

Влияние состава твердого раствора на высокотемпературную микротвердость гетероэпитаксиальных слоев SiGe, выращенных на подложках Ge и Si

© М.В. Меженный*, М.Г. Мильвидский, Т.Г. Югова*

Институт химических проблем микроэлектроники,
109017 Москва, Россия

* ФГУП „Гиредмет“,

109017 Москва, Россия

E-mail: icpm@mail.girmet.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2003 г.)

Исследовано влияние состава эпитаксиальных слоев (ЭС) твердого раствора (ТР) $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, выращенных на Ge- и Si-подложках, на микротвердость и длину дислокационных розеток, образующихся вокруг отпечатков индентора (при гомологической температуре $0.5T_{\text{melt}}$ для соответствующего сплава). Для ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ ($0 \leq x < 0.15$) и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ ($0.85 < x \leq 1$) зависимости микротвердости и длины дислокационных розеток от состава ТР носят немонотонный характер. Наиболее вероятной причиной обнаруженного немонотонного изменения пластичности ЭС является упрочнение ТР в определенном диапазоне составов, обусловленное их спинодальным распадом с образованием кластеров и дисперсных выделений.

Особенности дислокационной структуры эпитаксиальных гетерокомпозиций в значительной мере определяются соотношением пластичности слоя и подложки, а также особенностями движения и взаимодействия индивидуальных дислокаций в образующих гетеропару материалах [1]. Одним из наиболее информативных методов исследования механических свойств эпитаксиальных слоев в широком интервале температур является измерение их микротвердости. При этом возможно изучение свойств материала как в области его хрупкого разрушения, так и в области пластичности. В последнем случае исследование дислокационных розеток, образующихся вокруг отпечатка индентора, позволяет определять подвижность дислокаций в эпитаксиальном слое. Несмотря на очевидные перспективы, исследования микротвердости эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ весьма немногочисленны и проводились только при комнатной температуре [2,3].

В настоящей работе изучены „горячая“ микротвердость и структура дислокационных розеток, образующихся в процессе испытания в гетероэпитаксиальных слоях твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

1. Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои (ЭС) твердых растворов (ТР) $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x < 0.15$) выращивались методом гидридной эпитаксии на подложках Ge (111), а слои ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0.85 < x \leq 1$) — методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием в качестве источников пластины Si и газообразного GeH_4 на подложках Si(100). Плотность дислокаций в подложках Ge не превышала $1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. Подложки Si были бездислокационными. Толщина ЭС составляла 1.0–2.0 μm .

Измерения микротвердости осуществлялись на автоматическом твердомере фирмы „ToyoSeike“ (Япония) с помощью индентора Виккерса. Измерения для каждой группы образцов проводились при одинаковой (средней для ТР соответствующего диапазона составов) гомологической температуре, равной $0.5T_{\text{melt}}$ (T_{melt} — температура плавления). Температура измерения для ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ ($0 \leq x < 0.15$) составляла 330°C , а для ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ ($0.85 < x \leq 1$) — 570°C . Образцы нагревались с помощью приставки, которая располагалась непосредственно на предметном столике твердомера. Контроль температуры образца осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары. При достижении заданной температуры образец выдерживался при ней в течение 15 min, а затем на его поверхность наносилась серия из десяти отпечатков при нагрузке 5 p. Выбор нагрузки на индентор определялся из условия, что глубина проникновения индентора в ЭС не должна превышать 30% его толщины. Как показано в [4], в этом случае влиянием границы раздела подложка–слой и подложки на полученные результаты можно пренебречь. Время выдержки индентора в контакте с исследуемым образцом составляло 30 s. Погрешность определения микротвердости 5%.

Дислокационные розетки вокруг отпечатков индентора выявлялись путем травления ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x < 0.15$) в травителе на основе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KOH в течение 2 min и ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0.85 < x \leq 1$) в травителе $\text{HF} : 0.5\text{M CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1.5$ в течение 15 s. Диагонали отпечатка индентора совпадали с направлениями [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$. За длину лучей розеток принималась половина расстояния между центрами крайних дислокационных ямок соответствующих лучей. Для каждого отпечатка выбиралось среднее значение для двух лучей в двух направлениях. Измерения проводились на пяти

отпечатках, определялось среднее значение длины для данной серии отпечатков.

