

05.1;06.5

## Необычный механизм релаксации напряжений несоответствия в тонких нанопленках

© Е.М. Труханов, С.А. Тийс

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: trukh@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2019 г.

В окончательной редакции 15 июля 2019 г.

Принято к публикации 5 августа 2019 г.

Установлен новый механизм релаксации напряжений несоответствия в нанопленках при изменении плотности поверхностных фаз. Он обеспечивается упорядоченным массопереносом атомов из напряженного атомного слоя. В процессе фазового перехода  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  в пленке Ge на Si(111) происходит частичная компенсация сжимающих напряжений на границе объемного кристалла и сверхструктуры за счет растягивающей деформации в неплотных слоях поверхностной фазы.

**Ключевые слова:** германий, механизм релаксации, сверхструктурный переход, массоперенос.

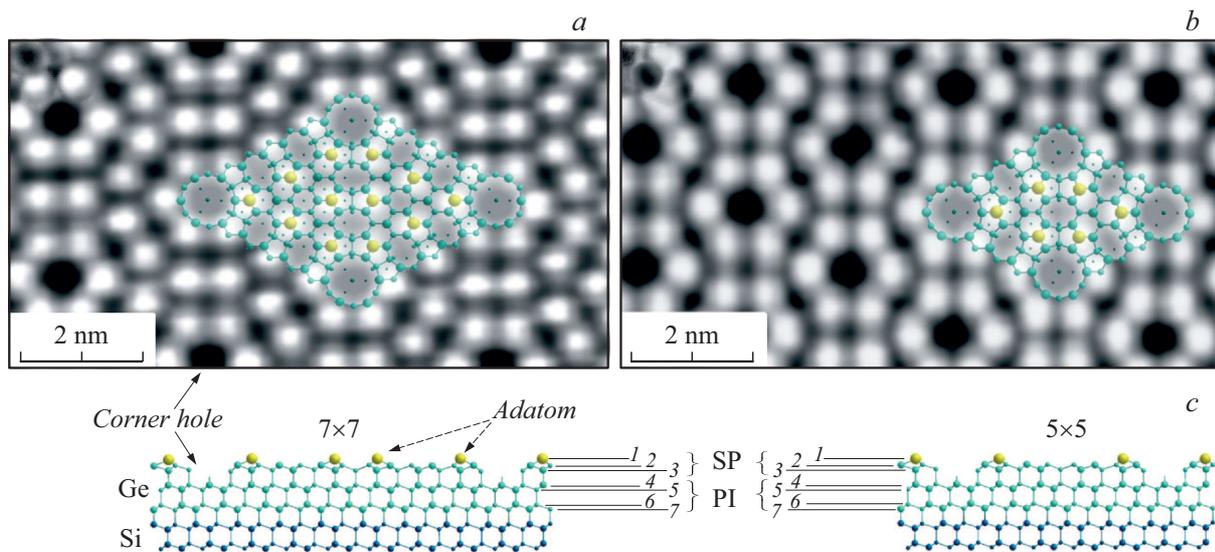
DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48645.17893

Для решения научных и технологических задач в полупроводниковой наноэлектронике получили распространение эпитаксиальные гетеросистемы с границами раздела (111) [1]. В этой работе структурные исследования наиболее детально выполнены для наносистемы GeSi(111). Установлено, что на начальной стадии формирования пленки Ge возникают двумерные островки высотой не более 1 nm. В квазиравновесных условиях роста островки разрастаются в латеральных направлениях, сохраняя постоянную высоту [2]. Для подавляющего большинства островков Ge сначала на их поверхности повторяется сверхструктурная фаза чистой поверхности кремния  $7 \times 7$ . По мере латерального разрастания до размеров ( $\sim 20\text{--}30$  nm), в десятки раз превышающих размер элементарной ячейки  $7 \times 7$ , на поверхности островков начинает формироваться структура  $5 \times 5$ . К моменту коалесценции островков в сплошной смачивающий слой Ge структура  $5 \times 5$  занимает уже 100% поверхности [2]. Поскольку толщина пленки является докритической для введения дислокаций несоответствия, в таких условиях невыгодно протекание пластической релаксации напряжений, и в литературе обычно рассматривается уменьшение только упругой энергии гетеросистемы. В данном исследовании установлен новый механизм релаксаций напряжений, обусловленный протеканием перехода поверхностных фаз.

