

©1994

## НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ: ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Sm}^{2+}$ В ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $\text{CaF}_2$

*Н.С.Аверкиев, В.С.Вишнин, Н.С.Соколов, Н.Л.Яковлев*

Экспериментально и теоретически рассмотрено неоднородное уширение резонансных линий упругими полями центров дилатации в полуограниченных средах при распределении упругих дефектов и зондов в узком приповерхностном слое (в тонкой пленке). В этом случае теоретически получена новая форма резонансной линии. Последняя может обладать существенной асимметрией, а для актуального случая тонких пленок и небольшой концентрации упругих дефектов Фурье-образ симметричной части формы линии не зависит от толщины пленки и затухает по закону  $\exp(-|t|^{2/3})$ . Развита теория позволила интерпретировать эксперимент по люминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в тонких эпитаксиальных слоях  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (111).

Хорошо известно, что неоднородное уширение резонансных линий (как для оптических линий, так и для линий магнитных резонансов — ЭПР, ЯМР, ЯКР), возникающее вследствие влияния электрических или упругих полей дефектов кристаллической решетки, при низких температурах является доминирующим. В [1,2] была развита статистическая теория неоднородного уширения резонансных линий, позволяющая из спектроскопических данных получать важную информацию о природе дефектов и их распределении в объеме кристалла.

Быстрый рост числа экспериментов по оптическим и ЭПР исследованиям поверхностных локальных центров и локальных центров в тонких пленках поставил задачу о форме неоднородно-уширенных резонансных линий в ограниченных средах. Это связано с тем, что в ограниченных средах по отношению к объемным кристаллам в неоднородном уширении проявляются два важных отличия. Во-первых, вследствие действия сил изображения качественно меняется вид упругих и электрических полей дефектов. При этом, как будет показано в настоящей работе, возникают новые компоненты упругого поля дефектов. Во-вторых, в ограниченных средах иное пространственное распределение дефектов, в частности оно может быть близким к двумерному. Эти два обстоятельства, как будет показано в нашей работе, качественно изменяют форму неоднородно-уширенных резонансных линий в ограниченных средах. Рассмотрение будет проведено на примере уширения полями упругих точечных дефектов, причем в качестве упругого точечного дефекта будет рассматриваться центр дилатации.

Развитая теория сравнивается с экспериментом по форме линии низкотемпературной фотолюминесценции центров  $\text{Sm}^{2+}$  в тонких эпитаксиальных слоях  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ .

## 1. Теория

Необходимо отметить, что форма линии ЭПР поверхностных центров обсуждалась ранее в [3], где исследовалась модель случайного распределения осей квантования парамагнитных центров, соответствующая порошкообразной ситуации. Мы же будем изучать случай локальных центров вблизи поверхности монокристалла. При этом механизм неоднородного уширения резонансной линии является качественно отличающимся от [3]. В нашем случае главные оси центров, линии резонансных переходов которых исследуются (в дальнейшем мы будем называть их зондами), являются фиксированными. Эта ситуация представляется более общей (поскольку не требует специального приготовления поверхности) и более актуальной, например, при рассмотрении эффектов в тонких монокристаллических пленках.

Мы будем рассматривать случай полуограниченной среды, когда точечные дефекты и зонды распределены вблизи ее границы. Такая ситуация может реализоваться в случае диффузионного легирования или в тонких монокристаллических пленках, когда упругие свойства подложки близки к упругим свойствам пленки. При этом будет исследоваться случай, когда ширина функции распределения дефектов и зондов у поверхности кристалла или в тонкой пленке меньше среднего расстояния между дефектами  $n_d^{-1/3}$  и между зондами  $n^{-1/3}$  ( $n_d$  и  $n$  — концентрации соответственно дефектов и зондов). Эта ситуация соответствует квазидвумерному распределению дефектов и зондов и требует малости концентраций  $n_d$  и  $n$ . Эти предположения являются выполнимыми в реальных случаях. Так, при диффузионном легировании у поверхности кристаллов часто возникают «облака» точечных дефектов, а на основе современной молекулярно-лучевой эпитаксии тонких пленок может быть реализован случай относительно малых концентраций дефектов и их квазидвумерного распределения.

