

УДК 620.178.1

О. Г. Лысенко, С. Н. Дуб*, В. И. Грушко,

Е. И. Мицкевич (г. Киев)

Г. Н. Толмачева (г. Харьков)

*lz@ism.kiev.ua

Исследование фазовых переходов в кремнии методами сканирующей туннельной спектроскопии и наноиндентирования

Представлены результаты экспериментов по наноцарапанию и наноиндентированию поверхности кремния с использованием сканирующего туннельного микроскопа, оснащенного полупроводниковым алмазным зондом. Обсуждены физические явления в кремнии, возникающие при различных уровнях контактного давления.

***Ключевые слова:** кремний, сканирующая туннельная микроскопия, наноцарапание, наноиндентирование.*

ВВЕДЕНИЕ

Кремний является уникальным материалом, при испытаниях которого на твердость в области контакта происходят фазовые превращения как при нагружении индентора, так и при снятии нагрузки. Впервые этот эффект был обнаружен И. В. Гридневой, Ю. В. Мильманом и В. И. Трефиловым при измерениях электрического сопротивления кремния во время испытаний на микротвердость [1]. Было показано, что сопротивление кремния в отпечатке падает на несколько порядков при приложении нагрузки к индентору и возвращается к исходному значению после разгрузки и сделан вывод, что под нагрузкой в области отпечатка образуется металлическая фаза высокого давления Si-II. Разработка метода наноиндентирования позволила исследовать это явление более детально. Кремний сильно уплотняется при образовании фаз высокого давления и разуплотняется при снижении нагрузки в результате обратного фазового превращения. Изменения объема кремния в отпечатке при прямых и обратных фазовых превращения наблюдаются на диаграмме нагружения/разгрузки индентора как резкое изменение глубины отпечатка [2–4]. *In situ* измерения электросопротивления [5] и *ex situ* исследования отпечатков в кремнии после разгрузки индентора методами просвечивающей электронной микроскопии [6, 7] и комбинационного рассеяния света [8, 9] показали, что при уменьшении давления при разгрузке индентора в отпечатке происходят обратные фазовые превращения. При глубинах отпечатка меньше 100 нм и/или быстром снижении нагрузки фаза высокого давления кремния Si-II превращается в аморфный кремний a-Si, а при глубинах больше 200 нм и/или медленном снижении давления – в смесь метастабильных кристаллических фаз кремния Si-III и Si-XII [9]. Однако закономерности образования фазы высокого давления Si-II и зарождения пластического течения при воздействии индентором на поверхность кремния остаются неисследованными.

© О. Г. ЛЫСЕНКО, С. Н. ДУБ, В. И. ГРУШКО, Е. И. МИЦКЕВИЧ, Г. Н. ТОЛМАЧЕВА, 2013

Целью данной работы было исследование зарождения фазы высокого давления Si-II при внедрении индентора Берковича в поверхность монокристалла кремния. Для этого с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), оснащенного зондом из полупроводникового алмаза в форме индентора Берковича, проведено наноцарапание поверхности монокристалла кремния при нагрузках 0,5 и 5 мН и впервые измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) локальных участков на исходной поверхности кремния и в царапинах. Для интерпретации полученных данных проведено наноиндентирование монокристалла кремния с применением приставки CSM для непрерывной регистрации жесткости контакта в процессе нагружения индентора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования фазовых превращений в кремнии проводили при комнатной температуре с применением сканирующего туннельного микроскопа, оснащенного зондом из монокристалла синтетического полупроводникового алмаза [10]. Кроме обычного управляющего пьезоэлемента, прибор оснащен электромагнитным устройством нагружения алмазного зонда, что позволяет наносить отпечатки или царапины на поверхности образца. Таким образом, один и тот же зонд применяли как для нанесения отпечатков и царапин на поверхности образца кремния, так и для сканирования поверхности для получения СТМ-изображений наноцарапин (рис. 1). В отличие от гибкой консоли обычного атомно-силового микроскопа, управляющий пьезоэлемент позволяет избежать при нагружении зонда его отклонения от своей оси при царапании и наноиндентировании. Горизонтальное и вертикальное разрешение СТМ равны $\sim 0,1$ нм, в то время как размер области сканирования равен 4×4 мкм. Радиус затупления в вершине алмазного зонда равен ~ 100 нм. Прибор также позволяет выполнять измерение ВАХ туннельного зазора при фиксированном расстоянии между поверхностью и острием зонда (туннельная спектроскопия), что дает возможность оценить локальную проводимость поверхности образцов металлов и полупроводников [11].

