

УДК 669.292 / 293 : 539.23

ЭВОЛЮЦИЯ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ Ta—V

Л. С. Палатник, Е. Н. Зубарев, А. Н. Стеценко,
В. Л. Товажнянский, А. И. Федоренко

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучены механизмы релаксации эпитаксиальных деформаций в (110) пленках Ta—V. Большое несоответствие решеток металлов ($f=8.7\%$) и их сопряжение по низкосимметричной плоскости (110) обуславливают многостадийный процесс релаксации деформаций посредством введения петель выщипания в пленку Ta. Несовременные (с дефектом упаковки) петли с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ первоначально зарождаются по плоскостям {110}. По мере роста эти петли посредством сдвиговых реакций превращаются в совершенные с $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ или $\mathbf{b}=\langle 001 \rangle$ с последующей сменой плоскости залегания. Характер сдвиговой реакции и тип образующихся совершенных петель определяются механическими напряжениями в пленке Ta.

Широкое применение в микроэлектронике осажденных в вакууме очень тонких, но совершенных эпитаксиальных слоев значительно стимулировало исследование послойного механизма роста. Наиболее полно были изучены пары из благородных металлов и полупроводниковых соединений, контактирующие по высокосимметричным плоскостям типа (111) или (100) [1].

В данной работе исследовался механизм релаксации эпитаксиальных деформаций ϵ_s при послойном росте двух ОЦК металлов — тантала и ванадия — сильно различающихся по периоду решетки (параметр несоответствия $f=2(a_V - a_{Ta})/(a_V + a_{Ta}) = -8.7\%$) и сопрягающихся по низкосимметричной плоскости (110).

Большим препятствием при исследовании тончайших пленок Ta оказалась их высокая химическая активность. Пленки Ta толщиной $h_{Ta} < 1.8$ нм полностью окисляются и превращаются в аморфный окисел при выносе их из вакуумной камеры на атмосферу. Ввиду этого релаксация эпитаксиальных напряжений в пленках Ta с $h_{Ta} \leq 1.8$ нм изучалась на многослойных периодических структурах Ta/V . . . Ta/V с величиной периода от 1.5 до 7 нм, а в более толстых ($h_{Ta} \geq 1.8$ нм) — на двухслойных. Для повышения степени совершенства структуры тончайших слоев тантала сначала на подложке из фторфлогопита формировался подслоя ванадия толщиной $h_V \geq 200$ нм при $T_n=1020$ К, после чего в процессе конденсации ванадия температура подложки снижалась до $T_n=870$ К, при которой осаждались слои Ta. Период решетки пленок Ta в ненапряженном сечении совпадал со значением для массивного Ta, что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перемешивания тантала с ванадием при $T_n=870$ К. Рабочий вакуум во время испарения должен превышать $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па, в противном случае наблюдается переход от послойного роста к островковому.

Поставленная задача решалась методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Толщина пленок Ta контролировалась в процессе роста кварцевым резонатором и уточнялась по положению побочного и главного максимумов рефлекса (110) тантала по формуле

$$h_{Ta} = 3\lambda/4 \sin \delta\theta \cos \theta, \quad (1)$$

где $\lambda=0.154051$ нм — длина волны используемого в работе излучения меди; θ — брэгговский угол отражения (110); $\varepsilon\theta$ — угол между главным и побочным максимумами.

Период решетки в ненапряженном сечении a_0 , деформации $\varepsilon_{[001]}$, $\varepsilon_{[1\bar{1}0]}$ и напряжения $\sigma_{[001]}$, $\sigma_{[1\bar{1}0]}$ вдоль ортогональных направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$, лежащих в плоскости (110) пленки Ta, вычислялись в модели плоского напряженного состояния по методике, описанной в [2]. Для этого регистрировались следующие отражения от тантала: (110) — на отражение, (110) и (002) — на просвет. Относительная ошибка определения межплоскостных расстояний не превышала 0.001 и обеспечивалась совместной регистрацией указанных рефлексов Ta и V. В качестве внутреннего эталона при съемке образцов использовался подслои ванадия.

