

УДК 548.734

МИХАЙЛОВ И. Ф., САВИЦКИЙ Б. А., СИПАТОВ А. Ю.,  
ФЕДОРЕНКО А. И., ШПАКОВСКАЯ Л. П.УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ И НАПРЯЖЕНИЯ  
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ БИКРИСТАЛЛАХ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Процесс релаксации псевдоморфных упругих напряжений и деформаций в бикристаллах халькогенидов свинца исследован с помощью рентгенодифрактометрической, электронографической и электронно-микроскопической методик. Показано, что при росте на грани (001) по механизму Франка – ван дер Мерве с увеличением несоответствия периодов решетки пленки и подложки (в диапазоне от 3,1 до 8,3%) снижается уровень остаточной упругой деформации и сужается область локализации поля напряжений сетки дислокаций, а следовательно, повышается стабильность тонкопленочной системы.

Остаточные упругие напряжения являются одной из основных причин деградации структуры и физических характеристик тонкопленочных элементов и приборов. Особенно мощно они проявляются в гетероструктурах, выращенных по механизму Франка – ван дер Мерве, где на стадии псевдоморфного роста эпитаксиальный слой упруго деформирован на величину несоответствия параметров решетки слоя и подложки [1–4]. После превышения критической толщины  $H_c$  эпитаксиального слоя на границу раздела «слой – подложка» вводятся дислокации несоответствия, которые в идеальном случае снижают псевдоморфную деформацию практически до нуля при достаточно большой толщине эпитаксиального слоя [4]. Однако в реальных бикристаллах полная релаксация псевдоморфных напряжений дислокациями несоответствия не достигается [1, 2, 5, 6].

Эпитаксиальные системы с малым несоответствием  $f \lesssim 2\%$  сохраняют высокую остаточную псевдоморфную деформацию  $\epsilon_n$  на уровне  $\sim 0,5f$  до очень больших толщин эпитаксиального слоя вследствие неравномерного распределения и недостаточного количества ростовых дислокаций или дислокаций, испускаемых источниками [5]. Из-за наличия высоких остаточных напряжений  $\sigma$  эти системы обречены на ускоренную деградацию [6–8]. В случае малых  $f$  для уменьшения  $\sigma$  либо снижают  $f$  до нуля за счет подбора материалов пленки и подложки или их легирования, либо вообще исключают стадию псевдоморфного роста за счет ослабления межфазного взаимодействия слоя с подложкой путем загрязнения поверхности подложки примесями. Недостаток последнего способа состоит в том, что примеси являются источником поверхностных состояний для носителей заряда в полупроводниках.

В системах с большим несоответствием ( $f \gtrsim 3\%$ ) релаксация псевдоморфных напряжений облегчается за счет гомогенного зарождения дислокаций на свободной поверхности эпитаксиального слоя и последующего их переползания или скольжения на межфазную поверхность «слой – подложка». Поэтому для таких систем можно ожидать более полной компенсации возникающих псевдоморфных напряжений.

Таблица 1

## Характеристики халькогенидов свинца

Вещество	$a$ , Å	Плоскость легкого скольжения дислокаций $b=a/2$ {111}	$a \cdot 10^6$ (при 300° С)	$T_{пл}$ , °С
PbS	5,935	{110}	7,54	1114
PbSe	6,122	{110}	7,65	1065
PbTe	6,452	{110}	9,02	917
		{111}		
		{100}		

Цель данной работы — исследование процесса релаксации остаточных напряжений  $\sigma$  в двухслойных эпитаксиальных пленках халькогенидов свинца в ориентации (001). Пленки PbS, PbSe и PbTe имеют одинаковую кристаллическую структуру типа NaCl, но различные периоды решетки (табл. 1), что обеспечивает широкий диапазон несоответствий  $f$  как положительного, так и отрицательного знака при осаждении одного халькогенида на поверхность другого:  $f = \pm 3,1\%$  в эпитаксиальной системе PbS/PbSe,  $f = \pm 5,25\%$  — PbTe/PbSe и  $f = \pm 8,35\%$  — PbTe/PbS. Двухслойные пленки изготавливались в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. путем термического испарения халькогенидов свинца из алундовых тиглей и последовательного осаждения первого халькогенида на поверхность (001) KCl и второго халькогенида поверх пленки первого при температуре 300–350° С. Толщина пленки первого халькогенида равнялась 400–500 Å во всех экспериментах, а пленка второго халькогенида имела клинообразную или ступенчатую форму с разбегом толщин от 0 до 300 Å. После травливания KCl в пределах одного образца можно было изучать весь процесс релаксации  $\sigma$  дислокациями несоответствия от стадии псевдоморфного роста пленки до максимально возможной плотности дислокаций несоответствия  $\rho_{max} = f / |b_{кр}|'$ , где  $|b_{кр}|'$  — проекция краевой компоненты вектора Бюргера на плоскости раздела бикристалла.

