

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Н. С. Соколов, Е. Вихиль, С. В. Гастев, С. В. Новиков, Н. Л. Яковлев

Показано, что ионы Eu^{2+} являются чувствительным зондом, позволяющим по положению бесфононной линии люминесценции перехода $5d \rightarrow 4f$ измерять упругие деформации в эпитаксиальных слоях CaF_2/Si (111). Получена зависимость величины деформации в слое CaF_2 от его толщины в диапазоне 12—1100 нм. Показано, что слои толщиной 12—14 нм плоско сжаты, что связано с близким к псевдоморфному характером их роста ($a_{\text{CaF}_2} > a_{\text{Si}}$). При больших толщинах слои флюорита оказываются растянутыми, что вызвано возникновением дефектов, уменьшающих напряжения при температуре роста, обусловленные рассогласованием постоянных решеток слоя и подложки, и большей величиной коэффициента термического расширения CaF_2 по сравнению с Si.

В последние годы эпитаксиальные диэлектрические слои флюорита (CaF_2), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на кремнии [1], привлекают значительное внимание. Оно обусловлено разнообразными потенциальными применениями, связанными главным образом с разработкой трехмерных интегральных схем, и интересом к изучению фундаментальных свойств границы раздела ковалентный полупроводник—ионный диэлектрик [2].

В работах [3, 4] сообщалось о высоком кристаллическом качестве эпитаксиальных слоев CaF_2 на Si (111), измеренном путем изучения обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ в условиях каналирования, когда минимальный выход обратно рассеянных ионов составлял 3.0 ± 0.2 %, что совпадает с этой величиной в совершенных объемных монокристаллах флюорита. В [4], однако, в слое толщиной 20 нм вблизи интерфейса было обнаружено большое количество дефектов, концентрация которых быстро убывала по мере удаления от границы раздела. Авторы [5] предположили, что возникновение этих дефектов связано с наличием в структурах CaF_2/Si (111) деформаций, появляющихся как из-за большей постоянной решетки флюорита по сравнению с кремнием (на 0.6 % при комнатной температуре и около 2 % при температуре роста), так и из-за большего коэффициента термического расширения CaF_2 , чем Si. В этой работе для измерения деформаций изучалась угловая зависимость обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ в слоях CaF_2 разной толщины. Был сделан вывод о том, что эпитаксиальные слои флюорита толщиной от 30 до 200 нм находятся в состоянии плоского упругого растяжения.

В настоящей работе для измерения деформации слоев флюорита на кремнии эпитаксиальные пленки легировались ионами европия. По положению бесфононной линии люминесценции Eu^{2+} (переход $5d \rightarrow 4f$) впервые определены величины упругих деформаций в слоях CaF_2 толщиной от 12 до 1100 нм.

1. Получение эпитаксиальных слоев CaF_2/Si (111)

Эпитаксиальные слои легированного европием флюорита на подложках кремния КДБ-1 с ориентацией (111) 0° были выращены методом МЛЭ

на установке, описанной в [6]. Перед началом выращивания CaF_2 атомарно чистая поверхность подложки Si готовилась путем стандартной для кремниевой технологии химической очистки и последующего прогрева при 1280°C в течение 2 мин в условиях сверхвысокого вакуума. После охлаждения до температуры роста ($560\text{--}670^\circ\text{C}$) в картине дифракции быстрых электронов на отражение наблюдалась структура, характерная для реконструированной поверхности Si (111) 7×7 . Молекулярный пучок $\text{CaF}_2 + \text{EuF}_2$ создавался путем сублимации в графитовом тигле монокристаллов флюорита, содержащих 0.05 % двухвалентного европия. Скорость роста слоев CaF_2 составляла $0.2\text{--}0.5 \text{ \AA}/\text{с}$. Время охлаждения слоев от температуры роста до комнатной температуры определялось тепловой инерцией нагревателя подложек и составляло около 3 мин. Рабочее давление в установке во время роста находилось в пределах $10^{-7}\text{--}10^{-8}$ Па. Толщины слоев флюорита измерялись как с помощью эллипсометра (в диапазоне $10\text{--}200$ нм), так и путем анализа интерференционной структуры спектров отражения света при нормальном падении (для толщин $70\text{--}1100$ нм). Результаты эллипсометрических измерений обрабатывались в однослойной модели методом Холмса [7].

2. Фотолуминесценция Eu^{2+} и деформация пленки CaF_2

Двухвалентные ионы европия в CaF_2 замещают ионы Ca^{2+} и имеют конфигурацию основного электронного состояния $4f^7$ ($^8S_{7/2}$), которое является орбитальным синглетом и практически не расщепляется в кристаллическом поле. Ближайшее возбужденное состояние имеет конфигурацию $4f^6 5d$ и подвержено сильному влиянию кристаллического поля. Переходы в него из основного состояния приводят к наличию интенсивных полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра. При возбуждении кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ в эти полосы поглощения наблюдается яркая синяя люминесценция Eu^{2+} , спектр которой имеет электронно-колебательный характер с бесфонной линией 413.01 нм [8]. Ее ширина при различных температурах в совершенных монокристаллах флюорита не превышает $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$.