Последнее означает, что анализ формы линии можно производить на основе статистической теории формы резонансных линий [1,2]. Ниже будет изучен наиболее актуальный случай линейной связи сдвига частоты зонда  $\Delta\omega$  с компонентами тензора деформации. В ситуации, когда величина  $\Delta\omega$  определяется главным образом полносимметричной деформацией (такой случай реализуется в пленках  $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}/\text{Si}(111)$ ), имеем

$$\Delta\omega = D \operatorname{div} \mathbf{u}, \quad (1)$$

где  $D$  — константа электрон-решеточного взаимодействия,  $\mathbf{u}$  — вектор смещения. Как следует из (1), зависимость  $\operatorname{div} \mathbf{u}$  от расстояний  $\mathbf{r}$  между зондом и уширяющими линию упругими или заряженными дефектами приводит к аналогичным зависимостям  $\Delta\omega$ . Именно вид этих зависимостей наряду с функциями распределения дефектов и зондов определяет форму резонансной линии. Новая зависимость  $\Delta\omega(\mathbf{r})$

в случае ограниченных сред наряду с квазидвумерностью распределения центров приводит к новым типам формы линии по сравнению с рассмотренным ранее случаем объемных эффектов в неоднородном уширении. Перейдем теперь к анализу вида  $\text{div } \mathbf{u}$  в нашем случае, затем вычислим форму резонансной линии, опираясь на статистическую теорию.

В качестве упругого точечного дефекта рассмотрим наиболее простой его тип — центр дилатации. В упругой изотропной среде без учета ограниченности матрицы центр дилатации не создает полностью симметричную деформацию ( $\text{div } \mathbf{u} = 0$ ). С учетом ограниченности среды здесь возникает  $\text{div } \mathbf{u} \neq 0$ , и тем самым отличен от нуля сдвиг резонансной частоты (1), индуцированный полностью симметричными полями центров дилатации. Таким образом, эффект ограниченности среды приводит к появлению новой компоненты упругого поля дефекта, которая вызывает сдвиги частот и уширение линии. Действительно, расчет в рамках теории упругости приводит к индуцированному центром дилатации относительному изменению объема при деформации.

Как известно, центр дилатации описывается сосредоточенной силой, выражающейся через градиент от  $\delta$ -функции. Тогда уравнение для определения вектора смещения  $\mathbf{u}$  в полуограниченной изотропной среде ( $z > 0$ ) может быть записано в виде

$$\text{grad div } \mathbf{u} + (1 - 2\sigma)\Delta \mathbf{u} = \tilde{f}\nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2)$$

Здесь  $r_0(x_0 = 0, y_0 = 0, z_0 > 0)$  — координаты дефекта;  $\mathbf{r}(x, y, z)$  — координаты зонда;  $\sigma$  — коэффициент Пуассона;  $\tilde{f}$  — постоянная, определяющая мощность центра дилатации. По порядку величины  $\tilde{f}$  равна изменению объема в месте расположения дефекта (в кубическом кристалле или в изотропной среде  $\tilde{f}$  равна изменению объема кристалла, вызванному центром дилатации). Граничные условия при  $z = 0$  требуют отсутствия напряжений на границе твердое тело–вакуум.

Уравнение (2) удобно решать, разлагая вектор смещения в интеграл Фурье и пользуясь симметрией в плоскости  $(x, y)$ . В результате для величины  $\text{div } \mathbf{u}$ , определяющей относительное изменение объема, получаем

$$\text{div } \mathbf{u} = \frac{\tilde{f}}{4\pi(1 - \sigma)r^3} \left[ 1 - \frac{3(z + z_0)^2}{r^2} \right], \quad (3)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + (z + z_0)^2 \quad (3a).$$

Для положения зонда или центра дилатации в объеме образца  $z + z_0 \rightarrow \infty$ . Как следует из (2),  $\text{div } \mathbf{u} \rightarrow 0$  и, согласно (1), сдвиг линий отсутствует. Таким образом, выражение (3) полностью обусловлено эффектом сил изображения.

Подставляя (3) в (1), находим окончательно

$$\Delta\omega = F r^{-3} \left[ 1 - \frac{3(z + z_0)^2}{r^2} \right], \quad (4)$$

где  $F = \tilde{f}D/4\pi(1 - \sigma)$ . Из (4) следует, что сдвиг частоты зонда зависит от четырех переменных  $x, y, z$  и  $z_0$ . Будем полагать, что распределения

значений  $x, y, z, z_0$  в тонком поверхностном слое кристалла или в тонкой пленке (толщиной  $L$ ) соответствуют однородному распределению. Тогда форма неоднородно-уширенной центрами дилатации резонансной линии в рамках статистической теории представляется в виде

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \frac{1}{L} \int dz_0 e^{-\frac{N}{SL}} \int \int \int [1 - \exp(i\Delta\omega t)] dx dy dz, \quad (5)$$

где  $N$  — число центров дилатации,  $S$  — площадь тонкой пленки или поверхности кристалла,  $\Delta\omega$  удовлетворяет (4).