2. Экспериментальные результаты

Для всех исследованных ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x < 0.15$) вокруг отпечатков индентора наблюдались „диагональные“ микротрещины. Трещинообразо-

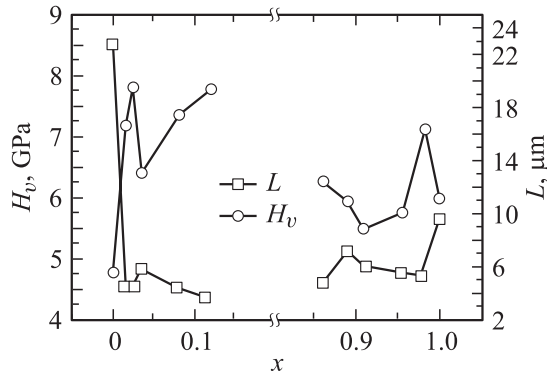


Рис. 1. Концентрационные зависимости микротвердости H_v и длины лучей L дислокационных розеток от отпечатка индентора в эпитаксиальных слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$.

вание в данном случае может быть обусловлено как относительно высокой хрупкостью ТР данного состава, так и тем, что ЭС на подложке Ge испытывают деформацию растяжения. В ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0.85 < x \leq 1$) трещинообразования, как правило, не наблюдалось.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости величины микротвердости ТР для исследованных диапазонов составов. Очевидно, что характер изменения величины микротвердости не монотонен и аналогичен для двух диапазонов составов. С увеличением содержания вводимого в ТР второго компонента (Si для ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и Ge для ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$) величина микротвердости сначала повышается, затем резко падает, а потом снова постепенно возрастает при $x > 0.035$ и $x < 0.91$ соответственно. Максимумы на зависимости величины микротвердости от состава наблюдаются при $x = 0.025$ и 0.978 .

Типичные дислокационные розетки, образующиеся вокруг отпечатка индентора в слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$, представлены на рис. 2 и 3. Дислокационные розетки, формирующиеся в слоях ТР, состоят из центральной области и лучей, идущих вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Очевидно, что характер дислокационных розеток различен для слоев ТР из разных диапазонов составов. При прочих равных условиях длина лучей розеток

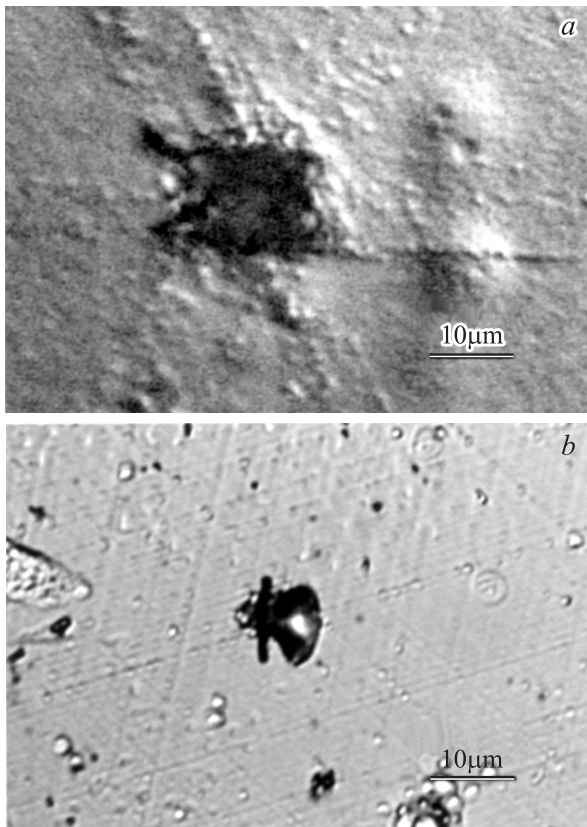


Рис. 2. Типичная дислокационная розетка, формирующаяся вокруг отпечатка индентора в эпитаксиальных слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ при 330°C . a — Ge, b — $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x = 0.35$).