На рис. 1 приведены изображения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) поверхностных фаз  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$ , совмещенные с атомными моделями соответствующих элементарных ячеек  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$ . На всех СТМ-картинах темные области соответствуют углублениям, а светлые — выступающим элементам рельефа. На рис. 1, *a, b* для атомных схем фаз  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$  представлен вид сверху, а на рис. 1, *c* — их поперечные сечения. Три верхних неполных атомных слоя зарождающихся островков Ge занимает поверхностная фаза (ПФ;

англ. вариант SP — surface phase), а четыре нижних слоя представляют собой полноценный кристалл Ge в виде напряженной псевдоморфной прослойки (ПП; англ. вариант PI — pseudomorphic interlayer) между подложкой кремния и ПФ пленки.

Обсудим структуру упомянутых поверхностных фаз. В верхнем (первом) слое присутствуют только дополнительные атомы Ge (адатомы). Положение адатомов не соответствует позициям алмазной решетки, поэтому они изображены на рис. 1 наиболее крупными сферами и указаны штриховыми стрелками. Их число равно 12 и 6 для ячеек  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$  соответственно. Поскольку адатомы выступают над поверхностью, на СТМ-изображениях они видны в виде ярких светлых пятен. В среднем (втором) слое указанных ячеек находится 42 и 20 атомов, а в нижнем (третьем) слое — 48 и 24 атома соответственно. Таким образом, атомные структуры поверхностных фаз представляют собой три незаполненных атомных слоя (слои 1–3 на рис. 1, *c*), которые в сумме содержат 102 и 50 атомов для ячеек  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$  соответственно. Особенностью обоих вариантов поверхностных фаз являются глубокие угловые вакансии (corner holes), расположенные в вершинах ромбов (рис. 1, *a, b*) и пронизывающие все три слоя сверхструктуры (указаны сплошными стрелками на рис. 1, *c*). На СТМ-изображениях это самые крупные темные участки. На рис. 2 они схематично изображены в виде узких вертикальных светлых полосок. Необходимо отметить, что из-за этих глубоких вакансий нижние (третьи) слои поверхностных фаз содержат не 49 или 25 атомов, а на один атом меньше по сравнению со слоями в псевдоморфной прослойке или по сравнению с объемом подложки. Как показывает расчет, атомные плотности нижних слоев ПФ, приходящиеся на единицу площади границы раздела между ПФ и ПП, составляют  $\rho_{7 \times 7} = 7.67$  atom/nm<sup>2</sup> и  $\rho_{5 \times 5} = 7.52$  atom/nm<sup>2</sup>, что мень-



**Рис. 1.** СТМ-изображения поверхностных фаз  $7 \times 7$  (a) и  $5 \times 5$  (b) со схемами элементарных ячеек, а также соответствующие схемы поперечных срезов ячеек вдоль длинной диагонали ромба (c). Цифрами 1–3 обозначены номера атомных слоев поверхностной фазы (SP), цифрами 4–7 — псевдоморфной прослойки (PI). Штриховыми стрелками показаны адатомы, сплошными стрелками — угловые вакансии.

ше объемной плотности  $\rho_{1 \times 1} = 7.83 \text{ atom/nm}^2$ . Поскольку поверхностная фаза  $5 \times 5$  является более „рыхлой“, происходит фазовый переход  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  (рис. 2), который способствует снижению сжимающих напряжений пленки Ge на Si(111). При фазовом переходе формируется новая система более плотно упорядоченных глубинных вакансий структуры  $5 \times 5$  и происходит дополнительная релаксация напряжений. Необходимо отметить, что увеличение плотности вакансий сопровождается высвобождением избыточных атомов Ge, которые за счет массопереноса перемещаются и встраиваются в

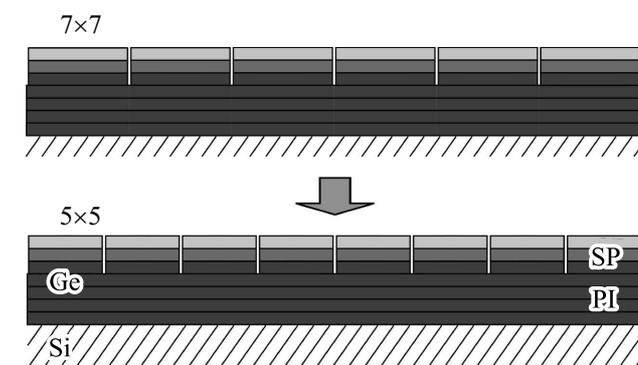
края островков, ускоряя их латеральный рост. Такой вид релаксации напряжений связан с дальнедействующим поверхностным массопереносом в отличие от процесса введения дислокаций.

Представленные результаты исследований показывают, что в исследуемом случае процесс фазового перехода является механизмом релаксации напряжений несоответствия. Переход начинается, когда в результате латерального разрастания островка его площадь приблизительно на два порядка величины превышает площадь элементарной ячейки  $7 \times 7$ .