На периферии двухслойной пленки всегда оставались однослойные участки каждого из халькогенидов, входящих в состав бикристалла. Благодаря этому их периоды решеток в ненапряженном состоянии определялись с повышенной точностью для каждого двухслойного образца, что позволило уменьшить влияние нестехиометрии и других факторов на рассчитанные по электронографическим данным величины  $f$ ,  $|b_{кр}|'$  и  $\epsilon$ .

Однородные упругие деформации в эпитаксиальных бикристаллах халькогенидов свинца определялись по трем методикам; рентгенодифрактометрической [9], электронографической [10] и электронно-микроскопической [2]. Электронографически при съемках на просвет измерялось относительное различие  $\Delta a_{||}$  периодов решетки слоев бикристалла в направлении  $[0h0]$ , лежащем в плоскости границы. Это различие, найденное путем фотометрирования рефлексов (040) и определения их положения способом медиан, сопоставлялось с эталонным несоответствием  $f$ , вычисленным по электронограммам от свободных краев обоих слоев того же бикристалла. Остаточная деформация определялась по формуле  $\epsilon = f - \Delta a_{||} / \langle a \rangle$ , где  $\langle a \rangle = 1/2(a_1 + a_2)$  — средний период решетки бикристалла. Погрешность определения  $\epsilon$  составляла  $10^{-3}$ . Однако определение  $\epsilon$  путем измерения периода решетки лишь в одном направлении не исключает артефактов, связанных с изотропным изменением периода из-за нестехиометрии, диффузии примесей и т. д. Кроме того, трудно учесть напряжения, обусловленные натяжением тонкого бикристалла на оправке.

Для повышения точности измерений впервые на сверхтонких пленках от  $\sim 30$  до 300 Å деформация решетки определена посредством рентгеновских измерений периода в двух взаимоперпендикулярных направле-

ниях — по нормали к пленке и в ее плоскости. Рентгенографически путем набора импульсов регистрировались рефлексы (004)  $\text{CuK}\alpha$  на отражение и (040)  $\text{CuK}\alpha$  на просвет от обоих слоев бикристалла. По их положению

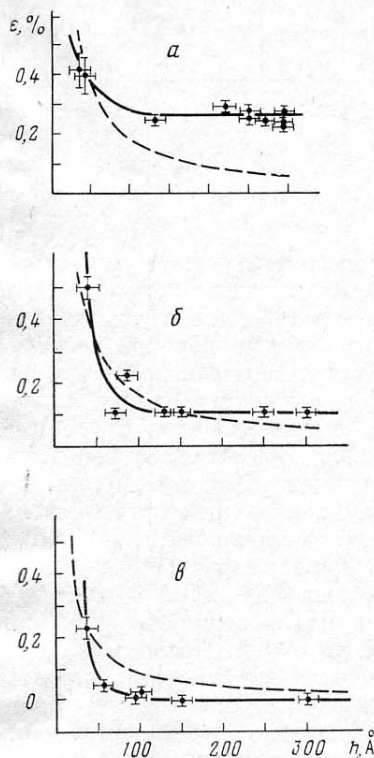


Рис. 1. Зависимость остаточной упругой деформации  $\epsilon$  от толщины  $h$  эпитаксиального слоя в бикристаллах халькогенидов свинца

Измерено по положению рефлексов (004) и (040)  $\text{CuK}\alpha$ . а — PbS/PbSe.  $f=3,1\%$ ,  $\epsilon>0$ ; б — PbTe/PbSe.  $f=-5,25\%$ ,  $\epsilon<0$ ; в — PbTe/PbS.  $f=-8,35\%$ ,  $\epsilon<0$ . Пунктирные линии — теоретические зависимости  $\epsilon_p(h)$ , рассчитанные по формулам [8]