В [9] были исследованы сдвиг и расщепление этой линии под действием одноосного сжатия. Было показано, что при одноосном сжатии вдоль $\langle 111 \rangle$ линия 413 нм не расщепляется, а лишь сдвигается в длинноволновую сторону и величина энергетического смещения ΔE определяется соотношением

$$\Delta E = A (C_{11} + 2C_{12}) (\Delta V/V), \quad (1)$$

где $\Delta V/V$ — относительное изменение объема при деформации; C_{11} , C_{12} — упругие постоянные кристалла; $A = 0.45 \text{ см}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мм}^2$. Поскольку толщины эпитаксиальных слоев значительно меньше толщины подложки, а значения их упругих постоянных достаточно близки, можно считать, что слой CaF_2 на кремнии находится в плосконапряженном состоянии ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = P$, $\sigma_{zz} = 0$). Здесь x , y — произвольные ортогональные направления в плоскости слоя, а $z \parallel [111]$. Используя вид закона Гука для кубического кристалла [10], получим $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ и

$$\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} = -2 \frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}. \quad (2)$$

Поскольку в (1) $(\Delta V/V) = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$, нетрудно получить связь между деформацией в плоскости слоя ϵ_{xx} и величиной энергетического сдвига линии люминесценции ΔE ²

¹ Из уравнения (1) в [9] нетрудно получить $\Delta E = 2AP$, где $P > 0$ соответствует растяжению слоя.

² В аналогичное выражение в [6] вкралась ошибка, которая привела к завышению величин деформации слоя в 1.65 раза.

$$\varepsilon_{xx} = \frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{12A(C_{11} + 2C_{12})C_{44}} \Delta E. \quad (3)$$

Для разности деформаций в плоскости слоя и перпендикулярно ей имеем

$$\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz} = \Delta E / 4AC_{44}. \quad (4)$$

Подставляя значения упругих постоянных C_{ij} из [11] в (2)–(4), получим, что для гелиевых температур $\varepsilon_{zz} / \varepsilon_{xx} = -0.939$ и

$$\varepsilon_{xx} = 0.776 \cdot 10^{-4} \Delta E \text{ [см}^{-1}\text{]}, \quad \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz} = 1.504 \cdot 10^{-4} \Delta E \text{ [см}^{-1}\text{]}. \quad (5), (6)$$

Для эпитаксиального слоя CaF_2 толщиной около 50 нм в [5] было получено, что $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$. Поэтому, согласно (6), можно ожидать, что в нашем случае $\Delta E \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$.

Оценим также вклад эффекта Штарка, который в принципе мог бы играть роль из-за наличия электрического поля \mathcal{E} вблизи гетерограницы. В соответствии с [12] для рассматриваемого в настоящей работе случая $\mathcal{E} \parallel [111]$ энергетическое смещение бесфононной линии Eu^{2+} за счет квадратичного эффекта Штарка должно составлять $\Delta E = b\mathcal{E}^2$, где $b = -7 \times 10^{-13} \text{ см}^{-1} \cdot (\text{В/см})^{-2}$. Отсюда получим, что при $\mathcal{E} = 10^6 \text{ В/см}$ длинноволновое смещение этой линии составит всего 0.7 см^{-1} и поэтому влиянием электрического поля по сравнению с весьма сильными деформационными эффектами можно пренебречь.

Для измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцы помещались в гелиевый криостат с окнами из увиолевого стекла. Возбуждение ФЛ производилось азотным лазером ($\lambda = 337 \text{ нм}$), а ее регистрация осуществлялась с помощью решеточного монохроматора, неохлаждаемого фотоумножителя и схемы синхронного детектирования.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ ионов Eu^{2+} в области бесфононных переходов в исходном монокристалле CaF_2 : Eu^{2+} и эпитаксиальных слоях различной толщины. Видно, что спектральные положения максимумов бесфононной линии Eu^{2+} в объемном монокристалле и эпитаксиальных слоях различны. В самом тонком слое (кривая 2) максимум линии ФЛ смещен в длинноволновую сторону примерно на 0.4 нм; при увеличении толщины слоя линия ФЛ смещается в коротковолновую сторону (кривые 3, 4). Максимальное коротковолновое смещение наблюдается для кривой 5, полученной на слое толщиной 59 нм; при дальнейшем увеличении толщины величина коротковолнового сдвига уменьшается (кривые 6–8).