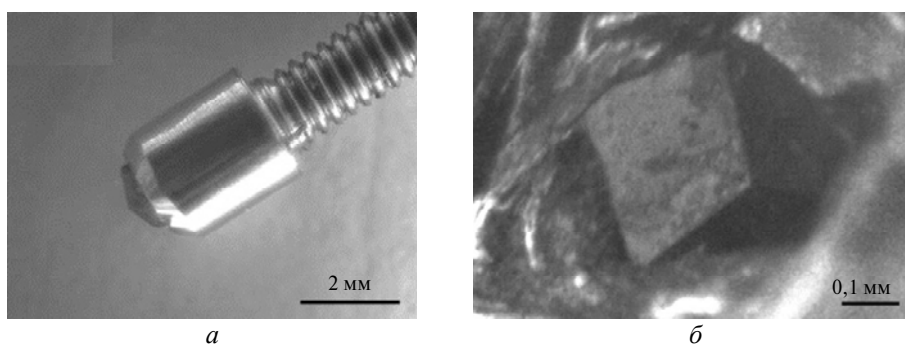


Рис. 1. Зонд с наконечником из полупроводникового алмаза: общий вид (а), изображение вершины зонда, заточенной в форме индентора Берковича (б).

Каждый эксперимент проводили в четыре этапа. На начальном этапе строили СТМ-топограммы поверхности образца. Начальный этап эксперимента заканчивался выбором участка поверхности, на котором затем выполняли царапание (второй этап), на третьем этапе сканировали участок поверхности с нанесенными иглой царапинами. На последнем, четвертом этапе экс-

перимента выполняется измерение ВАХ туннельного зазора между алмазным зондом и примыкающим к нему участком поверхности.

Наноиндентирование проводили на приборе Nano Indenter G200 фирмы “Agilent Technologies”, США с использованием приставки CSM, позволяющей контролировать зависимость твердости и модуля упругости от глубины отпечатка на участке роста нагрузки на индентор [12]. Применяли индентор Берковича с радиусом затупления ~ 230 нм. Нагрузку на индентор увеличивали до тех пор, пока не была достигнута глубина 200 нм (это соответствовало нагрузке ~ 10 мН), и таким образом, чтобы скорость деформации в отпечатке $\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ (h – перемещение вершины индентора) была постоянной и равной $0,05 \text{ с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены СТМ-изображения царапин на поверхности кремния, полученные с помощью индентора Берковича при нагрузках 0,5 и 5 мН. При нагрузке 0,5 мН были получены царапины шириной 100–120 нм и глубиной ~ 20 нм, (см. рис. 2, *а*), а при нагрузке 5 мН – царапины глубиной ~ 100 нм (см. рис. 2, *б*). Туннельная спектроскопия показала, что ВАХ кремния в центре царапин зависит от приложенной при царапании нагрузки ВАХ материала в царапине, нанесенной при нагрузке 0,5 мН, совпадает с ВАХ исходного кремния (рис. 3, *а*). Повышение нагрузки при царапании поверхности кремния до 5 мН приводит к изменению ВАХ. Из рис. 3, *б* видно, что для царапины глубиной 100 нм ток значительно быстрее растет с приложением напряжения, чем для исходной поверхности и для царапины глубиной 20 нм. Это указывает, что проводимость материала в царапине глубиной 100 нм заметно выше, чем исходной поверхности образца. ВАХ для кремния в царапине глубиной 100 нм идентична наблюдаемой ранее для поверхности образца золота [13]. Таким образом, нанозащарапание при нагрузке 5 мН позволяет локально изменять электрические свойства поверхности монокристалла кремния.

