

ФІЗИКА

УДК 620.3

Надточій В.О., Уколов О.І., Хорунжа І.О., Полтавцев М.А.

¹ доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики, ДВНЗ «ДДПУ»

² асистент кафедри загальнонаукових дисциплін, АДІ «ДонНТУ»

³ студентка 5 курсу фізико-математичного факультету, ДВНЗ «ДДПУ»

⁴ студент 3 курсу АТР факультету, АДІ «ДонНТУ»

e-mail: ukolov-aleksei@mail.ru

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР У МОНОКРИСТАЛІЧНОМУ ГЕРМАНІЇ ЗА УМОВИ ДИСЛОКАЦІЙНО-ПОВЕРХНЕВОЇ ДИФУЗІЇ

Предметом розгляду даної роботи є структури обмежених розмірів величиною порядку декількох нанометрів та технологічні методи, які уможливають цілеспрямоване створення таких об'єктів і керування їхніми властивостями. В роботі показана нова можливість утворення низькорозмірних атомних структур на поверхні *Ge*, властивості яких вивчені за методами атомно-силової мікроскопії та раманівської спектроскопії комбінаційного розсіювання світла.

Ключові слова: наноструктура, поверхня, дифузія, дислокація.

Вступ

Інтерес до нанокластерів *Ge* пов'язаний з успіхами в розробці технологій отримання достатньо однорідного за розміром масиву острівців. Розміри нанокластерів вдалося зменшити до значень, які забезпечують прояв ефекту розмірного квантування навіть при кімнатній температурі [1]. Якщо розміри системи порядку довжини хвилі де-Бройля вільного електрона в усіх трьох напрямках, то такі об'єкти називають квантовими точками, *0D* (dimensional) структурами. Їх аналогами можуть бути нановключення другої фази в кристалічній чи будь-якій іншій матриці, а також різноманітні штучні ансамблі часток нанорозмірів. Такі системи називають надгратками.

Серед сучасних технологічних методів одержання ансамблів квантових точок можна вирізнити три порівняно самостійні підходи до розв'язання цієї задачі. Два із них розвивають ідеї, що закладені в основі технології вирощування квантових шарів і квантових ниток, третій ґрунтується на використанні підходів і можливостей колоїдної хімії.

© Надточій В.О., Уколов О.І., Хорунжа І.О., Полтавцев М.А., 2013

У перших двох методах за основу беруть можливості сучасної молекулярно-променевої епітаксії контрольованого, заздалегідь заданого нанесення будь-якої кількості довільного матеріалу на підкладку. Далі ці підходи відрізняються використанням різного ступеня узгодження параметрів кристалічної ґратки нарощуваного шару і підкладки.

В даній роботі ставилося завдання дослідити явище формування наноструктур Ge за рахунок дифузії уздовж лінії виходу на поверхню дислокаційних напівпетель при створенні градієнта напруження і з'ясувати можливості їх практичного використання. Численні експериментальні та теоретичні дослідження дифузії уздовж дислокацій і малокутових границь свідчать про наявність у них прискореного перенесення. Прискорення дифузії уздовж дислокації найчастіше пояснюють наявністю вакансій, концентрація яких значно вища, ніж в об'ємі [2].

Основна частина

Розглянемо дислокаційну напівпетлю (рис.1), кінці якої орієнтовані під великим кутом в місцях виходу на поверхню під дією сил дзеркального зображення та лінійного натягу. Якщо дислокація створена в кристалі германія деформуванням при $300K$, то закріплена точковими дефектами, практично не містить домішкової атмосфери [3-5], а її поле напруження $\sigma(r)$ розповсюджується на відстань $r \leq 0,5$ мкм від ядра [5]. Напрямок дифузійних потоків вакансій і міжвузловинних атомів в кристалі може визначатися зовнішнім механічним впливом. У такому випадку роль сили \bar{f} , що виділяє переважний напрямок дифузії точкових дефектів у твердому тілі, відіграє величина, яка пропорційна градієнту напруження $\nabla\sigma$. Діюча на вакансію сила спрямована у напрямі градієнта напруження, тобто у напрямі більш стисненої частини кристала, а діюча на міжвузловинний атом сила спрямована у зворотньому напрямку [6]. При згинанні кристала з'являється можливість дифузійного переміщення міжвузловинних атомів уздовж дислокації на поверхню, яка розтягується; у зворотньому напрямку буде відбуватися переміщення вакансій. Неоднорідний розподіл напружень при стисканні і їх концентрація часто спостерігається біля ребер зразка.