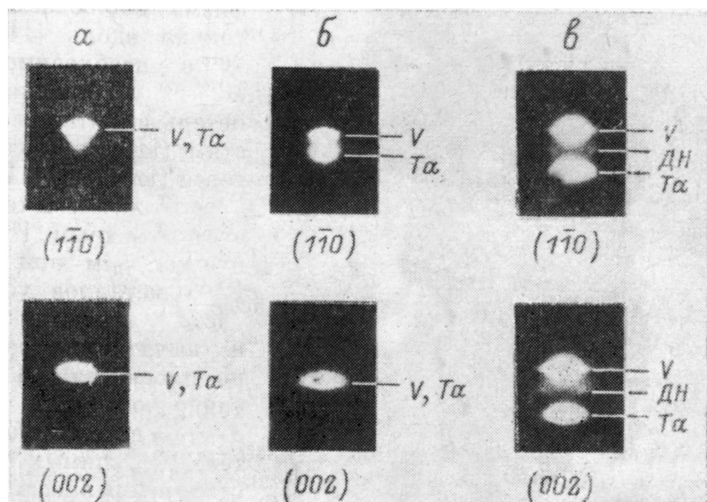


Рис. 1. Эволюция рефлексов (110) и (002) Ta и V при увеличении толщины h_{Ta} пленки, вызывающем последовательный переход от когерентного к некогерентному сопряжению решеток тантала и ванадия.

h_{Ta} , нм: а — 0.45, б — 0.85, в — 1.80.

Развертка по величине h_{Ta} показала, что для данной пары металлов следует выделить несколько этапов релаксации эпитаксиальных напряжений. Для первого этапа необходимо отметить три характерные толщины пленки тантала: $h_{Ta}^1=0.45$, $h_{Ta}^2=0.85$ и $h_{Ta}^3=1.80$ нм.

Эволюция рефлексов (110) и (002) на электронограмме с увеличением толщины Ta приведена на рис. 1. При $h_{Ta}^1=0.45$ нм рефлексы ванадия и тантала еще не разделены (рис. 1, а), что указывает на когерентное сопряжение их решеток. Однако наличие на электронограмме сильно размытого вдоль радиус-вектора диффузного пятна, проходящего через рефлекс (110), явно свидетельствует о начале нарушения когерентного сопряжения решеток ванадия и тантала вдоль направления $[1\bar{1}0]$ в отдельных участках многослойной пленки. Таким образом, при толщине $h_{Ta}^1=0.45$ нм, соответствующей ~ 2 атомным монослоям, начинается релаксация эпитаксиальных напряжений.

Увеличение h_{Ta} до 0.85 нм сопровождается срывом состояния псевдоморфизма в направлении $[1\bar{1}0]$. На электронограмме на месте общего (110) рефлекса сверхрешетки формируются два отдельных рефлекса, принадлежащих слоям ванадия и тантала (рис. 1, б). Межплоскостные расстояния $d_{(110)}^{Ta}=0.2295$ и $d_{(110)}^V=0.2204$ нм, соответствующие данным рефлексам, значительно отличаются от $d_{(110)}$ ненапряженных решеток Ta и V, что указывает на наличие значительных остаточных эпитаксиальных напря-

жений в слоях периодической структуры в направлении $[1\bar{1}0]$. При этом вдоль перпендикулярного направления $[001]$ когерентное сопряжение решеток V и Ta сохраняется, о чем свидетельствует общий рефлекс (002) на электронограмме (рис. 1, б).

Одномерный псевдоморфизм является результатом сопряжения решеток V и Ta по низкосимметричной плоскости (110). Известно, что при