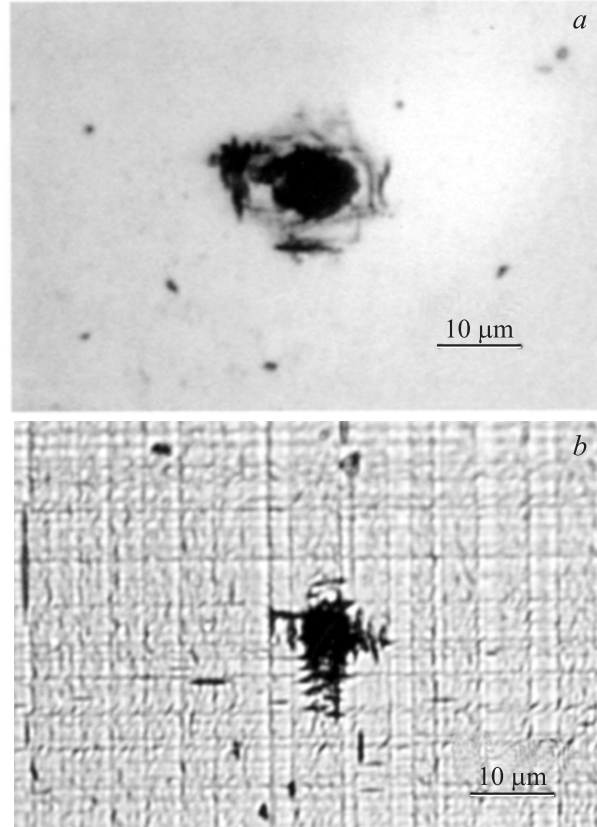


Рис. 3. Типичная дислокационная розетка, формирующаяся вокруг отпечатка индентора в эпитаксиальных слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ при 570°C . a — Si, b — $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x = 0.89$).

в слоях ТР значительно меньше, чем в подложках из соответствующих чистых компонентов. В ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ наблюдаются широкие дислокационные лучи в отличие от ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$, где эти лучи узкие.

Зависимости длины лучей дислокационных розеток от состава исследованных ЭС ТР представлены на рис. 1. Концентрационная зависимость длины лучей дислокационных розеток, так же как и концентрационная зависимость микротвердости, носит немонотонный характер. При увеличении содержания вводимого в ТР второго компонента длина лучей дислокационных розеток сначала резко падает, потом незначительно возрастает, а затем опять постепенно уменьшается при $x > 0.035$ и $x < 0.91$. Таким образом, на кривых концентрационной зависимости длины лучей дислокационных розеток, формируемых отпечатками индентора, присутствуют четко выраженные минимумы при $x = 0.025$ и 0.978 . Положение этих минимумов по составу ТР хорошо коррелирует с положением максимумов на кривых концентрационной зависимости микротвердости.

3. Обсуждение результатов

Изучение микротвердости позволяет получать информацию о некоторых фундаментальных характеристиках материала, таких как характер и сила межатомных связей [5]. Как показывают исследования, микротвердость Si и Ge при комнатной температуре приближается к теоретическим значениям прочности на сдвиг [6]. Модуль сдвига для Si и Ge составляет при комнатной температуре ~ 80 и ~ 70 ГПа соответственно, а величина микротвердости 8 и 11 ГПа соответственно [7]. С учетом того, что теоретическая прочность на сдвиг составляет 10–15% от величины модуля сдвига, эти данные позволяют сделать вывод о том, что при комнатной температуре пластическая деформация в указанных материалах крайне затруднена.

В работах [2,3] исследовалась микротвердость поликристаллических слитков и ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ в широком диапазоне составов при комнатной температуре. К сожалению, ТР с малым содержанием второго компонента (< 0.1 атомных долей) в этих работах не изучались. В обоих случаях наблюдались монотонные зависимости величины микротвердости от состава. Наблюдавшиеся изменения микротвердости ТР с изменением их состава авторы [4] связывают с изменениями сил межатомного взаимодействия составляющих ТР компонентов. Следует обратить особое внимание на то, что эти результаты были получены при комнатной температуре, когда вкладом пластической деформации в величину микротвердости можно практически пренебречь.

Ситуация существенным образом изменяется при проведении высокотемпературных измерений. При повышении температуры пластичность исследованных материалов значительно возрастает, и пластическая деформация с образованием дислокаций начинает играть все

возрастающую роль в происходящих при микроиндентировании процессах. Непосредственным подтверждением этого является формирование вокруг отпечатков индентора характерных дислокационных розеток. При этом длина лучей дислокационных розеток является достаточно объективной характеристикой подвижности образующихся при индентировании дислокаций.

Температура, при которой вклад пластической деформации в механические свойства материала становятся достаточно большим, различна для разных материалов и зависит от температуры плавления. Для того чтобы можно было сопоставлять полученные результаты по микротвердости и длине лучей дислокационных розеток для ТР разных составов, необходимо проводить исследования при некоторых гомологических температурах, составляющих ту или иную долю от T_{melt} . В нашем случае температура испытаний составляла $0.5T_{\text{melt}}$. Согласно данным работы [8], при этих температурах Ge и Si достаточно пластичны.

Представленные на рис. 1 данные показывают, что для ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ ($0 < x \leq 0.15$) микротвердость больше, а длина лучей дислокационных розеток меньше, чем в Ge. Для ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ ($0.85 \leq x < 1$) картина более сложная. В то время как длина лучей дислокационных розеток в ТР исследованных составов меньше, чем в Si, значения микротвердости обнаруживают более сложную концентрационную зависимость. В некотором диапазоне составов ($0.87 < x < 0.96$) микротвердость ТР ниже, чем в Si. Меньшая длина лучей дислокационных розеток указывает на то, что подвижность дислокаций в исследованных ТР значительно меньше, чем в чистых компонентах. Кроме того, образование широких дислокационных лучей в ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$, по-видимому, является свидетельством того, что в данном случае существенную роль в пластической деформации играет поперечное скольжение дислокаций.

