

# ФІЗИКА

УДК 620.3

Уколов А.И., Надточий В.А., Винокурова А.С., Калимбет А.З.

<sup>1</sup> аспирант кафедры физики, ГВУЗ «ДГПУ»

<sup>2</sup> доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики, ГВУЗ «ДГПУ»

<sup>3</sup> студентка 5 курса физико-математического факультета, ГВУЗ «ДГПУ»

<sup>4</sup> старший преподаватель кафедры физики, ГВУЗ «ДГПУ»

e-mail: ukolov\_aleksei@mail.ru

## СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ *Ge* ДИФФУЗИОННЫМ МАССОПЕРЕНОСОМ

В работе показана возможность создания наноструктур на поверхности *Ge* в температурном интервале 300 – 400 К, свойства которых изучены методами оптической, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Использование КРС позволило установить, что после снятия внешнего деформирующего кристалл давления остаточные напряжения в выращенных наноструктурах не обнаруживаются, что способствует сохранению их длительной стабильности в процессе испытаний и хранения.

**Ключевые слова:** *наноструктура, дефекты, дислокации, напряжение, релаксация.*

### Введение

Еще сравнительно недавно [1] существовало широко распространенное мнение о свойствах германия и кремния как о чрезвычайно хрупких материалах при температурах ниже 700К. Испытание указанных кристаллов деформированием в температурном интервале 300-400К на стандартных машинах кинематического типа не позволяло обнаружить сколь-либо заметную микропластичность даже при разрушающих напряжениях, что теоретически объяснялось невозможностью преодоления высоких потенциальных барьеров Пайерлса кристаллической решетки для движения дислокаций. Еще более удивительным является проявление диффузии при низких температурах, показанной экспериментально в ряде работ [2,3]. Было установлено в [2,3], что микропластическая деформация имеет диффузионно-дислокационную природу и проявляется при малых и средних напряжениях исключительно в тонких приповерхностных слоях кристаллов. Эти первые основополагающие работы дали возможность в дальнейшем использовать низкотемпературную

поверхностную диффузию, стимулированную градиентами напряжений, для модификации приповерхностных слоев и создания низкоразмерных атомных структур [4], в которых могут проявляться квантовые эффекты.

## Основная часть

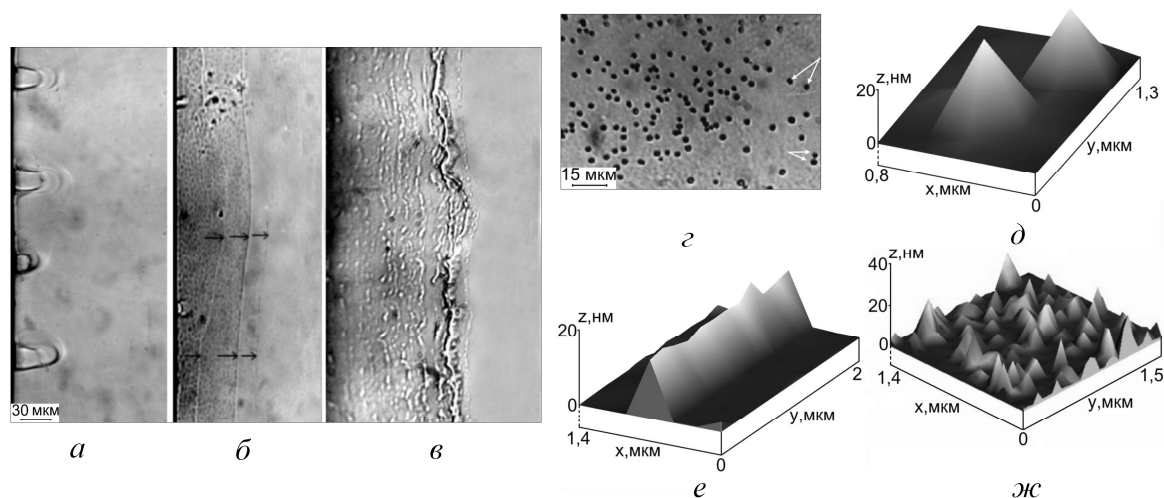
В данной работе диффузионный массоперенос в монокристаллах *Ge* обеспечивали созданием градиентов напряжения как вдоль поверхности, так и вдоль дислокаций из приповерхностного слоя на поверхность. В результате атомной диффузии были получены массивы островков нанометровых размеров, свойства которых изучены методами атомно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В экспериментах использовали монокристаллы германия марки ГЭ – 45г3. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами  $3 \times 4 \times 10$  мм. После вырезания проводили их химико-механическое и химическое полирование и тем самым удаляли дефектный слой толщиной 100 мкм. Образцы устанавливали на наконечнике ультразвукового (УЗ) облучателя и деформировали одноосным сжатием. Структурные исследования деформированных образцов выполняли на оптическом микроскопе METAM-P1 и зондовом микроскопе Nano Scope IIIa Demension 3000TM (Veeco Inc).