Оскільки міжвузловинний атом переносить атомний об'єм $(+a^3)$, а вакансія переносить об'єм $(-a^3)$, то густина сумарного «потоків об'єму речовини» має вигляд [6]

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

де c_v і c_i - рівноважні концентрації вакансій і міжвузловинних атомів в

кристалі, \overline{U}_v і \overline{U}_i - середні дрейфові їх швидкості, а D_v и D_i - відповідні коефіцієнти дифузії. Якщо покласти $c_v D_v + c_i D_i = cD$, то густина дифузійного «потoku об'єму речовини» буде визначатися за порядком величини формулою [6].

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

В цій формулі

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

де Q - енергія активації дифузії. Для кристалів з дуже малим вмістом домішки D має сенс коефіцієнта самодифузії. При зовнішньому механічному впливі на кристал можуть створюватися градієнти напружень і, відповідно, потоки об'єму речовини як уздовж дислокації на поверхню j_d , так і вздовж поверхні j_s (рис.1).

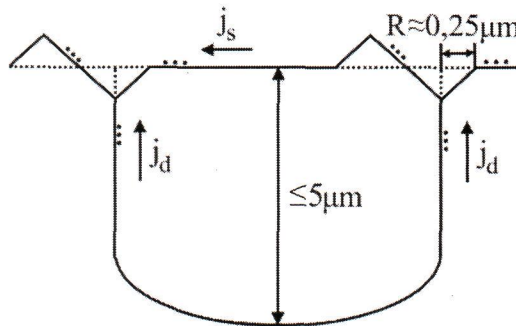


Рис. 1: Стабілізована дислокаційна напівпетля біля поверхні

Розглянемо спочатку можливість використання формул (1) і (2) для оцінки j_d уздовж ділянок дислокації, орієнтованих під великим кутом до поверхні. Для цього додатково потрібно буде взяти до уваги ряд особливостей структурного стану приповерхневого шару [4], наявність градієнта напруження у місці виходу пружного поля дислокації на поверхню [5], відмінну рису структури ядра в дислокаційних областях кристалів з пухкою упаковкою типу *Ge* і *Si* [7]. Кількісні дослідження дифузії уздовж дислокацій в германії і кремнії показали [8], що, як і у випадку звичайної об'ємної дифузії (3), коефіцієнт дифузії уздовж дислокації експоненціально залежить від температури (4)

$$D_d = D_{0d} \exp \left(\frac{Q_d}{kT} \right) \quad (4)$$

Однак передекспоненційний множник D_{0d} у цьому випадку на три порядки більший, ніж для об'ємної дифузії, а енергія активації $Q_d \approx 0.8Q$, де Q - енергія активації в об'ємі при $T > 650C^0$ D_d перевищує D на чотири-п'ять порядків. Тому в [8] наголошується, що в літературі відсутні надійні

кількісні дані щодо каналної дифузії, які можна було б використовувати для конкретних розрахунків. Разом з тим можна припустити, що при наявності градієнта напружень дифузійний потік j_d може значно перевищувати j_v в об'ємі внаслідок порушень кристалічної структури поблизу дислокації [2], а також більш високої рівноважної концентрації точкових дефектів і коефіцієнта дифузії у приповерхневому шарі [4]. Якщо кристал піддавати статичному навантаженню і одночасно обробляти ультразвуком (УЗ), то коефіцієнти дифузії в його приповерхневому шарі можна збільшити додатково на 1-2 порядки [4]. Наприклад, у приповерхневому шарі монокристала *Ge* при деформації стисканням $D_s = 10^{-4} \exp(-0.2/kT)$ і при $T = 300$ К складає $D_s = 4.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Тому можна очікувати, що в деформованому кристалі буде існувати дифузійне перенесення речовини сумарним потоком $j = j_d + j_s$ при наявності градієнта напруження уздовж дислокації і уздовж поверхні. Залежно від співвідношення дифузійних потоків j_d і j_s речовини можна отримати різні за формою структури на поверхні.