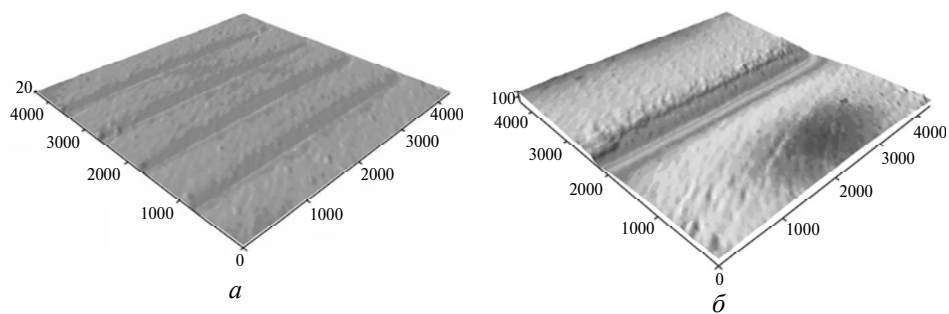


Рис. 2. СТМ-изображения царапин на поверхности кремния, нанесенных алмазным зондом в форме трехгранной пирамиды Берковича при нагрузках 0,5 (*а*) и 5 (*б*) мН.

Типичная кривая зависимости перемещения вершины индентора от нагрузки для монокристалла кремния, полученная при наноиндентировании, приведена на рис. 4. Перемещение вершины индентора монотонно увеличивается с ростом нагрузки на индентор. На рис. 4 также приведена зависимость среднего контактного давления (СКД) от перемещения. Вначале СКД растет прямо пропорционально перемещению (участок *Л*), затем продолжает расти с увеличением глубины отпечатка, но уже не так быстро, как вначале

(участок *II*). После точки *B* ($h = 57$ нм) СКД уже практически не изменяется (участок *III*). Подобную зависимость СКД от перемещения при внедрении сферического индентора в предварительно пластически деформированный стальной образец наблюдал ранее Д. Тэйбор [14], который объяснил наблюдаемый ход зависимости СКД от перемещения изменением режимов деформации в контакте. Согласно Д. Тэйбору, на участке *I* имеет место только упругая деформация в контакте (см. рис. 4, кривая 2). В точке *A* сдвиговые напряжения под отпечатком достигают предела текучести и происходит образование зоны стесненной пластической деформации под отпечатком, со всех сторон окруженной упруго деформированным материалом (см. рис. 4, кривая 2, участок *II*). При дальнейшем росте нагрузки на участке происходит увеличение размера зоны стесненной пластической деформации и в точке *B* она выходит на поверхность образца. В этот момент начинается развитое пластическое течение в контакте (см. рис. 4, кривая 2, участок *III*). При разгрузке индентора после точки *A* на поверхности образца уже образуется пластический отпечаток.

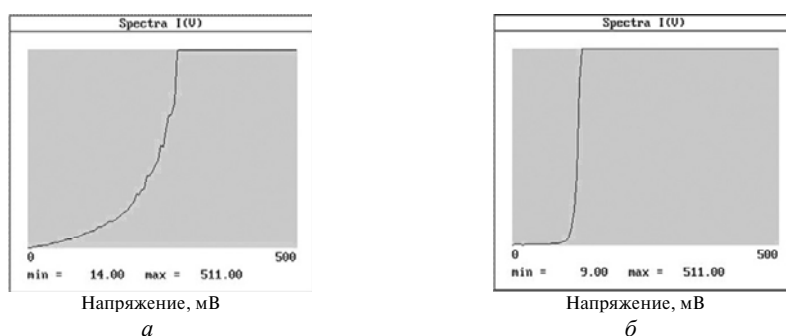


Рис. 3. Типичные ВАХ туннельного зазора между проводящей алмазной иглой и поверхностью кремния: исходная поверхность (*a*), центральная часть царапины, полученной при нагрузке 5 мН (*б*); $I_{\max} = 10$ нА.