Для измерения остаточных напряжений в образованных на поверхности трехмерных атомных структурах использовали методику КРС. 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 осуществлялось Ar-Kr лазером (длина волны возбуждения  $\lambda_{exc} = 488$  нм). При измерениях КРС лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром  $< 1$  мкм.

Структуры на рис. 1 свидетельствуют о проявлении атомной диффузии при создании градиента напряжений в направлении от бокового ребра образца к средней части боковой поверхности. Первые признаки проявления диффузионного процесса проявляются в виде «языков» вблизи микроскопов (концентраторов) на стыке двух боковых поверхностей (рис.1,а). При повышении температуры образуется своеобразная система полос из точечных дефектов (рис.1,б), которая распространяется в поверхностном слое в направлении спада напряжения. Одновременное со сжатием УЗ облучение интенсифицирует диффузионный процесс (рис.1,в), так что при увеличении числа циклов нагружения и времени деформирования дефекты распространяются на всю боковую поверхность. Сканирование зондом АСМ перпендикулярно

дефектным полосам обнаруживает волновой рельеф на поверхности из подъемов и впадин относительно среднего уровня [4]. Растровая микроскопия [5] показывает, что массоперенос вещества от ребра в очень тонком приповерхностном слое (десятки нанометров) приводит к повышению концентрации вакансий у ребра, объединяющихся в поры, а также микросколов. С помощью оптической микроскопии при больших увеличениях в диффузионных зонах обнаруживаются также вакансионно-приместные кластеры, упрочняющие приповерхностный слой и блокирующие рост дислокационных петель. Увеличение длительности силового воздействия на образец *Ge* может вызвать зарождение новых дислокаций в приповерхностном слое, а также рост уже имеющихся после выращивания кристалла коротких дислокационных петель (*A*-кластеров). Зарождение дислокаций при низких температурах в *Ge* происходит по гетерогенному механизму [3]. Наиболее вероятными их источниками являются включения типа  $Ge_xO_y$ . Роль точечных дефектов для зарождения и роста межузельных петель может быть двойкая: петли могут зарождаться и увеличиваться в размерах, или уменьшаться и растворяться [6].



**Рис. 1:** Структуры, снятые на боковой поверхности (111) образцов *Ge*, деформированных циклами сжатия вдоль [110] до  $\sigma_m = 12$  кгс/мм<sup>2</sup> со скоростью  $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>: а – 3 цикла сжатия-разгрузки при 300К; б, в – 3 цикла деформирования при 400К без УЗ облучения и с одновременным УЗ облучением соответственно при мощности облучения 5 Вт, частоте 22,5кГц; г – дислокационная структура на боковой поверхности (111) у торца *Ge* после программного нагружения при 300К; д – наноостровки на поверхности *Ge* в местах выхода дислокационной полупетли; е – гребни, сформированные из совокупности островков на стадии созревания, источниками которых являются дислокационные полупетли, линейно ориентированные вдоль полосы с пересыщением по межузлиям; ж – массив наноостровков

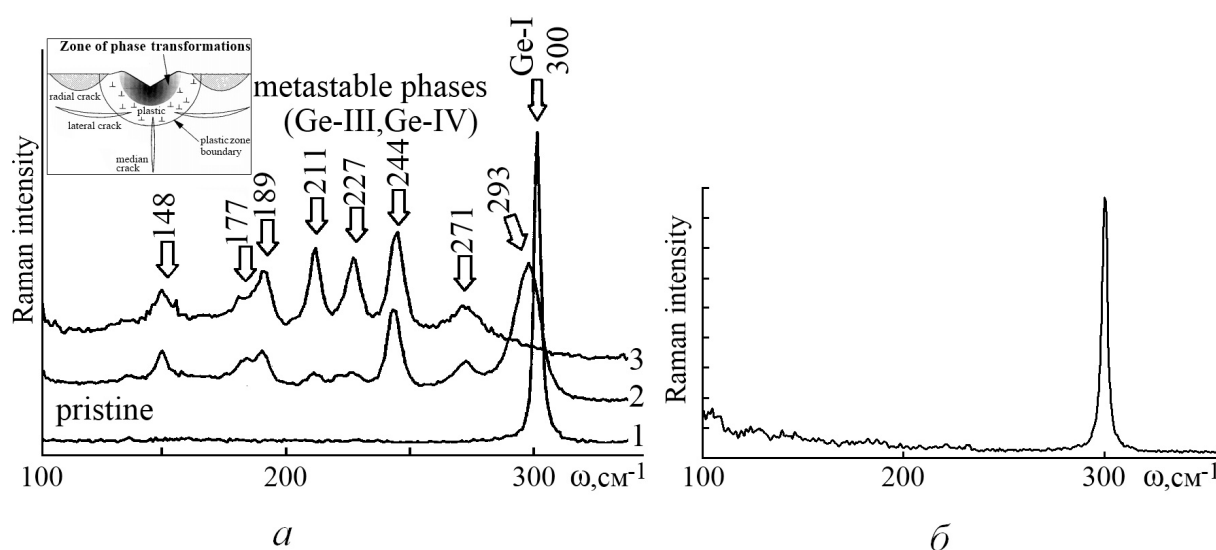
На рис. 1,г представлен оптический снимок дислокаций при указанных условиях деформирования. Наблюдаются дислокационные петли, которые