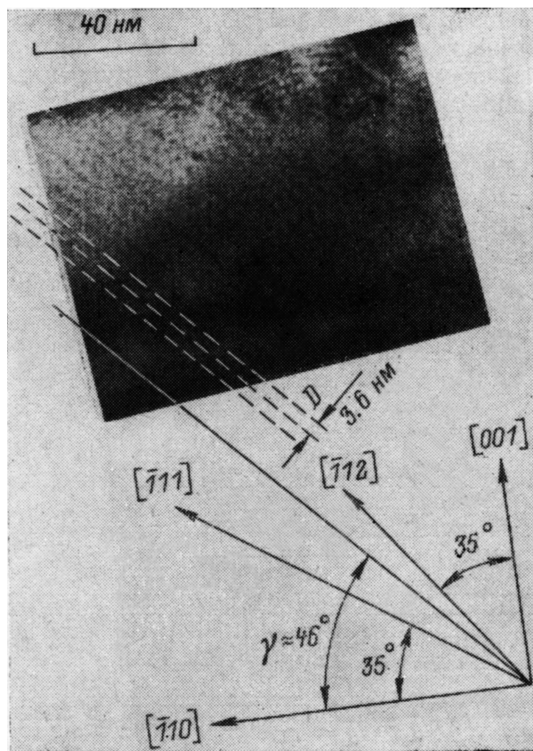


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок двухслойной (110) пленки Ta/V и расположение линий дислокаций несоответствия, параллельных направлению $[\bar{2}23]$ (угол $\gamma \approx 46^\circ$, относительно кристаллографических направлений $[001]$, $[\bar{1}12]$, $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}10]$. $h_{Ta} = 1.80$ нм.

Согласно $[3, 4]$, после достижения некоторого критического размера $R_1^{кр}$ петли превращаются в совершенные посредством одной из сдвиговых реакций в плоскости петли

$$1/2 [1\bar{1}0] + 1/2 [001] = 1/2 [1\bar{1}1], \quad \hat{n}\mathbf{b} = 35^\circ, \quad (3a)$$

$$1/2 [110] + 1/2 [110] = [100], \quad \hat{n}\mathbf{b} = 35^\circ. \quad (3б)$$

При повышенных температурах и некотором размере $R_2^{кр} > R_1^{кр}$ наблюдают смену плоскости залегания петель. В соответствии с $[3]$ плоскость залегания изменяет свою ориентацию таким образом, чтобы $\hat{n}\mathbf{b} \approx 0$. Такой разворот обеспечивает снижение упругой энергии петли. Оценки критических радиусов петель типа (3a) и (3б), выполненные исходя из упругой энергии круглой петли в бесконечном кристалле $[3]$ и энергии дефекта упаковки в тантале, дают значения $R_1^{кр} \approx 0.5$, а $R_2^{кр} \approx 2$ нм.

Дальнейшую эволюцию релаксационных процессов представляется возможным изучать на двухслойных пленках Ta/V, поскольку Ta толщиной более 1.8 нм уже устойчив в атмосферных условиях. Как следует

больших значениях $f > 2\%$ релаксация эпитаксиальных напряжений обеспечивается введением дислокационных полупетель с поверхности растущей пленки. Поскольку срыв состояния псевдоморфизма наблюдается вначале только вдоль $[1\bar{1}0]$, то для этого необходимо введение в пленку Ta дислокационных петель вычитания по плоскостям (110) с вектором Бюргера $\mathbf{b} = 1/2 [1\bar{1}0]$. Такое расположение петель соответствует данным $[3-5]$, согласно которым при облучении ОЦК металлов ускоренными частицами петли внедрения и вычитания зарождаются по плоскостям (110). Схематично основные характеристики дислокационных петель, вводимых на первой стадии релаксации эпитаксиальных напряжений в системе Ta/V, можно записать в виде

$$\mathbf{n} = [1\bar{1}0], \quad \mathbf{b} = 1/2 [1\bar{1}0], \quad \hat{n}\mathbf{b} = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{n} — нормаль к плоскости залегания петли.

Призматические петли типа (2) несовершенны и содержат дефект упаковки.

из электронограммы (рис. 1, е), увеличение толщины тантала до $h_{Ta} \geq 1.8$ нм приводит к потере когерентного сопряжения решеток и в направлении [001].