1. Забезпечували умову $j_d \gg j_s$ при кімнатній температурі для дислокацій в приповерхневому шарі на стороні розтягу зразка поблизу бічного ребра. У місці виходу дислокації на поверхню утворилася лунка (рис.2,а) за рахунок виходу атомів на поверхню (112) і одночасно уздовж поверхні в напрямку [111] спаду напруги (показано стрілкою) від бічного ребра. В результаті у перенапруженій області на поверхні поряд з лункою сталося самоорганізоване зростання острівця пірамідальної форми (рис.2). Контур дислокаційної ямки на поверхні і острівця в основі на цій площині (112) мають гексагональну форму. В результаті сканування зонда атомно-силового мікроскопа (АСМ) через дно лунки і вершину острівця встановлено рівність площ між прямою середнього рівня поверхні і лініями границь ямки і острівця (рис.2, б). Рівність об'ємів дислокаційної ямки і острівця свідчить про те, що самоорганізоване зростання пірамідального острівця відбувалося в результаті його добудови, в основному, атомами кристала, що перебували в об'ємі дислокаційної ямки. Тому роль складової дифузійного потоку j_s у цьому процесі була незначною, а дія горизонтальної складової сили проявилася у створенні перенапруженої області поряд з ямкою, яка була концентратором напруження. Таке перенапруження може зростати до певного часу у міру поглиблення ямки. Розподіл напруження поблизу поглиблення кругової форми в макрозразку є складним завданням теорії пластичності. Для цієї задачі може бути прийнята спрощена модель, якщо розглядати лише тонкий шар зразка з отвором, а вплив пружного поля дислокації при достатній глибині ямки не враховувати. Існує розв'язок подібної задачі для тонкої пластини з круговим вирізом по краях,

що розтягується (або стискається) зовнішньою силою F [9]. Її аналітичне рішення показує, що за умови пластичності Мізеса поблизу кругової частини вирізу деформованої пластини поле напружень поширюється від границі вирізу на відстань, що дорівнює приблизно його діаметру. Висновки цієї теорії добре узгоджуються з результатами експерименту на рис. 2.

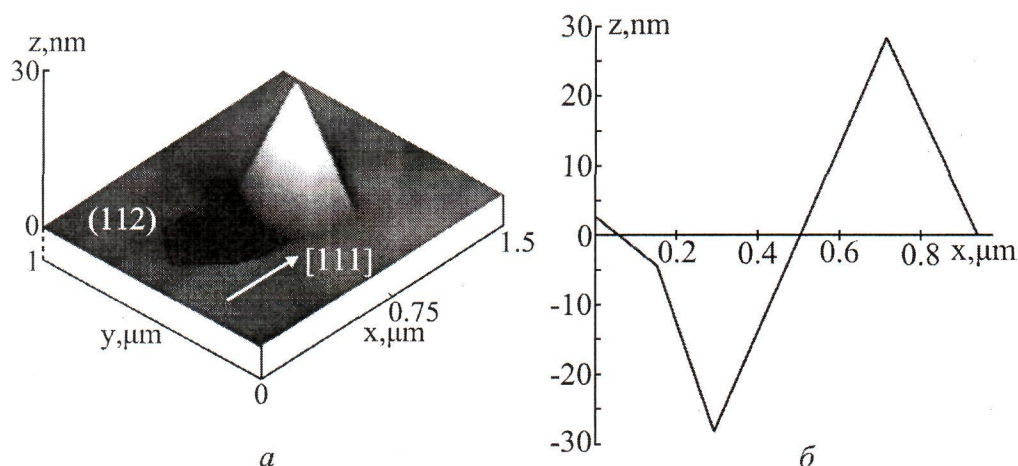


Рис. 2: а - структура на поверхні Ge після деформування згинанням при $\sigma_m = 80$ МПа упродовж 24 год; б - профілограма при скануванні зонда АСМ крізь дно лунки і вершину острівця