Постоянная решетки кристалла CaF_2 больше, чем кремния, при всех температурах, вплоть до гелиевых, где разница постоянных решетки составляет 0.3 %. Поэтому если предположить, что при эпитаксии флюорита на кремнии, как и для многих других эпитаксиальных систем, на начальных стадиях рост пленки происходит псевдоморфно (т. е. постоянная решетки пленки в плоскости границы раздела совпадает с постоянной решетки подложки), то можно ожидать, что такой слой CaF_2 на Si должен быть плоско сжат во всем диапазоне температур. При этом величина сжатия должна определяться разницей постоянных решетки слоя и подложки и при гелиевой температуре должна составлять около $-0.3 \cdot 10^{-2}$. Близкую величину сжатия мы наблюдаем для самого тонкого из исследованных слоев (рис. 2). Однако при увеличении толщины слоя деформация сжатия сменяется деформацией растяжения.

Наличие растяжения может быть объяснено, если считать, что при толщинах, больших 12 нм, в слое происходит образование точечных дефектов и дислокаций. Они снимают напряжения, обусловленные рассогласованием решеток, после чего начинается рост ненапряженного при температуре роста слоя CaF_2 . Если возникающие при росте дефекты замора-

живаются при охлаждении, то такой слой за счет большего у CaF_2 , чем у Si, коэффициента термического расширения будет испытывать деформацию растяжения при более низких температурах. При полном замораживании дефектов максимальная величина растяжения должна определяться разностью величин рассогласований решеток, слоя и подложки при температуре роста (560°C) и гелиевой температуре, при этом ϵ_{xx} должна составлять $1.5 \cdot 10^{-2}$. Однако наибольшая величина растяжения, наблюдаемая в образцах толщиной 50—60 нм, составляет $0.75 \cdot 10^{-2}$ (рис. 2). Меньшая величина деформации может быть связана как с наличием плоского сжатия при температуре роста, так и с частичным отжигом дефектов при охлаждении образцов. Можно видеть, что при дальнейшем увеличении

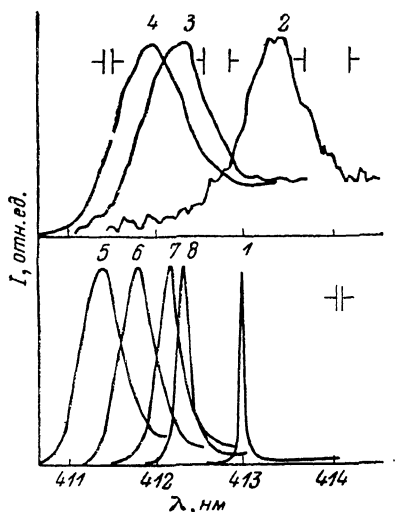


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ионов Eu^{2+} при 1.8 К в объемном монокристалле CaF_2 (1) и в эпитаксиальных пленках CaF_2/Si (111) (2—8), выращенных при температуре 560°C .

Толщина пленок, нм: 2 — 12, 3 — 17, 4 — 33, 5 — 59, 6 — 120, 7 — 295, 8 — 1100.

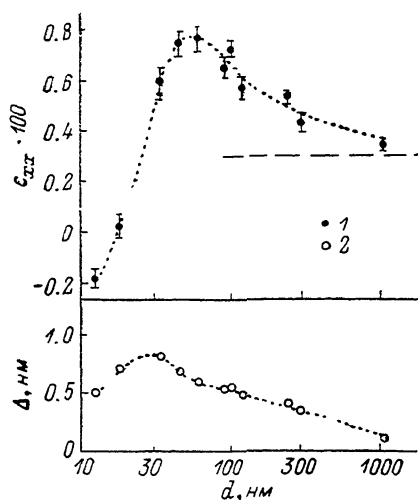


Рис. 2. Зависимости величины деформации в плоскости слоя ϵ_{xx} (1) и полуширины бесфоновой линии люминесценции Eu^{2+} (2) в слоях CaF_2/Si (111) при 1.8 К от толщины слоя d .

Пунктирные кривые приведены для наглядности.

толщины слоя его средняя деформация, измеренная по спектру ФЛ, существенно уменьшается. Хотя в настоящее время трудно дать подробное объяснение этому эффекту, можно предположить [5], что его наличие вызвано дополнительной перестройкой дефектной области вблизи границы раздела. Эта перестройка происходит за счет энергии деформации, накапливающейся в слое при охлаждении образца. Так как эта энергия пропорциональна толщине слоя, то в более толстых слоях происходит большая перестройка, наблюдаемая по уменьшению сдвига линии Eu^{2+} в спектрах ФЛ. Штриховой прямой на рис. 2 показана деформация в жидком гелии пленок, не напряженных при комнатной температуре; отсчитывая от этого уровня величины деформаций, получим их значения при комнатной температуре. Можно видеть, что в пленке толщиной 1100 нм при комнатной температуре напряжения практически полностью релаксированы.