Электронно-микроскопический снимок двухслойной композиции Ta/V ($h_{Ta}=1.8$ нм) и поясняющая его схема приведены на рис. 2. Результаты рентгенодифрактометрических исследований свидетельствуют о сохранении вдоль [001] в слое Ta значительной остаточной деформации $\varepsilon_{[001]} \approx 2.9\%$. Вдоль ортогонального направления [110] эпитаксиальные напряжения почти полностью срелаксированы. На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2) видны дислокации несоответствия (ДН), о хорошей периодичности которых можно судить по дислокационным рефлексам на электронограмме (рис. 1, е). По картинам муара и дислокационным рефлексам установлено, что угол между линиями дислокаций и направле-

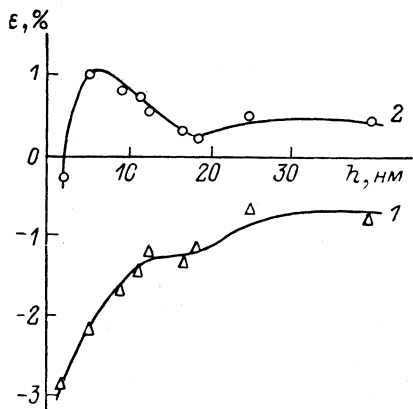


Рис. 3. Упругие деформации в пленке Ta вдоль направлений [110] (1) и [002] (2) в зависимости от ее толщины.

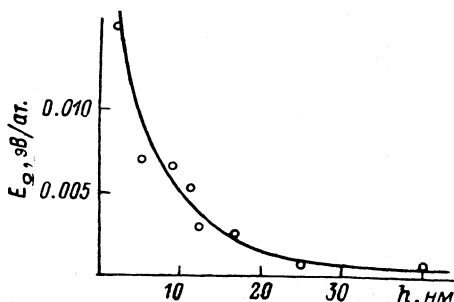


Рис. 4. Изменения упругой энергии, приходящейся на один атом пленки Ta, с ростом ее толщины.

нием [111] составляет $\approx 11^\circ$. Для определения периода дислокаций несоответствия $D=b'_k/f$, необходимого для компенсации несоответствия f , требуются значения проекции краевой компоненты вектора Бюргерса b'_k и величины f вдоль направления, перпендикулярного линиям дислокаций. Предположим, что в нашем случае $\mathbf{b}=1/2 [1\bar{1}1]$, т. е. петли вычитания стали совершенного типа по реакции (3а). Тогда

$$b'_k = (a_V + a_{Ta}) \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cos 9^\circ = 0.2707 \text{ нм}, \quad f = 0.071.$$

Полученный путем расчета период для дислокаций несоответствия $D=3.8$ нм очень хорошо согласуется с величиной $D=3.6$ нм, определенной из электронно-микроскопического снимка (рис. 2) и электронограммы (рис. 1, е). Данное обстоятельство позволяет утверждать, что наблюдаемые дислокации несоответствия действительно имеют вектор Бюргерса $\mathbf{b}=1/2 [1\bar{1}1]$.

Несомненно возникает вопрос, как из петель вычитания, образующихся по плоскостям (110), формируются ДН, линии которых лежат примерно посередине между направлениями [111] и [112] пленок. После достижения некоторого размера $R_2^{кр}$ петлям вычитания смешанного типа с $\mathbf{n}=[1\bar{1}0]$ и $\mathbf{b}=1/2 [1\bar{1}1]$ энергетически целесообразно переориентироваться и стать краевыми, т. е. $\hat{\mathbf{n}}\mathbf{b}=0$. В данном случае процесс переориентировки стимулируется нескомпенсированными напряжениями сжатия вдоль направления [001]. В результате разворота плоскость залегания петель занимает промежуточное положение между плоскостями (111) и (112). Объединение и взаимодействие развернутых петель приводит к образова-

нию периодически расположенных дислокаций несоответствия (рис. 2). Эту стадию релаксации можно представить следующим образом:

$$\text{поворот } n, \hat{nb} \approx 9^\circ, \text{ образование сетки ДН.} \quad (4)$$

Формирование сетки ДН полностью не завершает релаксацию эпитаксиальных деформаций в системе (110) Ta/V, как это обычно бывает при сопряжении по высокосимметричным плоскостям [1]. В данном случае в пленке Ta вдоль [001] еще остаются значительные остаточные деформации $\varepsilon_s \approx -2.9\%$.