для каждого слоя вычислялись значения периода решетки вдоль нормали к пленке  $a_{\perp}$  и в ее плоскости  $a_{\parallel}$ . Деформация определялась по формуле

$$\epsilon = 2(a_{\parallel} - a_{\perp}) / (a_{\parallel} + a_{\perp}) (1 + \nu).$$

Относительная ошибка рентгеновского определения деформации для пленок разной толщины была различной и с уменьшением толщины слоя от 300 до 35 Å возрастала от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-3}$  в связи с ростом остаточного уширения. Величина остаточных напряжений вычислялась по формуле  $\sigma = [E / (1 - \nu)] \epsilon$ , где  $E$ ,  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

Для электроно-микроскопических исследований на просвет потребовалось уменьшить толщину подложки до 500 Å, что сопоставимо с толщиной пленки при больших  $h$ . Чем больше соотношение толщин пленки и подложки, тем меньше остаточная деформация пленки и больше деформация подложки. Такое уменьшение деформации пленки с увеличением  $h$  (при постоянной толщине подложки) не связано с релаксацией, а обусловлено лишь перераспределением  $\epsilon$  между пленкой и подложкой и его не следует рассматривать при сопоставлении  $\epsilon(h)$  с расчетами для системы «пленка — полубесконечная подложка». Поэтому в приведенных данных  $\epsilon(h)$  вся измеренная деформация отнесена к пленке, т. е. подложка считается бесконечно жесткой, а ее рефлексы несмещающимися.

Электроно-микроскопическое исследование бикристаллов подтвердило результаты работ [11–14]: 1) халькогениды свинца нарастают друг на друге по механизму Франка — ван дер Мерве; 2) чисто краевые дислокации несоответствия с вектором

Бюргера типа  $a/2$  [110] вводятся на межфазную поверхность (001) бикристаллов по механизму их переползания со свободной поверхности тонкого слоя по двум взаимно перпендикулярным плоскостям (110) и (110); 3) процесс генерации дислокаций несоответствия во всех случаях начинается с большим опозданием, т. е. после того как толщина эпитаксиального слоя намного превысит  $H_c$ . Знак псевдоморфной деформации  $\epsilon_p$  не оказывает заметного влияния на процесс генерации дислокаций несоответствия. Следовательно, по характеристикам дислокаций несоответствия практически невозможно отличить друг от друга бикристаллы одной эпитаксиальной системы, например PbS/PbTe и PbTe/PbS, при одинаковом соотношении толщин верхнего и нижнего слоев бикристаллов.

Зависимость величины остаточной деформации от толщины  $h$  верхнего слоя бикристалла представлена на рис. 1. Результаты, полученные разными методами на одних и тех же образцах, практически совпадают, хотя точность электронографической методики оказалась недостаточной для

Таблица 2

Расчетные величины несоответствия, вектора Бюргера дислокаций несоответствия, критической толщины, радиуса критического зародыша дислокационной полупетли для трех типов халькогенидных бикристаллов

Тип бикристалла	$f$ , %	$ b $ , Å	$H_c$ , Å	$R_c$ , Å
PbTe/PbS	$\pm 8,35$	4,34	1,3	14
PbTe/PbSe	$\pm 5,25$	4,46	5	24
PbS/PbSe	$\pm 3,1$	4,27	8	36

выявления деталей зависимости  $\epsilon$  от  $h$ . Остаточная деформация  $\epsilon$  в исследуемых бикристаллах складывается из термической и псевдоморфной  $\epsilon_n$ . Судя по знаку,  $\epsilon$  в основном обусловлена псевдоморфной деформацией, а не различием температурных коэффициентов  $\alpha$  расширения материалов бикристалла. Действительно, если тонкий слой изготовлен из материала с меньшим периодом решетки и меньшим  $\alpha$ , то его остаточная деформация в плоскости границы сопряжения имеет знак плюс (рис. 1, а) и наоборот (рис. 1, б, в).