Таким чином можна вважати, що ріст острівця відбувався на деформованій поверхні кристала, тому рушійною силою його утворення є різниця в періодах решітки перенапруженої частини поверхні поблизу ямки і нарощуваного острівця [10]. За нашими оцінками параметр незгодженості (різниця в періодах решітки в системі острівець-підкладка) з урахуванням концентрації напружень поблизу ребра і ямки складав $\Delta a > 2\%$, що було достатньо для формування тривимірних острівців нанометрових розмірів — квантових точок [10,11]. Відомо [12], що використання згину для випробувань на механічну міцність при кімнатній температурі зручно тим, що дозволяє досягати досить значних пружних деформацій напівпровідникових кристалів, зокрема, для кремнію і германію близько 2% і більше. Типовими представниками напівпровідникових структур з розбіжностями між періодами решіток $\Delta a > 2\%$, використовуваних в електроніці та оптиці, є гетеросистеми типу $Ge/Si(100)$ ($\Delta a \approx 4\%$) [10, 13], $In_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$ ($\Delta a \approx 3.5\%$) [14], які вирощуються в режимі Странського-Крастанова [13]. Якщо параметр незгодженості досить великий, то релаксація напружень через утворення тривимірних острівців відбувається раніше, ніж утворення дислокацій невідповідності [10]. Вимірювання залишкових напружень після навантаження нами було проведено на гребенях, сформованих із сукупності тривимірних наноострівців на

стадії дозрівання при $T = 300\text{K}$ [15]. Використовували методику раманівського комбінаційного розсіювання світла [16, 17]. Спектри мікро-КРС були отримані при кімнатній температурі в геометрії оберненого розсіювання з використанням спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 з конфокальним мікроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX41. Збудження спектрів КРС здійснювали Ar-Kr-лазером (довжина хвилі збудження $\lambda_{exc} = 488\text{nm}$). При вимірюваннях КРС лазерний промінь фокусувався на зразку в плямі діаметром $< 1\text{мкм}$. Латеральне картографування фононних спектрів КРС структури забезпечувалося переміщенням п'єзоелектричного керованого столика з кроком 0.1мкм поперек гребеня. Точність визначення частоти фононної лінії становила 0.15 см^{-1} . У спостережуваних нами спектрах КРС не було виявлено суттєвих зміщень максимуму інтенсивності смуги по частоті, що свідчить про відсутність залишкових напружень у вирощеній структурі.

2. У другому експерименті зразок випробовували в умовах згинання при різних температурах. На першому етапі отримували структуру типу лунка - острівець при кімнатній температурі (рис.2,а), а потім продовжували деформувати при підвищеній $T = 490\text{K}$. Деформування зразка з одночасним УЗ опроміненням стимулювало створенню шорсткості поверхні [11], зростанню коефіцієнта дифузії D_s та виконанню умови $j_s > j_d$. Цей процес сприяв заростанню ямки поблизу острівця (рис.3).

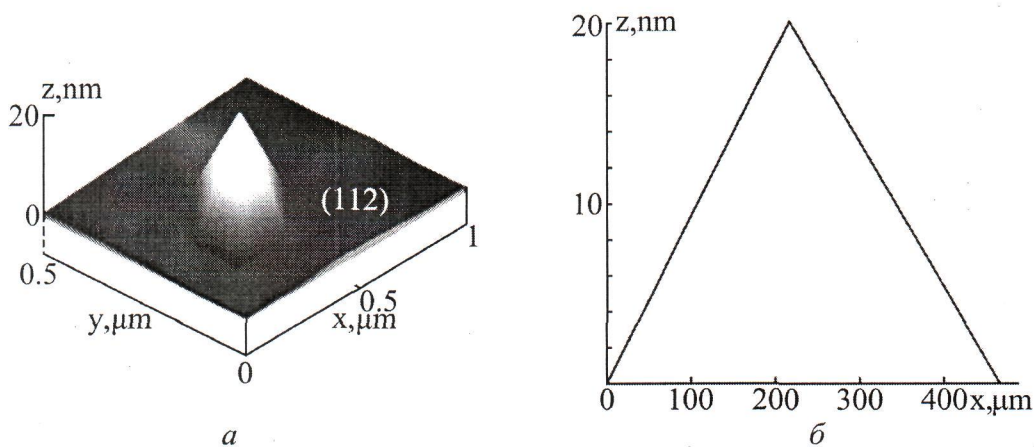


Рис. 3: а - острівець на поверхні Ge, який створений після деформування згинанням при $\sigma_m = 80\text{ МПа}$ упродовж 10 год і потім при $T = 490\text{ K}$ упродовж 3 год при такому ж напруженні; б - профілограма острівця