Наши результаты свидетельствуют о том, что при сравнительно небольших содержаниях в ЭС ТР SiGe второго компонента наблюдаются немонотонные изменения как величины микротвердости, так и длины лучей дислокационных розеток, образующихся вокруг отпечатков индентора. В обоих случаях при $x = 0.025$ для гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и при $x = 0.978$ для гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ наблюдаются экстремальные значения измеряемых параметров. При этом максимальным значениям микротвердости соответствуют минимальные значения длины лучей дислокационных розеток. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами проведенных нами ранее исследований особенностей дислокационной структуры ЭС соответствующих гетерокомпозиций [9,10]: концентрационные зависимости плотности наклонных дислокаций и дислокаций несоответствия в ЭС имели немонотонный характер, а минимальные значения этих величин наблюдались для тех же составов ТР.

В совокупности все эти данные позволяют утверждать, что в исследованном диапазоне составов пла-

стичность ТР изменяется немонотонно. В определенном диапазоне составов ($0 \leq x < 0.025$ для гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и $0.978 < x \leq 1$ для гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$) введение второго компонента сопровождается упрочнением ЭС. Наиболее вероятной причиной обнаруженного эффекта является, на наш взгляд, наблюдаемый в ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ процесс спинодального распада. При сравнительно небольших содержаниях второго компонента спинодальный распад происходит с образованием в ЭС ТР кластеров или дисперсных выделений, являющихся эффективными стопорами для движения образующихся при микроиндентировании дислокаций. В результате наблюдается существенное увеличение микротвердости и уменьшение длины лучей дислокационных розеток в ЭС. По мере дальнейшего увеличения содержания второго компонента в ТР в процессе спинодального распада в ЭС образуются выделения все возрастающего размера. Эти выделения перестают играть роль эффективных дислокационных стопоров и упрочнять материал. В результате происходит уменьшение микротвердости ЭС, а длина лучей дислокационных розеток в них возрастает.

Не совсем пока понятен более сложный характер концентрационной зависимости исследованных параметров в ЭС ТР $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ при $x < 0.95$. Можно предполагать, что в данном случае проявляется влияние как различия знака действующих в ЭС напряжений несоответствия (растяжение в слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ и сжатие в слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$), так и возможной асимметрии (по отношению к оси составов) в расположении границ области неустойчивости ТР в данной бинарной системе. Заметим, что надежные данные о расположении границ области неустойчивости для ТР GeSi в литературе отсутствуют.

Таким образом, в настоящей работе изучена „высокотемпературная“ микротвердость ЭС ТР в гетерокомпозициях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ ($0 \leq x < 0.15$) и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ ($0.85 < x \leq 1$). В исследованном диапазоне составов обнаружены немонотонные концентрационные зависимости микротвердости и длины лучей дислокационных розеток, образующихся вокруг отпечатков индентора. Наиболее вероятной причиной обнаруженного немонотонного изменения пластичности ЭС является упрочнение ТР в определенном диапазоне составов, обусловленное их спинодальным распадом с образованием кластеров и дисперсных выделений.

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Дефекты структуры в эпитаксиальных слоях полупроводниковых материалов. Металлургия, М. (1985).
- [2] I. Yonenaga. *Physica B* **273–274**, 612 (1999).
- [3] B. Roos, H. Richter, J. Wollweber. *Solid State Phenomena* **47–48**, 509 (1996).
- [4] D.Y. Watts, A.F.W. Willoughby. *Mater. Lett.* **2**, 355 (1984).
- [5] В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. Микротвердость металлов и полупроводников. Мир, М. (1971).
- [6] В.Р. Регель, А.И. Слущкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). С. 456.
- [7] L. Garbato, A. Rucci. *Phil. Mag.* **35**, 6, 1681 (1977).
- [8] С.С. Горелик, Ю.М. Литвинов, М.Г. Лозинский. Электронная техника. Сер. 6. Материалы **6**, 54 (1975).
- [9] V.I. Vdovin, M.G. Mil'vidskii, T.G. Yugova, K.L. Lyutovich, S.M. Saidov. *J. Cryst. Growth* **141**, 109 (1994).
- [10] T.G. Yugova, V.I. Vdovin, M.G. Mil'vidskii, L.K. Orlov, V.A. Tolomasov, A.V. Potapov, N.V. Abrosimov. *Thin Solid Films* **336**, 112 (1998).