При анализе полученной диаграммы внедрения индентора для монокристалла кремния обращает на себя внимание отсутствие резкого упруго-пластического перехода (*pop-in*) на кривой нагружения (см. рис. 4, кривая 1). Известно, что для монокристаллов с низкой плотностью структурных дефектов характерен резкий упруго-пластический переход, вызванный зарождением дислокаций в ранее свободной от дислокаций области под отпечатком [15–20]. Например, на рис. 5 приведены результаты наноиндентирования для монокристалла фтористого лития. Видно, что при нагрузке ~ 2 мН глубина реза (за доли секунды) увеличивается на 130 нм, при этом СКД уменьшается с 11 до 2 ГПа. Вероятно, плавный упруго-пластический переход на кривой внедрения индентора для кремния связан с тем, что механизм пластической деформации является вызванный высоким давлением в отпечатке фазовый переход. Исходный кремний Si-I с кристаллической решеткой алмаза при давлении 11,56 ГПа превращается в металлическую фазу высокого давления Si-II с решеткой β -олова. Другая особенность диаграммы внедрения для кремния – изменение угла наклона кривой разгрузки индентора при снижении давления в отпечатке ниже 4 ГПа (см. рис. 4). Известно, что это вызвано началом фазового превращения Si-II в аморфный кремний a-Si при снижении давления ниже 4 ГПа [9]. Завершается этот фазовый переход только после полной разгрузки индентора.

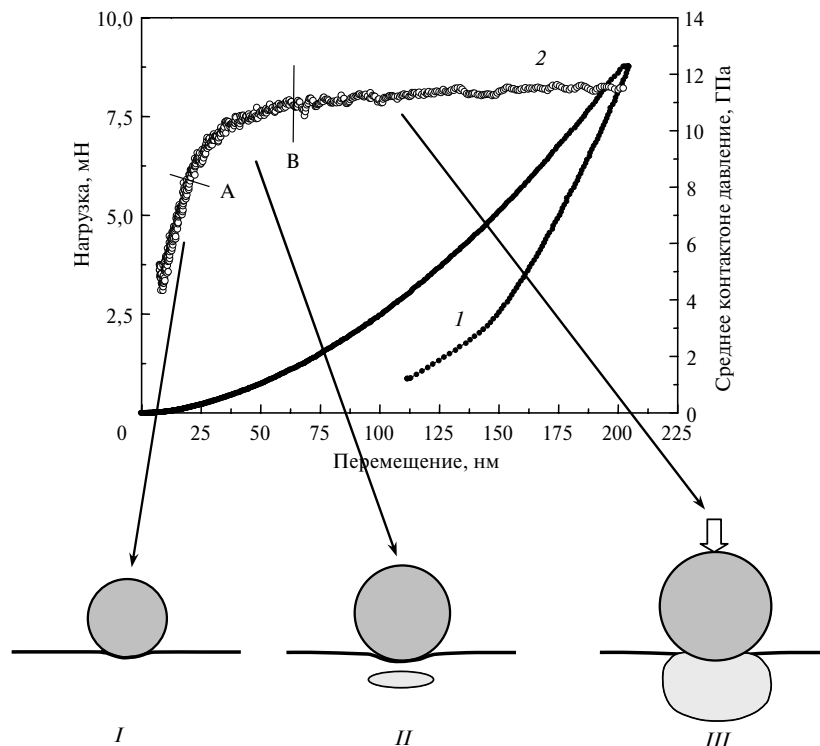


Рис. 4. Диаграмма внедрения индентора Берковича (1) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (2) для монокристалла кремния: I – упругая деформация; II – стесненная пластическая деформация; III – развитая пластическая деформация; в точке A произошло зарождение пластического течения в контакте.

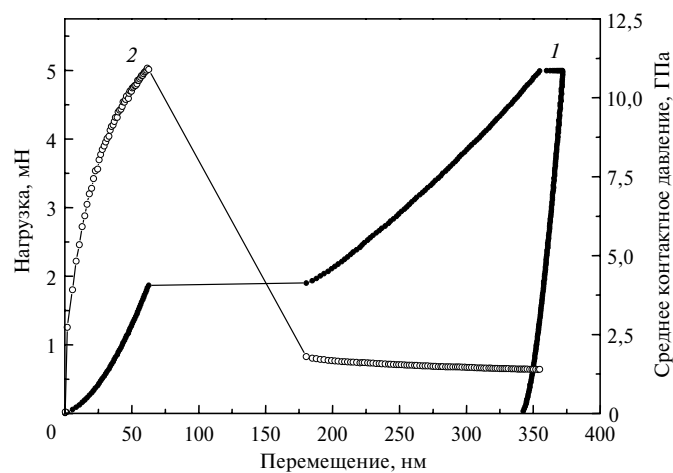


Рис. 5. Переход от упругой к упругопластической деформации в совершенном кристалле фтористого лития при наноиндентировании: нагрузка на индентор (1), СКД (2).

