 490 K (one island from the array is presented in Fig. 3,a)