Однако термические напряжения, возникающие в бикристалле при его охлаждении до комнатной температуры, должны хуже релаксировать, чем напряжения несоответствия, которые снимаются дислокациями при температуре получения бикристалла ( $T_n \approx 350^\circ \text{C}$ ), когда подвижность дислокаций повышена. По оценке величина вклада в  $\epsilon$ , обусловленного термическими напряжениями, для рассматриваемых бикристаллов составляет: PbS/PbSe —  $3,5 \cdot 10^{-3}$ , PbTe/PbSe —  $+5 \cdot 10^{-4}$ , PbTe/PbS —  $+5 \cdot 10^{-4}$ , и для получения величины остаточной псевдоморфной деформации из результирующей экспериментальной кривой  $\epsilon(h)$  следует вычесть соответствующее значение термической добавки.

Форма экспериментальных кривых близка к расчетной по теории Франка — ван дер Мерве, но при увеличении  $h$  до 120–150 Å в отличие от теоретических они выходят на постоянное значение, которое не изменяется вплоть до  $h \approx 300$  Å. Это означает, что в бикристалле устанавливается «квазиравновесное» напряженное состояние, при котором даже двухкратное увеличение напряжений на межфазной границе (увеличение  $h$  от 150 до 300 Å) не приводит к повышению плотности дислокаций несоответствия. Чем выше несоответствие, тем ниже предел, к которому стремится остаточная упругая деформация эпитаксиального слоя по мере роста его толщины  $h$ , а соответствующие ей «квазиравновесные» напряжения при увеличении  $f$  (3,1–5,25–8,35%) убывают  $(30-12-0) \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>. Однако, учитывая наличие термических напряжений, по знаку противоположных псевдоморфным  $\sigma_n$  можно ожидать, что даже при  $f \approx 8,35\%$  напряжения несоответствия не достигают равновесной величины  $\sigma$ , а с увеличением  $h$  стремятся к некоторому отличному от нуля и очень низкому значению.

Таким образом, как и при малом несоответствии, в системах с большим  $f$  даже при  $h \sim 10^2 \cdot H_c$  не реализуются равновесные псевдоморфные напряжения, а наблюдается их асимптотическое приближение к некоторому постоянному значению тем более низкому, чем выше величина несоответствия. Хотя отсутствие равновесия в бикристалле свидетельствует о метастабильности дислокационной структуры бикристалла с большим несоответствием, судя по низкому уровню этих напряжений и отсутствию их релаксации при двух- и трехкратном увеличении усилия на межфазной границе, халькогенидные бикристаллы с  $f > 5\%$  и  $h \approx 150-200$  Å должны иметь низкую склонность к деградации.