3. На зразках Ge, деформованих одновісним стисканням при більш високій температурі $T = 570\text{K}$, відбувалося подальше збільшення шорсткості поверхні, потоків j_s і j_d , що призводило до зриву нуклеації острівця поблизу лунки. Дифундуючі уздовж дислокації атоми після виходу на поверхню без закріплення відразу переносились на значні відстані під дією градієнта

напруження. На рис.4,а видно тільки ямки в місцях виходу напівпетлі і відсутній острівцець. Форма ямок спотворена внаслідок інтенсивної поверхневої дифузії, що проявляється і на профілограмі рис.4,б.

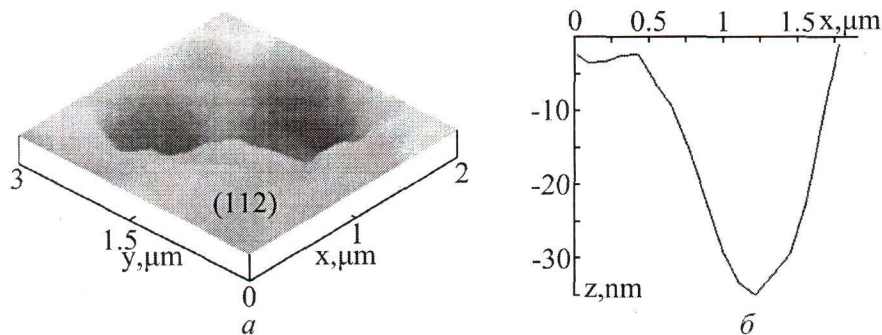


Рис. 4: а - лунки у місці виходу дислокаційної напівпетлі, які утворилися на бічній поверхні зразка *Ge* біля торця після одновісного стискання; б - профілограма лунки

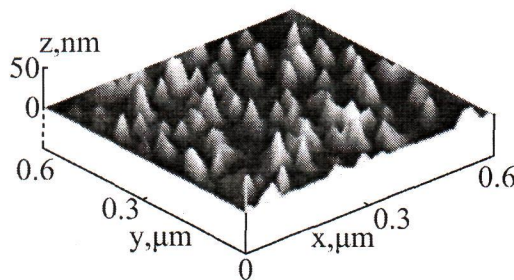


Рис. 5: Масив nanoострівців, який утворений на стороні розтягу зразка *Ge* при згинанні з одночасним УЗ опроміненням при 490 К; з цього ж масиву один острівцець показаний на рис.3,а

Серед низки вимог, що пред'являються до масивів напівпровідникових квантових точок для приладного застосування, є зменшення їх дисперсії — розкиду розмірів навколо середнього радіуса. Масиви острівців, в яких зародження і ріст лімітується дислокаційною дифузією, можуть мати більш вузький розподіл за розмірами, що спостерігалось в експерименті [18, 19] і обговорювалося в [20]. На рис.5 наведено масив nanoострівців, отриманий нами на основі використання явища масопереносу при наявності градієнта механічного напруження. Подібного виду структури можна отримувати в температурному інтервалі (300 – 500) К при збереженні незмінної морфології.

Висновки

1. Показано, що деформування монокристалів *Ge* з одночасним УЗ опроміненням при температурах нижче від $0.35T_{melt}$ (T_{melt} - температура плавлення) призводить до зародження дислокаційних петель, уздовж яких при наявності градієнта напружень відбувається прискорене перенесення атомів на поверхню. Таке дифузійне масоперенесення супроводжується утворенням

лунки у місці виходу дислокації на поверхню і ростом пірамідального острівця на перенапруженій поверхні з атомів перенесеного матеріалу. Рушійною силою самоорганізованого росту є напруження, що виникає при неузгодженості параметрів ґратки на перенапруженій поверхні поблизу ямки і в основі острівця.

