

Metoda nanoindentacji w badaniach procesów odkształcenia plastycznego półprzewodników

Dariusz Chrobak

**Metoda nanoindentacji
w badaniach procesów
odkształcenia plastycznego
półprzewodników**



Uniwersytet Śląski



OFICyna WYDAWNICZA

Katowice 2012

Recenzent: Roman Nowak

ISBN 978-83-60743-55-3

Copyright © 2012 by Uniwersytet Śląski

Wydawca:
Oficyna Wydawnicza Wacław Walasek
Katowice, ul. Mieszka I 15
wacek@oficynawww.pl

Projekt okładki:
Michał Motłoch

Wydanie I

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Przegląd literatury | 13 |
| 1.1 | Nanoindentacja | 13 |
| 1.1.1 | Zarys teorii Hertza | 13 |
| 1.1.2 | Twardość i moduł Younga | 20 |
| 1.1.3 | Osobliwości na krzywej $P(h)$ | 22 |
| 1.2 | Charakterystyka wybranych właściwości fizycznych krzemu i arsenku galu | 24 |
| 1.2.1 | Struktura i przemiany fazowe w krzemie | 24 |
| 1.2.2 | Struktura i przemiany fazowe w arsenku galu | 26 |
| 1.2.3 | Dyslokacje i błędy ułożenia w sieciach A1, A4 i B3 | 28 |
| 1.2.4 | Zjawiska zachodzące podczas nanoindentacji krzemu i arsenku galu | 31 |
| 1.2.4.1 | Rola przemian fazowych w odkształceniu pla- stycznym krzemu | 32 |
| 1.2.4.2 | Odkształcenie plastyczne arsenku galu | 37 |
| 1.2.5 | Odkształcenie plastyczne izolowanych nanoobjektów | 41 |
| 1.2.5.1 | Rola dyslokacji w odkształceniu plastycznym nanoklinów krzemowych | 41 |
| 1.2.5.2 | Niestabilność strukturalna nanocząstek arsen- ku galu | 43 |
| 2 | Teza i cel pracy | 45 |
| 3 | Charakterystyka materiału badań | 49 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Metodyka badań | 51 |
| 4.1 | Nanoindentacja | 51 |
| 4.2 | Symulacje komputerowe | 55 |
| 4.2.1 | Modelowanie procesów zachodzących w ściskanych nanokulach | 55 |
| 4.2.1.1 | Analiza rozkładu naprężeń wewnętrznych | 56 |
| 4.2.1.2 | Metoda określenia wektora Burgersa dyslokacji | 58 |
| 4.2.2 | Obliczenia metodą DFT | 58 |
| 4.2.2.1 | Wyznaczanie gęstości stanów elektronowych | 59 |
| 4.2.2.2 | Analiza warunków równowagi faz GaAs-I, GaAs-II | 59 |
| 4.2.2.3 | Wyznaczanie gęstości stanów elektronowych w pobliżu złącza GaAs-I/GaAs-II | 60 |
| 5 | Wyniki badań i dyskusja | 61 |
| 5.1 | Odształcenie litego arsenku galu | 61 |
| 5.1.1 | Analiza krzywych: $P(h)$, $I(h)$ | 61 |
| 5.1.2 | Wpływ naprężeń na strukturę pasmową fazy GaAs-I | 70 |
| 5.1.3 | Wpływ domieszkowania krzemem na równowagę faz GaAs-I i GaAs-II | 72 |
| 5.1.4 | Struktura pasmowa w otoczeniu granicy rozdziału faz GaAs-I i GaAs-II | 73 |
| 5.2 | Odształcenie nanokul krzemowych | 75 |
| 5.2.1 | Wpływ promienia nanokuli na przebieg odkształcenia: analiza krzywych $P(h)$ | 75 |
| 5.2.2 | Wybór potencjału do symulacji metodą MD | 79 |
| 5.2.3 | Modelowanie odkształcenia plastycznego nanokul | 81 |
| 5.2.4 | Dyslokacje w nanokulach | 82 |
| 5.2.5 | Porównanie odkształcenia materiału litego i nanokuli | 84 |
| 6 | Podsumowanie wyników | 92 |
| 7 | Wnioski końcowe | 98 |