использовались как каналы ускоренной атомной диффузии из напряженной области, окружающей дислокацию, на поверхность. Этому диффузионному процессу способствовал действующий градиент напряжения, как результат деформирования кристалла с заземленными торцами, и одновременное УЗ – облучение. Массоперенос вещества из прилегающей к дислокации напряженной области на поверхность и одновременно вдоль нее приводит к образованию островков (рис.1,д) вблизи выходов дислокационной полупетли [4]. Обнаруженное явление – формирование островков на деформированной поверхности (111) во многом аналогично явлению островковой эпитаксии, которое в последнее время интенсивно изучается экспериментально и теоретически. Чередующиеся полосы бугорков и впадин на поверхности можно рассматривать как области растягивающих и сжимающих напряжений, где происходит пересыщение по межузлиям и вакансиям. В таком случае дислокационная петля межузельного типа будет иметь возможность достраиваться атомами и удлиняться вдоль полосы растяжения. Таким образом возникает преимущественная ориентация полупетель вдоль одного направления, на основе которых могут зарождаться островки, а при их росте и объединении – организовываться в гребни (рис.1,е). Если же группирование точечных дефектов в полосы не происходит, то зарождение островков носит неупорядоченный характер. В результате такого процесса роста образуются массивы островков, представленные на рис.1,ж.

При создании массивов наноразмерных структур типа квантовых точек для приборного применения рассматривают важные параметры, определяющие качество изделий, таких как размеры, форма, плотность, однородность и наличие упругих напряжений в составе островка [7]. Наличие остаточных механических напряжений после деформирования кристаллов, а также возможное формирование различных кристаллических, нанокристаллических или аморфных фаз на поверхности деформированных образцов *Ge* исследуют при помощи методики КРС [8]. Из результатов, полученных в [8] следует, что под действием сосредоточенной нагрузки в области отпечатка индентора на полученных спектрах КРС появляются дополнительные максимумы (рис.2,а), которые не наблюдаются на спектре не деформированного *Ge* на графике (1) рис.2,а. Фазовые переходы, которые вызвали появление пиков (148, 177, 189, 211, 227,244, и 271 см<sup>-1</sup>) на графике (3) в спектрах КРС, полученных из центральной части отпечатка индентора, возникают при высоком давлении от 10 до 2,7 ГПа и соответствуют различным металлическим состояниям. Проявление новой полосы интенсивности в спектре КРС на частоте  $\omega = 293$  см<sup>-1</sup> (график (2) рис. 2,а), полученном из области модифицирован-

ной структуры в более совершенной части отпечатка, может быть вызвано двумя причинами [8].

Во-первых, этот пик может соответствовать гексагональной алмазной фазе. С другой стороны этот пик можно интерпретировать как смещение и асимметричное расширение рамановской полосы стабильной кубической алмазной фазы. Это может указывать на присутствие нанокристаллической кубической алмазной структуры материала. Таким образом, переход материала в ближайшее метастабильное состояние под действием механического напряжения должен проявляться появлением полосы интенсивности на частоте  $\omega = 293 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС. Кроме того, напряженное состояние в островке *Ge* должно сопровождаться наблюдением пика на частоте  $\omega = 316 \text{ см}^{-1}$  [9].



**Рис. 2:** а - рамановские спектры *Ge* на недеформированной поверхности (1), в окрестности (2) и в центре (3) отпечатка от индентора Виккерса; б - спектр микро-КРС из области гребня на поверхности *Ge*

Нами снимались спектры КРС для наноструктур типа гребня. Спектры записывали в точках на отрезке длиной 5 мкм по поверхности поперек гребней с шагом 0,1 мкм, то-есть было выполнено 50 измерений. На всех полученных графиках наблюдался только один пик интенсивности на частоте  $\omega = 300 \text{ см}^{-1}$  (рис.2,б), что соответствует типичной кубической алмазной структуре *Ge*. Этот факт свидетельствует о том, что уровни напряжений, способные вызвать активные процессы самодиффузии в основании наноструктуры в виде гребня *Ge* (рис. 1,е), не вызывают фазовых переходов материала. Нет проявлений также напряжений на частоте  $\omega = 293 \text{ см}^{-1}$  слева от пика  $\omega = 300 \text{ см}^{-1}$  и справа от него при  $\omega = 316 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие напряжений в гребне дает возможность ожидать сохранения стабильности его структурного состояния длительное время.