2. Використання раманівського комбінаційного розсіювання світла дозволило встановити, що після зняття зовнішнього деформуючого кристал тиску залишкові напруження в наноструктурах не виявляються.

3. Запропонована методика дислокаційно-поверхневої дифузії може бути використана у технологіях створення низьковимірних напівпровідникових структур, в яких проявляються квантові ефекти.

Література

- [1] Никифоров А.И. Исследование процесса роста пленки Ge на поверхности Si(100) методом регистрирующей дифрактометрии / А.И. Никифоров, В.А. Черепанов, О.П. Пчеляков // ФТП. — 2001. — Т. 35, № 9. — С. 1032 – 1035.
- [2] Баллуфи Р. Термически активные процессы в кристаллах / Р. Баллуфи. — М.: Мир. — 1973. — 160 с.
- [3] Nadtochy V. Structure changes caused by the stress gradient in subsurface layers of germanium single crystals / V. Nadtochy, I. Zhikharev, M. Golodenko // Sol. State Phenomena. — 2003. — V. 94. — P. 253 – 256.
- [4] Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В.П. Алехин. — М.: Наука. — 1983. — 280 с.
- [5] Надточій В.А. Микропластичность и электрические свойства Ge и Si, деформированных при низких температурах / В.А. Надточій, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко // Вісник Харківського університету, серія «Фізика». — 2003. — № 600, в. 7. — С. 101 – 104.
- [6] Косевич А.М. Как течет кристалл / А.М. Косевич // УФН. — 1974. — Т. 114, № 3. — С. 509 – 532.
- [7] Доброхотов Э.В. Диффузия в дислокационном Ge и модель жидкого ядра дислокации / Э.В. Доброхотов // ФТТ. — 2005. — Т. 47, № 12. — С. 2166 – 2169.
- [8] Petroff P. Structural defects in III-V compound semiconductor / P. Petroff // Inst. Phys. Conf. — 1975. — V. 23. — P. 73 – 90.
- [9] Писаренко Г.С. Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести / Г.С. Писаренко, Н.С. Можаровский. — Киев: Наукова думка. — 1975. — 496 с.

- [10] Пчеляков О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский [и др.] // ФТП. — 2000. — Т. 34, № 11. — С. 1281 – 1289.
- [11] Дубровский В.Г. Расчет функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста / В.Г. Дубровский // ФТП. — 2006. — Т. 40, № 10. — С. 1153 – 1160.
- [12] 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.
- [13] Кукушкин С.А. Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странского-Крастанова, индуцированное упругими напряжениями / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, F. Schmitt [и др.] // ФТП. — 2002. — Т. 36, № 10. — С. 1177 – 1185.
- [14] Устинов В.М. Технология получения и возможности управления характеристиками структур с квантовыми точками / В.М. Устинов // ФТП. — 2004. — Т. 38, № 8. — С. 963 – 970.
- [15] Надточий В.А. Исследование поверхности деформированного Ge методом атомно-силовой микроскопии / В.А. Надточий, А.И. Уколов, В.П. Алехин // Деформация и разрушение материалов. — 2012. — № 4. — С. 26 – 33.
- [16] Ю П. Основы физики полупроводников / Ю П. , М. Кардона. — М.: Физматлит. — 2002. — 560 с.
- [17] Стрельчук В.В. Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая микрорамаановская спектроскопия неоднородностей структуры и деформаций по глубине многослойной гетероструктуры InGaN/GaN / В.В. Стрельчук, В.П. Кладько, Е.А. Авраменко [и др.] // ФТП. — 2010. — Т. 44, № 9. — С. 1236 – 1247.
- [18] Jesson D.E. Self-Limiting Growth of Strained Faceted Islands / D.E. Jesson, G. Chen, K.M. Chen, S.J. Pennycook // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 80, № 23. — P. 5156 – 5159.
- [19] Ross F.M. Coarsening of Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si(001) / F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp // Phys. Rev. Lett. — 1998. — V. 80, № 5. — P. 984 – 987.
- [20] Венгреневич Р.Д. Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками / Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема // ФТП. — 2001. — Т. 35, № 12. — С. 1440 – 1444.