| | | |
|----------|---|------------|
| A | Symulacje komputerowe | 100 |
| A.1 | Klasyczna dynamika molekularna | 101 |
| A.1.1 | Kontrola temperatury | 104 |
| A.1.2 | Kontrola ciśnienia | 104 |
| A.1.3 | Modele oddziaływań w Si oraz GaAs | 106 |
| A.2 | Zarys teorii funkcjonału gęstości | 109 |
| A.2.1 | Przybliżenie Born-Oppenheimera | 109 |
| A.2.2 | Twierdzenia Hohenberga-Kohna | 111 |
| A.2.3 | Równanie Kohna-Shama | 114 |
| A.2.4 | Metoda rozwiązania równania Kohna-Shama | 117 |
| A.2.4.1 | Baza fal płaskich | 118 |
| A.2.4.2 | Metoda pseudopotencjału | 120 |
| A.2.4.3 | Pętla obliczeń samouzgodnionych | 125 |

Wstęp

Postęp w poznaniu procesów odkształcenia plastycznego materiałów krystalicznych związany jest między innymi z rozwojem metody nanoindentacji [1]. Wykorzystanie węgłbników (indenterów) o promieniu ostrza rzędu kilkudziesięciu nanometrów pozwala badać reakcję mechaniczną materiału w nanoobjętościach pozbawionych lub o niewielkiej gęstości dyslokacji. Nową jakością stanowi uzupełnienie nanoindentacji o jednoczesne, *in situ*, pomiary przewodnictwa elektrycznego [2] i emisji akustycznej [3]. Ponadto, w celu zwiększenia możliwości obserwacji zmian zachodzących w strukturze odkształcanych materiałów, podejmowane są działania zmierzające w kierunku wykonywania nanoindentacji w komorze transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [4], a także do jej zintegrowania z badaniami spektroskopowymi (metoda Ramana).

Interpretacja danych otrzymanych metodą nanoindentacji jest utrudniona przez fakt, iż objętość materiału, w której dochodzi do odkształcenia jest niezwykle mała i dodatkowo znajduje się tuż pod indenterem. Z tego powodu, obecne możliwości bezpośredniej obserwacji zmian zachodzących w odkształcanym materiale są ograniczone w przypadku nanoobjektów [5], a już całkowicie niemożliwe w przypadku nanoindentacji materiału litego. Dlatego rzeczywisty eksperyment jest często uzupełniany przez modelowanie nanoindentacji metodą klasycznej dynamiki molekularnej [6].

W otoczeniu ostrza węgłbnika nanoindentacja wprowadza specyficzny rozkład naprężeń, który w przypadku badania obszarów pozbawionych lub o niewielkiej gęstości defektów liniowych może być przyczyną tak zarodkowania dyslokacji, jak i strukturalnych przemian fazowych. Wpływ obu procesów na początek i dalszy przebieg odkształcenia plastycznego jest szczególnie wi-

doczny w przypadku materiałów półprzewodnikowych. O ile w metalach takich jak Ag czy Al struktura typu A1 ulega przemianie do struktury typu A3 pod wpływem naprężeń ściskających, odpowiednio, większych od 240 GPa [7] i 217 GPa [8], to do zajścia przemiany fazowej w szeregu materiałach półprzewodnikowych (np.: Si, Ge, GaAs, GaP, InP, CdTe) wystarczające są naprężenia rzędu kilkunastu GPa. Wartość ta jest łatwo osiągalna podczas nanoindentacji generującej przy tym naprężenia ścinające o wartości wystarczającej do zarodkowania dyslokacji. W konsekwencji można się spodziewać, że indukowane nanoindentacją odkształcenie plastyczne półprzewodników jest złożonym zjawiskiem łączącym w sobie tak procesy dyslokacyjne, jak i strukturalne przemiany fazowe. Postęp w poznaniu tego zagadnienia determinuje rozwój w dziedzinie miniaturyzacji urządzeń elektromechanicznych (czujniki, siłowniki), w których pole powierzchni kontaktu mikro- lub nanoelementów jest ekstremalnie małe [9, 10, 11]. Z tego powodu, już niewielkie siły mogą być źródłem wysokich naprężeń prowadzących do zmian w strukturze stykających się elementów, co w naturalny sposób wpływa na funkcjonalność projektowanych układów.