Дальнейшее представление о характере релаксационных процессов в растущей пленке Ta дает рис. 3. Весьма неожиданной оказалась генерация деформаций противоположного знака (растяжения) в направлении

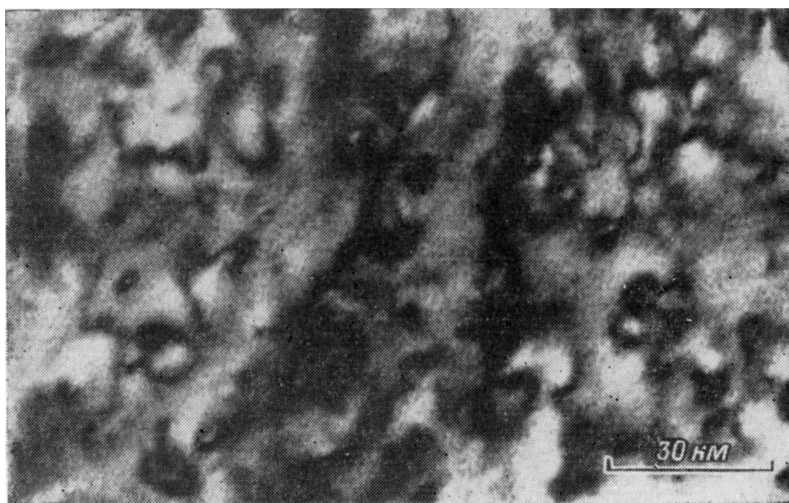


Рис. 5. Петли вычитания в пленке (110) Ta толщиной 16 нм.

[110] при увеличении толщины Ta. При этом сжимающая деформация вдоль ортогонального направления [001], как и удельная упругая энергия E_2 (энергия, приходящаяся на один атом кристалла) (рис. 4), непрерывно понижается с увеличением h_{Ta} . На электронно-микроскопических снимках пленок Ta толщиной $h_{Ta} > 2$ нм отчетливо выявляются дислокационные петли, размер которых при $h_{Ta} \approx 16$ нм достигает 3—5 нм (рис. 5), что свидетельствует о петлевом механизме релаксации остаточных упругих деформаций.

Полезную информацию о петлях вычитания можно извлечь из зависимости изменения числа узлов Δ_l в плоскости пленки Ta. Величина Δ_l характеризует изменение числа атомных плоскостей вдоль направлений [001] или [110] и определяется по формуле

$$\Delta_l = a_l^0 / a_l^h - 1, \quad (5)$$

где a_l^0 — значение периода решения вдоль одного из направлений при толщине $h_{Ta} \approx 2$ нм, принимаемое за исходное; a_l^h — период решетки при заданной толщине пленки Ta.

Далее средние деформации $\bar{U}_{\alpha i j}$, создаваемые хаотически распределенными в кристалле дислокационными петлями определенного типа и ориентации α , выражаются через такие характеристики отдельных петель, как вектор Бюргера b_α , единичный вектор нормали к плоскости петли $n_{\alpha j}$, ее площадь S_α , а также через плотность петель ν_α по формуле [5]

$$\bar{U}_{\alpha i j} = \nu_\alpha S_\alpha b_{\alpha i} n_{\alpha j} = C_b^\alpha \frac{b_{\alpha i}}{b_\alpha} n_{\alpha j}, \quad (6)$$

где C_b^a — концентрация вакансий в петлях данной ориентации и типа. Поскольку $\bar{U}_{aij} \approx \Delta_i$, то величина Δ_i дает информацию о концентрации вакансий, объединенных в петли вычитания.

Проанализируем характер изменения величин Δ_i и ϵ в пленке Та (рис. 6 и 3). После полной компенсации деформации вдоль направления $[1\bar{1}0]$ вновь образованным петлям вычитания невыгодно располагаться по плоскостям $(1\bar{1}0)$. В противном случае вдоль направления $[1\bar{1}0]$ будет нарастать деформация противоположного знака без компенсации ее вдоль $[001]$, что вызовет увеличение упругой энергии системы. Исходя из этого, можно заключить, что дальнейшая компенсация эпитаксиальных деформаций в пленке Та обеспечивается образованием петель вычитания по че-

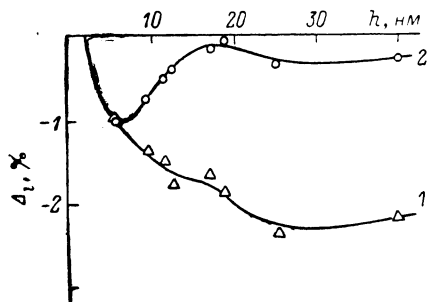


Рис. 6. Изменение числа узлов Δ_i в направлениях $[1\bar{1}0]$ (1) и $[001]$ (2) Та при увеличении толщины пленки тантала.