Авторы использовали полученные данные по зависимости СКД от перемещения вершины индентора для объяснения природы изменения проводимости материала в царапине на поверхности монокристалла кремния при увеличении глубины царапины с 20 до 100 нм. При этом нужно учитывать два обстоятельства:

– прибор Nano Indenter G200 измеряет не глубину отпечатка, а перемещение вершины индентора, которое является суммой глубины отпечатка и упругого прогиба поверхности образца на краю отпечатка;

– глубина отпечатка под нагрузкой всегда меньше перемещения индентора.

Вершина пирамидального индентора Берковича нанотвердомера, который применяли в данном исследовании, до глубины 30 нм близка к сферической с радиусом около 230 нм. Для сферического индентора глубина контакта равна половине перемещения [21], следовательно, в диапазоне перемещений вершины индентора от нуля до 60 нм для анализа зависимости СКД– h можно использовать объяснение Д. Тэйбора.

Измерения ВАХ показали, что электрические свойства материала в царапине глубиной 20 нм совпадают со свойствами исходной поверхности монокристалла кремния. Но увеличение глубины царапины до 100 нм вызвало резкое повышение проводимости кремния. С учетом приведенной зависимости СКД от перемещения индентора (см. рис. 4) изменение проводимости кремния в царапине в зависимости от глубины царапины можно объяснить следующим образом: глубина царапины в 20 нм указывает на то, что под нагрузкой перемещение индентора было не менее 40 нм. Такая величина перемещения соответствует режиму стесненной пластической деформации при внедрении сферического индентора (см. рис. 4, кривая 2, участок II), при котором пластически деформированная область находится под поверхностью образца, поэтому образовавшийся после разгрузки индентора аморфный кремний находится на некоторой глубине под поверхностью образца и электрические свойства поверхности кремния в области царапины совпадают со свойствами исходного кремния. При глубине царапины 100 нм зона пластической деформации уже выходит на поверхность (стадия развитого пластического течения в области отпечатка), следовательно, аморфный кремний образуется на поверхности образца в области царапины. Естественно, что электропроводность такой области изменилась по сравнению с исходным кристаллическим кремнием.

Полученные в статье результаты могут быть использованы для разработки технологических приемов формирования поверхностных наноструктур в кремнии с использованием фазовых превращений под действием высокого давления при наноцарапании поверхности алмазным зондом.

ВЫВОДЫ

Методом туннельной спектроскопии показано, что проводимость кремния в наноцарапине глубиной 100 нм, полученной на поверхности монокристаллического кремния с использованием проводящего алмазного зонда в форме пирамиды Берковича, заметно выше по сравнению с исходной поверхностью, тогда как проводимость кремния в царапине глубиной 20 нм не изменяется.

Методом наноиндентирования с применением приставки CSM показано, что при внедрении индентора Берковича в поверхность монокристалла кремния наблюдается три режима деформации в контакте: упругая, стесненная пластическая и развитая пластическая. При глубинах царапин до 30 нм имеет место стадия стесненной пластической деформации в контакте. Если аморфный кремний образуется при наноцарапании, то он находится под поверхностью образца, поэтому регистрируемая в этой зоне ВАХ не отличается от ВАХ на исходной поверхности. При глубинах наноцарапины ~ 100 нм наблюдается стадия развитого пластического течения в контакте. В этом случае

аморфный кремний должен уже присутствовать на поверхности образца, что объясняет изменение ВАХ по сравнению с исходной поверхностью кремния.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологических приемов формирования поверхностных наноструктур в кремнии с использованием фазовых превращений, происходящих при нанощарпании его поверхности.

Представлено результати експериментів з нанодряпання та наноіндентування поверхні кремнію з використанням скануючого тунельного мікроскопа, оснащеного напівпровідниковим алмазним вістряем. Обговорено фізичні явища в кремнії, що виникають при різних рівнях контактного тиску.