## Выводы

Таким образом, в результате экспериментальных исследований получен новый вид наноструктурных образований типа массивов островков и гребней нанометровой высоты на поверхности монокристаллического *Ge* при создании диффузионного массопереноса, стимулированного действием деформации и одновременного УЗ облучения в температурном интервале 300–400 К. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света показано отсутствие остаточных напряжений в наноструктуре типа гребня на поверхности *Ge*. При отсутствии остаточных напряжений свойства наноструктуры могут сохраняться длительное время. Выращенные таким образом наноструктуры могут представлять интерес для создания перспективных микроэлектронных приборов с использованием квантовых эффектов.

## Литература

1. Концевой Ю.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. — М.: Радио и связь, 1982. — 239 с.
2. Nadtochiy V. Structure changes caused by the stress gradient in subsurface layers of germanium single crystals / V. Nadtochiy, I. Zhikharev, M. Golodenko, M. Nechvolod // Sol. Stat. Phenomena. — 2003. — Vol.94. — P. 253–256.
3. Надточий В.А. Микропластичность алмазоподобных кристаллов (Si, Ge, GaAs, InAs)/ Надточий В.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. — Харьков, 2006. — 471 с.
4. Надточий В.А. Исследование поверхности деформированного монокристалла германия методом атомно-силовой микроскопии / В. А. Надточий, А. И. Уколов, В. П. Алехин // Деформация и разрушение материалов. — 2012. — №4. — С. 26–33.
5. Уколов О.І. Дифузійно-дислокаційна мікропластичність монокристалів Ge нижче температурної межі крихкого руйнування / О.І. Уколов, В.О. Надточій, М.К. Нечволод // Фіз. і хім. твердого тіла. — 2010. — Т.11, №3. — С. 575–579.
6. Ефременко А.Н. Генерация дислокационных петель в нагруженных материалах частицами второй фазы / А.Н. Ефременко, В.В. Слезов, В.В. Яновский // Металлофизика. — 1990. — Vol.12, №1. — С. 91–100.
7. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И.

- Якимов, Б. Фойхтлендер // ФТП. — 2000. — Т. 34, №11. — С.1281–1289.
8. *Kailer A.* Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations/ A. Kailer, G. N. Klaus, Yu. G. Gogotsi // J. Raman Spectrosc. — 1999. — Vol.30. — P. 939–946.
9. Свойства самоорганизованных SiGe-наноструктур, полученных методом ионной имплантации / Ю.Н. Пархоменко, А.И. Белогорохов, Н.Н. Герасименко [и др.] // ФТП. — 2004. — Т.38, №5. — С. 593–599.

УДК 621.315.592

Уколов А.И., Надточий В.А., Сысоев Д.В.

<sup>1</sup> аспирант кафедры физики, ГВУЗ «ДГПУ»

<sup>2</sup> доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики, ГВУЗ «ДГПУ»

<sup>3</sup> студент 5 курса физико-математического факультета, ГВУЗ «ДГПУ»

e-mail: ukolov\_aleksei@mail.ru

## ИЗМЕРЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ДЛИНЫ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ГЕРМАНИЯ

В работе показана возможность практического использования фотоэлектрического метода для определения диффузионной длины неосновных носителей заряда в приповерхностных слоях полупроводников. Выполнены теоретические расчеты концентрации неравновесных носителей заряда за пределами области их генерации.

**Ключевые слова:** германий, дефекты, дислокации, диффузионная длина.

### Введение

Дефекты структуры в полупроводниковых кристаллах (дислокации, кластеры из точечных дефектов, границы раздела), являясь эффективными центрами рекомбинации, могут существенно изменять концентрацию носителей заряда и их основные характеристики — время жизни  $\tau$ , диффузионную длину пробега  $L_D$ , подвижность  $\mu$  и коэффициент диффузии  $D$ . Указанные дефекты могут создаваться при различных видах обработки поверхности: при резании, шлифовании и полировании, облучении частицами высоких энергий (ионами, протонами, электронами). Поскольку большинство полупроводниковых приборных структур реализуется именно в тонких приповерхностных слоях, важным представляется вопрос контроля их степени дефектности.

---

© Уколов А.И., Надточий В.А., Сысоев Д.В., 2014