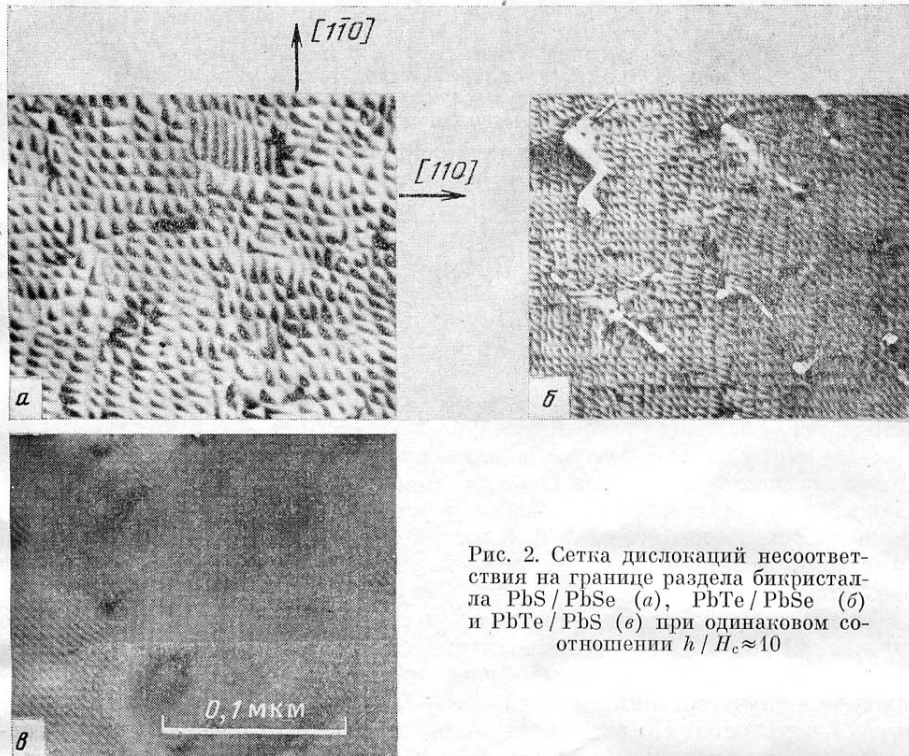


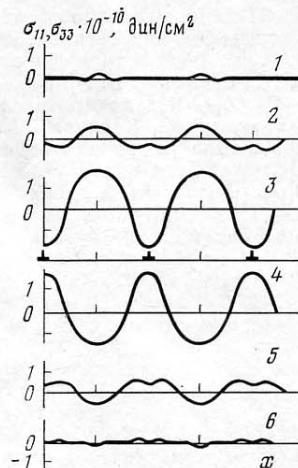
Рис. 2. Сетка дислокаций несоответствия на границе раздела бикристалла PbS/PbSe (а), PbTe/PbSe (б) и PbTe/PbS (в) при одинаковом соотношении  $h/H_c \approx 10$

Низкие по сравнению с  $f$  значения  $\epsilon$  в халькогенидных бикристаллах на поздних стадиях роста эпитаксиального слоя являются следствием генерации дислокаций несоответствия по механизму их гомогенного зарождения на свободной поверхности пленки. Такое зарождение становится возможным при  $h \geq R_c$ , где  $R_c$  — радиус критического зародыша дислокационной полупетли. Величины  $R_c$  для всех бикристаллов вычислены по формулам [8] для переползания краевых дислокаций с  $b=a/2$  [110] по вертикальным плоскостям [110] и  $[1\bar{1}0]$  в предположении, что пленка упруго деформирована на величину несоответствия  $f$ . Влияние концентраторов напряжений в виде поверхностных ступенек не учитывалось при расчете  $R_c$ , так как плотность ступенек роста на 2–3 порядка ниже плотности дислокаций несоответствия.

Так как  $R_c > H_c$  (табл. 2), то релаксация псевдоморфной упругой деформации пленки в бикристаллах с большим значением  $f$  начинается при значительной толщине эпитаксиального слоя, которая намного превышает  $H_c$ . Дислокации несоответствия вводятся сразу в большом количестве, благодаря чему легко достигается низкий уровень равновесной упругой деформации  $\epsilon_p = 0,7-1\%$ , соответствующий  $h = R_c$ . Дальнейшее снижение  $\epsilon_p$  при увеличении  $h$  осуществляется за счет удлинения уже существующих дислокаций несоответствия и их уплотнения путем скольжения и переползания по межфазной поверхности бикристаллов. Этот процесс протекает более интенсивно в халькогенидных бикристаллах с участием PbTe, для которого плоскость (001) входит в число плоскостей легкого скольжения дислокаций с  $b=a/2$  [110] [15]. Возможность перераспределения дислокаций несоответствия путем их скольжения по межфазной поверхности способствует уменьшению остаточной деформации (рис. 1) и повышению однородности сетки дислокаций несоответствия в бикристаллах. На рис. 2 представлены светлопольные электронно-микроскопи-

Рис. 3. Суперпозиция расчетных дислокационных и псевдоморфных упругих напряжений  $\sigma_{11}$  ( $\sigma_{33}$ ) у границы раздела эпитаксиального бикристалла PbTe/PbS при  $D=50 \text{ \AA}$ .

1 — удаление от межфазной поверхности бикристалла  $y=50$ , 2 —  $y=10$ , 3 —  $y=5$ , 4 —  $y=-5$ , 5 —  $y=-10$ , 6 —  $y=-50 \text{ \AA}$ .



ческие снимки трех бикристаллов с различным  $f$  на одинаковой стадии их формирования ( $h/H_c \approx 10$  для всех бикристаллов).

Для определения суммарного поля напряжений в бикристалле необходимо к величине остаточных  $\sigma$  прибавить неоднородные напряжения  $\sigma_g$ , обусловленные сеткой дислокаций несоответствия. Расчет по методике [16, 17] с учетом упругих модулей пленки и подложки и анизотропии их решеток показал, что прилегающий к межфазной поверхности слой толщиной  $\sim D$  ( $D$  — шаг сетки) сильно искажен неоднородными напряжениями (рис. 3), а значения элементов  $\sigma_{11}$  ( $\sigma_{33}$ ) тензора напряжений достигают  $\sim 1,5 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

По мере увеличения толщины эпитаксиального слоя междислокационное расстояние  $D$  асимптотически стремится к пределу  $D = |b_{кр}|/f$ . Следовательно, чем больше несоответствие  $f$  решеток пленки и подложки, тем тоньше искаженный слой у границы раздела эпитаксиального бикристалла.