Wyniki nanoindentacji uzupełnione o pomiary *in situ* przewodnictwa elektrycznego [12], a także obserwacje mikrostruktury wgłębienia resztkowego powstałego po nanoindentacji [13, 14] jednoznacznie wykazały, że odkształcenie plastyczne krzemu zachodzi z udziałem przemian fazowych. W trakcie obciążania indentera dochodzi do przemiany, w wyniku której półprzewodnikowa faza o strukturze typu diamentu ulega przekształceniu w fazę metaliczną typu β -Sn. Co więcej, to właśnie ta przemiana, a nie zarodkowanie dyslokacji inicjuje odkształcenie plastyczne krzemu [15]. Nasuwa się pytanie czy także w przypadku GaAs, materiału równie istotnego z technologicznego punktu widzenia jak Si, przemiany fazowe wpływają na przebieg odkształcenia plastycznego? Dotychczas ten problem nie został rozstrzygnięty. Pomimo dominującego poglądu, że odkształcenie plastyczne GaAs podczas nanoindentacji ma charakter dyslokacyjny (np. [16, 17]), obserwacje fazy amorficznej w obszarze wgłębienia resztkowego [18, 19] sugerują, że wpływu przemian fazowych na przebieg odkształcenia plastycznego nie można całkowicie wykluczyć.

Zmiana postaci odkształcanego materiału z formy litej do izolowanego nanoobjektu wpływa na przebieg odkształcenia plastycznego. W pracach Minora *i in.* [5] oraz Ge *i in.* [20], badano odkształcenie plastyczne, wolnych od defektów liniowych, nanoklinów krzemowych. Stwierdzono, że w przypadku najmniejszych obiektów odkształcenie plastyczne inicjuje zarodkowanie pierwszych dyslokacji, a nie strukturalna przemiana fazowa, jak to ma miejsce w przypadku nanoindentacji materiału litego. Wyjaśnienie tego zjawiska oparto na założeniu specyficznej redystrybucji naprężeń polegającej na ich koncentracji w obszarach bliskich krawędziom nanoklinów. Czy zatem zmianę mechanizmu początku plastyczności determinuje obecność osobliwości na powierzchni odkształcanego obiektu? A może zmniejszenie jego wielkości prowadzi do zmiany wzajemnej relacji pomiędzy naprężeniami ściskającymi i ścinającymi, zmiany która faworyzuje procesy dyslokacyjne?

Niniejszą monografię poświęcono zjawiskom zachodzącym podczas nanoindentacji arsenku galu i krzemu, półprzewodników szeroko wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym. W szczególności wiele miejsca poświęcono badaniom przebiegu odkształcenia plastycznego w litym GaAs oraz w izolowanych nanokulach Si. Autor ma nadzieję, że przedstawiona praca przyczyni się do rozwoju badań materiałów, w których przemiany fazowe mogą wpływać na przebieg odkształcenia plastycznego, np. w stopach z pamięcią kształtu.

Dariusz Chrobak

Plastic deformation of semiconductors studied by nanoindentation

Summary

The present work address nanoscale deformation of GaAs and Si semiconductors in their bulk and nanoparticle form. The thesis focuses on the interesting results of nanoindentation experiments while atomistic simulations are used to clarify the observed novel phenomena.

The nanoindentation experiments coupled with *in-situ* electrical measurements revealed for GaAs crystal the hitherto unknown phenomenon, namely the steady increase of current flowing through the metallic indenter/semiconducting GaAs junction subjected to increased pressure, which is suddenly interrupted (current decay to zero) at the onset of plastic deformation. The discovered new electric effect in semiconductors called “current spike” was found to be linked to the pop-in event – the signature of the beginning of plastic deformation. The quantum-mechanical simulations of the structural stability and contact properties of semiconducting and metallic GaAs phases proved that plastic deformation in this semiconductor starts with phase transition as opposed to widely recognized dislocation-based mechanism.

Another superconductor – silicon follows a different scenario. It is widely accepted that plastic deformation of Si is governed by phase transition from semiconducting Si-I (diamond structure) to metallic Si-II (β -Sn structure) however, the isolation of the silicon nanovolume (*e.g.*, in a form of nanosphere) leads to drastic alteration of its mechanical properties. The plastic deformation of nanoparticles with a radius less than 57 nm occurs exclusively by dislocation nucleation and movement without any contribution of the phase transformations. The molecular dynamics simulations have proved that the behavior of the Si nanoparticles is a direct consequence of increasing magnitude of the shear stresses being related to the decrease of the nanosphere's radius.

In the appendix the brief survey of the classical and quantum-mechanical simulation methods used in the investigations is given, including: short description of the classical molecular dynamics and pertinent elements of pseudopotential method used within the density functional theory (DFT).