В работе [13] показано, что в пластически деформированных монокристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ наблюдается значительное уширение бесфоновых линий поглощения и люминесценции, обусловленное наличием дислокаций и точечных дефектов. Из рис. 1, 2 видно, что полуширина линии люминесценции Eu^{2+} , а тем самым и степень дефектности эпитаксиального слоя CaF_2 сильно зависят от его толщины. При увеличении толщины слоя его дефектность вначале возрастает, что, по-видимому, связано с нарушением псевдоморфного характера роста, достигает максимума при 30 нм и затем монотонно спадает по мере увеличения толщины. В слое толщиной 1100 нм

полуширина бесфононной линии люминесценции не превосходит 6.5 см^{-1} , лишь в 2—3 раза превышая это значение в совершенных объемных монокристаллах флюорита. Интересно заметить, что наибольшая ширина линии ФЛ наблюдается в слое толщиной 30 нм, в то время как величина упругой деформации достигает максимума ($0.75 \cdot 10^{-2}$) в слое вдвое большей толщины.

На рис. 3 представлена бесфононная область спектра ФЛ Eu^{2+} в эпитаксиальных слоях $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}/\text{Si}$ (111) одинаковой толщины 34 ± 1 нм, но выращенных при различных температурах (560, 620, 670 °C). Наблюдаемое возрастание коротковолнового сдвига линии люминесценции по мере увеличения температуры роста согласуется с изложенной выше моделью, в которой этот сдвиг связывается главным образом с различием величин рассогласований постоянных решеток слоя и подложки при температуре роста и гелиевой температуре.

Таким образом, в настоящей работе впервые измерены упругие дефор-

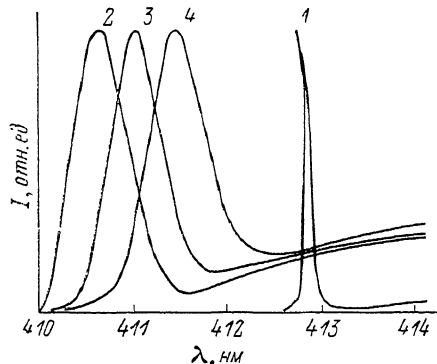


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ионов Eu^{2+} при 1.8 К в объемном монокристалле CaF_2 (1) и в эпитаксиальных пленках CaF_2/Si (2—4) толщиной 34 нм.

Температура выращивания пленок (°C): 2 — 670, 3 — 620, 4 — 560.

мации в эпитаксиальных слоях CaF_2/Si (111) в широком диапазоне толщин. По спектрам фотолюминесценции обнаружено наличие деформации плоского сжатия в слоях CaF_2 толщиной 12—14 нм, что указывает на близкий к псевдоморфному характеру роста этих слоев. При увеличении толщины слоя CaF_2 в нем появляются дефекты, уменьшающие напряжения при температуре роста и частично замораживающиеся при охлаждении. В этих условиях важную роль начинает играть значительно большая величина коэффициента термического расширения флюорита по сравнению с кремнием, что и приводит к растяжению эпитаксиального слоя CaF_2 .

Л и т е р а т у р а

- [1] Schowalter L. J., Fathauer R. W. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. 4A. N 3. P. 1026—1032.
- [2] Olmstead M. A., Uhrberg R. I. G., Bringans R. D., Bachrach R. Z. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 14. P. 7526—7532.
- [3] Asano T., Ishiwara H. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. N 4. P. 517—519.
- [4] Schowalter L. J., Fathauer R. W., Goehner R. P. et al. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 1. P. 302—308.
- [5] Hashimoto S., Peng J.-L., Gibson W. M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 10. P. 1071—1073.
- [6] Гастев С. В., Новиков С. В., Соколов Н. С., Яковлев Н. Л. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 16. С. 961—966.
- [7] Holmes D. A. // Appl. Optics. 1967. V. 6. N 1. P. 168—169.
- [8] Каплянский А. А., Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1962. Т. 13. № 2. С. 235—241.
- [9] Каплянский А. А., Пржевульский А. К. // Опт. и спектр. 1965. Т. 19. № 4. С. 597—610.
- [10] Nye J. F. Physical properties of crystals. Oxford, Clarendon Press, 1964. (Пер.: Дж. Най. Физические свойства кристаллов. М., 1967. 385 с.).
- [11] Ho P. L., Ruoff A. L. // Phys. Rev. 1967. V. 161. N 3. P. 864—869.
- [12] Еремин М. В., Каплянский А. А., Крылов В. А., Медведев В. Н. // Опт. и спектр. 1975. Т. 39. № 2. С. 317—323.
- [13] Вальковский С. Н., Васильев А. В., Логачева Е. И., Рыскин А. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3012—3018.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград
Гаванский университет
Куба

Поступило в Редакцию
27 июля 1988 г.