Рассмотрим количественные результаты, характеризующие уменьшение напряжений несоответствия при фазовом переходе. Данные о напряженном состоянии пленки установим для двух следующих границ раздела: 1) подложка кремния–псевдоморфная пленка Ge; 2) псевдоморфная пленка–поверхностная фаза германия. В центральной части наноструктуры Ge(111) все четыре атомных слоя ПП подвергнуты биаксиальным однородным напряжениям сжатия  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  (обозначим их  $\sigma_1$ ). Оси  $Ox$  и  $Oy$  расположены параллельно границе раздела. Однако на каждый из трех атомных слоев ПФ кроме  $\sigma_1$  действуют дополнительные нормальные напряжения. Эти дополнительные напряжения нижнего атомного слоя ПФ обозначим  $\sigma_2$ . Они равны перепаду напряжений между верхним атомным слоем ПП и нижним слоем ПФ. Напряжения  $\sigma_2$  также примем однородными ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ ). Для вычисления  $\sigma_1$  воспользуемся формулой [3–5]:

$$\sigma = 2G(1 + \nu)f / (1 - \nu). \quad (1)$$

Здесь  $G$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона. Важным членом формулы является параметр  $f$  —



**Рис. 2.** Схематическое изображение фазового перехода  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  пленки Ge на подложке Si. Поперечные сечения выполнены вдоль длинной диагонали ромба соответствующих элементарных ячеек (рис. 1). Три верхних слоя принадлежат поверхностной фазе (SP), а четыре нижних полных слоя — псевдоморфной прослойке (PI). Степень черноты закрашенных площадей атомных слоев SP характеризует их атомную плотность.

относительное несоответствие решеток сопрягаемых кристаллов. В литературе нашли применение различные варианты записи параметра  $f$  [4,6,7]. В общем виде зависимость  $f$  от шести различных величин  $f(a_1, a_2, G_1, G_2, \nu_1, \nu_2)$  представлена в [7]. Здесь  $a$  — постоянная кристаллической решетки неискаженной (релаксированной) подложки ( $a_1$ ) и пленки ( $a_2$ ). В [7] обсуждаются частные случаи зависимости. Для наших экспериментальных исследований повышенный интерес представляют два варианта. В первую очередь это случай, когда упругие постоянные пленки и подложки являются практически одинаковыми:  $f_1 = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$ . Согласно приложению, представленному в монографии [8],  $\nu_{\text{Ge}} = 0.200$ ,  $G_{\text{Ge}} = 5.64 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ,  $\nu_{\text{Si}} = 0.215$ ,  $G_{\text{Si}} = 6.41 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ , т.е. для германия и кремния несоответствие упругих постоянных менее 14%. Во втором варианте основное внимание уделено геометрическому фактору. В наших исследованиях толщина подложки на несколько порядков величины превышает толщину пленки. Тогда в соответствии с результатом обсуждения рис. 1, а работы [7]  $f_2 = (a_1 - a_2)/a_2$ . Вычисленные величины параметров несоответствия составляют  $f_1 = -0.041$  и  $f_2 = -0.040$ . Определенное по формуле (1) при среднем  $f_m = -0.0405$  значение  $\sigma_1$  равно  $6.9 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ .

Обсудим природу напряжений  $\sigma_2$ . Уже при формировании фазы  $7 \times 7$  возникает релаксация напряжений несоответствия, поскольку атомная плотность ПФ  $\rho_{7 \times 7} < \rho_{1 \times 1}$ . При фазовом переходе  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  появляется дополнительная релаксация, так как  $\rho_{5 \times 5} < \rho_{7 \times 7}$ . Нижний слой ПФ (слой 3 на рис. 1, с) содержит систему вакансий, созданных массопереносом при образовании поверхностной фазы. Это приводит к уменьшению атомной плотности кристалла.

Для оценки релаксации напряжений несоответствия уменьшение плотности в некоторой степени уподобим эффекту растяжения атомного слоя. Поэтому при оценке уровня напряжений  $\sigma_2$  воспользуемся понятием эффективного параметра несоответствия. К гетеросистеме Ge–Si(111) аналогичное понятие было впервые применено в работе [9], где было рассчитано изменение упругой энергии гетеросистемы в рамках модели Ратша–Зангвила [10], согласно которой эффективный параметр несоответствия решеток уменьшается при переходе от нижнего слоя атомов к верхнему. Расчет  $\sigma_2$  выполним сначала для фазы  $7 \times 7$ . Под параметром  $f_{\text{eff}}^{7 \times 7}$  будем понимать относительную разницу средних межатомных расстояний в слое ПП и в нижнем атомном слое ПФ. В верхнем атомном слое ПП выберем площадку  $S_{7 \times 7}$ , которая по размеру совпадает с размером элементарной ячейки  $7 \times 7$  и расположена строго под ней. Внутри площадки возьмем произвольный участок площадью  $(48/49)S_{7 \times 7}$  и приложим к нему такое поле однородно растягивающих напряжений  $\sigma_2$ , чтобы площадь участка возросла до величины  $S_{7 \times 7}$ . Величина относительного увеличения площади равна