Ключові слова: кремній, скануюча тунельна мікроскопія, нанодряпання, наноіндентування.

Results of experiments on silicon samples that include nanoscratching and nanoindentation, using the scanning tunneling microscope with conductive diamond tip are presented. Physical phenomena in the silicon arising from different levels of the contact pressure are discussed.

Keywords: silicon, scanning tunneling microscopy, nanoscratching, nanoindentation.

1. Gridneva I. V., Mil'man Yu. V., Trefilov V. I. Phase transition in diamond-structured crystals during hardness measurements // Phys. Stat. Sol. (a). – 1972. – **14**. – P. 177–182.
2. Pharr G. M., Oliver W. C., Clarke D. R. The mechanical behavior of silicon during small-scale indentation // J. Elec. Mater. – 1990. – **19**, N 9. – P. 881–887.
3. Pharr G. M. The anomalous behavior of silicon during nanoindentation // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1992. – **239**. – P. 301–312.
4. Weppelmann E. R., Field J. S., Swain M. V. Influence of spherical indenter radius on the indentation-induced transformation behaviour of silicon // J. Mater. Sci. – 1995. – **30**. – P. 2455–2462.
5. Ruffell S., Bradby J. E., Williams J. S., Warren O. L. An in situ electrical measurement technique via a conducting diamond tip for nanoindentation in silicon // J. Mater. Res. – 2007. – **22**. – P. 578–586.
6. Saka H., Shimatani A., Saganuma M., Supri J. Transmission electron microscopy of amorphization and phase transformation beneath indent in Si // Phil. Mag. A. – 2002. – **82**. – P. 1971–1981.
7. Bradby J. E., Williams J. S., Wong-Leung J. et al. Mechanical deformation in silicon by micro-indentation // J. Mater. Res. – 2001. – **16**. – P. 1550–1507.
8. Gogotsi Y. G., Domnich V., Dub S. N. et al. Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors // Ibid. – 2000. – **15**, N 3. – P. 871–879.
9. Domnich V., Gogotsi Y., Dub S. N. Effect of phase transformations on the shape of unloading curve in the nanoindentation of silicon // Appl. Phys. Lett. – 2000. – **76**, N 16. – P. 2214–2216.
10. Lysenko O., Grushko V., Mitskevich E., Mamalis A. Scanning probe microscopy with diamond tip in tribo-nanolithography // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2011. – **1318**. – P. 179–183.
11. Manimaran M., Snider G. L., Lent C. S. et al. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigations of QCA molecules // Ultramicroscopy. – 2003. – **97**. – P. 55–63.
12. Hay J., Agee P., Herbert E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // Exp. Techniques. – 2010. – **34**, N 3. – P. 86–94.
13. Lysenko O., Mamalis A., Andruschenko V., Mitskevich E. Surface nanomachining using scanning tunneling microscopy with a diamond tip // Nanotechnology Perceptions. – 2010. – **6**. – P. 41–50.
14. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford: Clarendon Press, 2000. – 175 p.
15. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – **46**, N 2. – P. 391–396.

16. *Tromas C., Gaillard Y., Woirgard J.* Nucleation of dislocations during nanoindentation in MgO // *Phil. Mag.* – 2006. – **86**. – P. 5595–5606.
17. *Ohmura T., Zhang L., Sekido K., Tsuzaki K.* Effects of lattice defects on indentation-induced plasticity initiation behavior in metals // *J. Mater. Res.* – 2012. – **27**. – P. 1742–1749.
18. *Дуб С. Н., Бражкин В. В., Новиков Н. В. и др.* Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 6. – С. 55–67.
19. *Дуб С. Н., Кислая Г. П., Лобода П. И.* Исследование механических свойств монокристалла LaB₆ методом наноиндентирования // Там же. – 2013. – № 3. – P. 38–47.
20. *Дуб С. Н., Лобода П. И., Богомол Ю. И., Толмачева Г. Н., Ткач В. Н.* Механические свойства нитевидных кристаллов HfB₂ // Там же. – 2013. – № 4. – P. 51–62.
21. *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир 1989. – 510 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Национальный научный центр
“Харьковский физико-технический ин-т”

Поступила 03.09.13