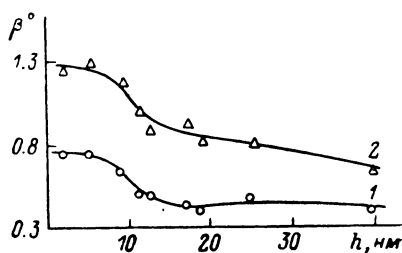


Рис. 7. Интегральная ширина рентгеновских отражений $(1\bar{1}0)$ (1) и (002) (2) Та в пленках различной толщины.

тырем наклонным плоскостями типа (101) , образующих с поверхностью пленки угол $\psi=60^\circ$. Эту стадию релаксации деформаций можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{n} = [101], \quad \mathbf{b} = 1/2 [101], \quad \hat{\mathbf{n}}\mathbf{b} = 0. \quad (7)$$

Поскольку такие петли имеют отличные от нуля проекции вектора Бюргерса и плоскости петли на оба рассматриваемые направления, они обеспечивают релаксацию остаточной сжимающей деформации вдоль $[001]$ и в то же самое время порождают растягивающие деформации вдоль $[1\bar{1}0]$. Придерживаясь ранее рассмотренной схемы эволюции петель в ОЦК кристаллах, следует рассмотреть изменение вектора Бюргерса и плоскости залегания наклонных петель. Превращение петель из несовершенных в совершенные по одной из реакций (3) не приведет к изменению Δ_i и ϵ , поскольку при этом сохраняется краевая компонента вектора Бюргерса, ответственная за изменение деформаций. Однако характер изменения величин $\Delta_{[1\bar{1}0]}$ и $\Delta_{[001]}$ при $h_{\text{Ta}} > 5$ нм (рис. 6) явно свидетельствует об изменении плоскости залегания петель. Уменьшение $\Delta_{[1\bar{1}0]}$ сопровождается увеличением $\Delta_{[001]}$, т. е. происходит перекачка узлов из одного направления в другое, что равнозначно повороту плоскости петель. Эволюция наклонных петель типа (7) может подобно реакциям (3) протекать двумя путями, приводящими к совершенным петлям с различными векторами Бюргерса

$$1/2 [101] + 1/2 [001] = 1/2 [111], \quad \hat{\mathbf{n}}\mathbf{b} \approx 35^\circ, \quad (8a)$$

$$1/2 [101] + 1/2 [\bar{1}01] = [001], \quad \hat{\mathbf{n}}\mathbf{b} = 35^\circ. \quad (8b)$$

Расчет, выполненный по формуле (6), показывает, что вклад в величину $\Delta_{[001]}$ от развернутых совершенных петель с $\mathbf{b}=1/2 [111]$ такой же, как и от неразвернутых наклонных петель (7) с $\mathbf{b}=1/2 [101]$. Следовательно, реакция (8a) и последующий поворот \mathbf{n} не обеспечивают экспериментально наблюдаемого уменьшения числа узлов вдоль $[001]$ за счет их увеличения вдоль ортогонального направления $[1\bar{1}0]$. Из этого следует, что на втором

этапе релаксации остаточных эпитаксиальных деформаций обеспечивается зарождением петель вычитания по наклонным плоскостям (101), превращением их в петли совершенного типа по реакции (8б) и последующим поворотом n

$$\text{поворот } n, \hat{nb} = 0. \quad (9)$$

Максимальное количество петель на втором этапе релаксации эпитаксиальных напряжений образуется в интервале толщины пленок тантала от 2 до 5 нм, о чем свидетельствует характер изменения ширины рентгеновских отражений при увеличении толщины пленки (рис. 7). Зародившиеся на начальном этапе петли последовательно преобразуются, достигая размеров $R_1^{кр}$ и $R_2^{кр}$. Оценка по формуле (6) показывает, что количество вакансий, необходимых для обеспечения экспериментально наблюдаемых значений Δ , равно $\sim 2 \div 3$ %. Упругая энергия всех петель, отнесенная к одному атому кристалла, составляет 0.011—0.017 эВ/атом, что превосходит снижение суммарной упругой энергии пленки Та при увеличении h_{Ta} с 2 до 5 нм.