$\Delta S/S = 1/49$ , что приблизительно в 2 раза больше, чем  $\Delta L/L$  — относительное линейное увеличение размера расширяющегося участка. Величина  $\Delta L/L \approx 1/98$  (или 1.02%) и является эффективным параметром несоответствия  $f_{\text{eff}}^{7 \times 7}$ . Подобным образом для ПФ  $5 \times 5$  получим  $f_{\text{eff}}^{5 \times 5} \approx 2.0\%$ . Эти несоответствия характеризуют однородные напряжения, которые являются растягивающими и, согласно формуле (1), равны  $\sigma_2^{7 \times 7} = 1.7 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  и  $\sigma_2^{5 \times 5} = 3.4 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ . Тот факт, что  $\sigma_2^{5 \times 5} > \sigma_2^{7 \times 7}$ , означает, что в процессе фазового перехода  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  уровень нормальных напряжений в приповерхностном слое пленки уменьшается, что и свидетельствует об обсуждаемой в работе релаксации напряжений несоответствия. Отметим, что суммарные напряжения  $\sigma_1 + \sigma_2$  в нижнем (третьем) атомном слое ПФ остаются сжимающими, т.е. отрицательными. Для фаз  $7 \times 7$  и  $5 \times 5$  эти суммарные напряжения приблизительно равны  $5.2 \cdot 10^9$  и  $3.5 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  соответственно.

Для гетеросистемы Ge–Si, содержащей на поверхности пленки Ge фазу  $7 \times 7$ , величина результирующего несоответствия уменьшается от значения  $f_{\text{Ge–Si}}$ , равного 4%, приблизительно до значения 3%, что соответствует разности величин  $f_{\text{Ge–Si}} - f_{\text{eff}}^{7 \times 7}$ . Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью комбинационного рассеяния [11]. Приведенная в работе формула (1) справедлива для сплошных псевдоморфных слоев пленки. В случае островков пленки зависимость существенно усложняется [12]. Мы использовали (1), поскольку средний латеральный размер островка, в котором наблюдается переход  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$ , в 30 раз и более превышает толщину пленки. При такой геометрии островка уровень нормальных напряжений  $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy}$  в пленке максимален в ее центральной части и слабо отличается от величины, имеющей место в случае сплошной пленки. На периферии островка из-за присутствия боковых разгруженных участков боковой поверхности уровень  $\sigma$  понижается. Тем не менее существенной релаксации на краях не происходит, поскольку края даже небольших островков Ge характеризуются напряженной структурой  $7 \times 7$  [2] и не содержат элементы структуры  $2 \times 8$ , характерной для ненапряженного Ge.

В заключение отметим, что в настоящей работе на примере фазового перехода сверхструктуры  $7 \times 7$  в  $5 \times 5$  впервые показано, что наличие неплотных слоев поверхностной фазы способствует частичной релаксации напряжений несоответствия посредством поверхностного массопереноса избыточных атомов при формировании системы упорядоченных вакансий.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Колесникову за помощь в подготовке статьи.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-03292).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Kim H.* // Atomic structure and defects of III–V compound semiconductor strained-layer-superlattices for infrared detection. Dissertation. Urbana, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015. 125 p.
- [2] *Teys S.A.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 392. P. 1017–1025.
- [3] *Тхорик Ю.А., Хазан Л.С.* // Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наук. думка, 1983. 135 с.
- [4] *Ayers J.E., Kujofsa T., Rago P., Raphael J.E.* // Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth and characterization. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2017. P. 181.
- [5] *Скиба Н.В.* // Mater. Phys. Mech. 2014. V. 19. P. 68–87.
- [6] *Matthews J.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 126–133.
- [7] *Romanov A.E., Wagner T.* // Scripta Mater. 2001. V. 45. P. 325–331.
- [8] *Anderson P.M., Hirth J.P., Lothe J.* // Theory of dislocations. N.Y.: University Press, 2017. 718 p.
- [9] *Кужушкин С.А., Осипов А.В., Schmitt F., Hess P.* // ФТП. 2002. Т. 36. В. 10. С. 1177–1185.
- [10] *Ratsch C., Zangwill A.* // Surf. Sci. 1993. V. 293. P. 123–131.
- [11] *Талочкин А.Б., Туїс С.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. В. 6. С. 314–317.
- [12] *Freund L.B., Suresh S.* // Thin film materials, stress, defect formation and surface evolution. N.Y.: University Press, 2003. 750 p.