Таким образом, низкий уровень остаточных напряжений при стабильной сетке дислокаций несоответствия на межфазной границе может обеспечить высокую временную стабильность бикристаллов с большим несоответствием ( $f \geq 5\%$ ) при оптимальном выборе толщины слоев. Это позволяет рекомендовать системы с большим несоответствием для создания пленочных функциональных элементов, если не существенны обусловленные дислокациями поверхностные состояния.

#### Литература

1. Matthews J. W. Fracture and the formation of misfit dislocations between PbS and PbSe.— Philos. Mag., 1971, 23, № 186, 1405.
2. Палагнич Л. С., Савицкий Б. А., Усенко М. Ю., Федоренко А. И. Аномально высокие упругие деформации в эпитаксиальных пленках.— Физ. твердого тела, 1971, 13, № 12, 3592.
3. Matthews J. W., Jesser W. A. A study of the F. C. C. to B. C. C. transformation in films of iron on nickel.— Philos. Mag., 1969, 20, № 167, 999.\*
4. Jesser W. A., Kuhlmann-Wilsdorf D. On the theory of interfacial energy and elastic strain of epitaxial overgrowths in parallel alignment.— Phys. status solidi, 1967, 19, № 1, 95.
5. Fedorenko A. I., Vincent R. The epitaxial growth of cobalt on copper.— Philos. Mag., 1971, 24, 55.
6. Matthews J. W., Blakeslee A. E. Defects in epitaxial multilayers. II. Dislocation pile-ups, threading dislocations, slip lines and cracks.— J. Crystal Growth, 1975, 29, № 3, 273.
7. Alexandrov L. N. Structure and properties of transition layers formed in the epitaxy process.— Phys. status solidi, A, 1972, 11, № 1, 9.

8. *Matthews J. W.* Defects associated with the accomodation of misfit between crystals.— *J. Vacuum Sci. and Technol.*, 1975, *12*, № 1, 126.
9. *Гоффман Р. У.* Сб. Физика тонких пленок. Т. 3. М.: Мир, 1968.
10. *Палатник Л. С., Савицкий Б. А., Усенко М. Ю., Федоренко А. И.* Эпитаксиальный рост Cu на 001 Co.— *Физ. металлов и металловед.*, 1972, *34*, 649.
11. *Yagi K., Takayanagi K., Kobayashi K., Honjo G.* In situ observation of formation of misfit dislocation in pseudomorphic monolayer overgrowth of metals and non-metals.— *J. Crystal Growth*, 1971, *9*, 84.
12. *Takayanagi K., Kobayashi K., Yagi K., Honjo G.* Heteroepitaxy of chalcogenide compounds.— *Thin Solid Films*, 1974, *21*, 325.
13. *Yagi K., Takayanagi K., Matsushita J., Honjo G.* Monolayer overgrowth in heteroepitaxy of chalcogenide compounds with NaCl- and distorted NaCl-structures.— *J. Crystal Growth*, 1974, *24/25*, 307.
14. *Палатник Л. С., Федоренко А. И., Савицкий Б. А., Шпаковская Л. П.* Исследование периодических сеток дислокаций несоответствия методом дифракции электронов.— *Докл. АН СССР*, 1977, *236*, № 1, 87.
15. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976.
16. *Пастур Л. А., Фельдман Э. П.* Об упругих деформациях, возникающих при эпитаксиальном росте.— *Физ. твердого тела*, 1972, *14*, № 9, 2689.
17. *Борд Б. Г., Палатник Л. С., Федоренко А. И., Фельдман Э. П.* Упругие напряжения и деформации у границы раздела эпитаксиального бикристалла Co/Cu.— *Физ. твердого тела*, 1972, *14*, № 11, 3157.

Харьковский политехнический институт

Поступила в редакцию  
27.IX.1979  
С доработки  
15.I; 16.V.1980