Учитывая приведенный расчет, можно утверждать, что значительная часть петель на втором этапе релаксации зарождается не с поверхности пленки, а в ее объеме из конденсационных вакансий. Поведение таких вакансий определяется напряженным состоянием пленки. При наличии в пленке Та растягивающих напряжений конденсационные вакансии интенсивно объединяются в поры и даже образуют решетку пор [6]. В данном же случае сжимающие эпитаксиальные напряжения стимулируют вакансии объединяться в петли вычитания, которые, согласно механизму ИМПЗ (инициированное напряжениями преимущественное зарождение) [7], располагаются на плоскостях, выгодно ориентированных относительно действующих напряжений.

Следует обратить внимание на следующий интересный факт. Из всей совокупности рассмотренных экспериментальных результатов следует, что на первом этапе релаксации петли вычитания превращаются в совершенные по реакции (3а), а на втором — по (8б). Известно, что в Мо наблюдали лишь петли с $b=1/2 [111]$. В α -Fe наряду с такими петлями равновероятно встречаются и петли с $b=[100]$. Численные расчеты, проведенные в [4], показывают, что вероятность образования последних петель возрастает в ряду ОЦК металлов от Nb к Fe, что связывается авторами с различными параметрами упругой анизотропии кристалла $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$. У тантала, как и у железа, величина A больше 1, и в нем, по мнению авторов [4], должны образовываться петли двух типов. Действительно, как следует из анализа наших экспериментальных данных, в Та реализуются петли вычитания обоих типов. Вероятность появления петель того или иного типа определяется как величиной, так и направлением внешних механических напряжений.

Итак, сопряжение двух ОЦК металлов по низкосимметричной плоскости (110) по мере увеличения толщины верхней пленки приводит к многостадийному процессу релаксации эпитаксиальных напряжений посредством петель вычитания, который можно записать в виде следующей схемы:

I этап

- а) $n = [1\bar{1}0]$, $b = 1/2 [1\bar{1}0]$, $\hat{nb} = 0^\circ$,
- б) $n = [1\bar{1}0]$, $b = 1/2 [1\bar{1}1]$, $\hat{nb} = 35^\circ$,
- в) поворот n , $\hat{nb} \approx 9^\circ$, формирование сетки ДН,

II этап

- г) $n = [101]$, $b = 1/2 [101]$, $\hat{nb} = 0^\circ$,
- д) $n = [101]$, $b = [001]$, $\hat{nb} = 35^\circ$,
- е) поворот n , $\hat{nb} = 0^\circ$.

Вероятность протекания одной из сдвиговых реакций в плоскости петли, результатом которых является образование совершенных петель с векторами Бюргера $1/2 [1\bar{1}1]$ или $[001]$, существенно определяется внешними механическими напряжениями.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Косевич В. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С., Федоренко А. И.* Структура межкристаллитных и межфазных границ. М.: Металлургия, 1980. 250 с.
- [2] *Зубарев Е. Н., Козьма А. А., Стеценко А. Н., Федоренко С. З.* ФММ. 1986, т. 62, № 3, с. 590—594.
- [3] *Eyre В. L., Bullough R.* Phil. Mag., 1965, vol. 12, N 115, p. 31—39.
- [4] *Mathai С. С., Bacon D. J. J.* Nucl. Mater., 1984, vol. 125, N 2, p. 138—151.
- [5] *Кривоглаз М. А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 401 с.
- [6] *Палатник Л. С., Зубарев Е. Н., Козьма А. А.* и др. Кристаллография, 1987, № 2, с. 445—451.
- [7] *Bullough R.* Ann. Chim., 1984, vol. 9, N 3, p. 255—262.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступило в Редакцию
5 января 1988 г.
В окончательной редакции
21 марта 1988 г.