Учитывая вид зависимости  $\Delta\omega(x, y, z, z_0)$ , получаем, что для относительно тонких пленок и малых концентраций дефектов, когда выполняется неравенство  $NL^2/S \ll 1$ ,  $\Delta\omega(x, y, z, z_0)$  является плавной функцией  $z_0$  для всех вкладов в  $J(\omega)$ , исключая ее далекие крылья. Это позволяет при интегрировании по  $z_0$  в (5) воспользоваться теоремой о среднем, что приводит к виду  $J(\omega)$ , соответствующему приближению статистической теории, где интегралы по координатам дефекта и зонда берутся одинаковым образом

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\frac{N}{SL^2}} \int \int \int \int [1 - \exp(-i\Delta\omega t)] dx dy dz dz_0. \quad (6)$$

Введя в (6) в качестве переменной интегрирования  $\xi = Ft/\tau^3$  и соответствующие угловые переменные и проведя интегрирование по последним, находим

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\frac{\pi N}{3SL^2} F^{4/3} t^{4/3}} [I_1(t) + I_2(t)], \quad (7)$$

$$I_1(t) = \int_b^{\infty} \frac{d\xi}{\xi^{7/3}} \left[ 1 + i \frac{e^{i2\xi} - e^{-i\xi}}{3\xi} \right], \quad (8)$$

$$I_2(t) = \int_0^b \frac{d\xi}{\xi^{7/3}} \left\{ \frac{\xi^{2/3}}{b^{2/3}} + i \frac{e^{-i\xi} [e^{3i\xi^{5/3} b^{-2/3}} - 1]}{3\xi} \right\}, \quad (9)$$

где  $b = Ft/L^3$ . Вторично учитывая использованную ранее малость фактора  $NL^2/S \ll 1$  при вычислении (7)–(9), для случая уширения центрами дилатации одного типа приходим к форме линии вида

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\nu |\alpha t|^{2/3} + i\nu |\beta t|^{2/3} \text{sign} t}, \quad (10)$$

$$\alpha = F \left[ \frac{\pi}{3} \int_0^{\infty} d\xi \left( \frac{1 - \cos \xi}{\xi^{5/3}} \right) \right]^{3/2}, \quad (11)$$

$$\beta = F \left[ \frac{\pi}{3} \int_0^{\infty} d\xi \frac{\sin \xi}{\xi^{5/3}} \right]^{3/2}, \quad (12)$$

где  $\nu = N/S$ . Численный расчет показывает, что  $\beta/\alpha = 2.30$ .

Из (10)–(12) следует, что в пределе  $NL^2/S \ll 1$  рассматриваемая форма линии не зависит от толщины пленки. Кроме того, она имеет еще три важные черты. Во-первых, Фурье-образ симметричной части линии убывает как  $\exp(-|t|^{2/3})$  — более медленно, чем в случае лоренциана, у которого убывание определяется  $\exp(-|t|)$ . Это означает, что симметричная часть новой формы линии (рис. 1) обладает более развитыми крыльями даже по сравнению с лоренцианом (рис. 2). Во-вторых, новая форма линии существенно асимметрична (рис. 1), причем асимметрия настолько велика, что сдвиг максимума резонансной линии приблизительно в 2.5 раза превосходит полуширину на полувысоте симметричной части линии. Наконец, ширина полученной асимметричной формы линии и сдвиг ее максимума пропорциональны  $\nu^{3/2}$ . Необходимо отметить, что полученная форма линии не могла быть корректно описана на основе метода моментов, что непосредственно следует из (10).

В реальной ситуации возможно существование центров дилатации по крайней мере двух типов, а именно центров с противоположными знаками мощности  $\tilde{f}$  (в дальнейшем центры типа (1) и (2)). Например, такой случай реализуется, когда сосуществуют центры дилатации, связанные с вакансиями и междоузельными атомами. Тогда в (10) надо сделать замену

$$\begin{aligned} \nu\alpha^{2/3} &\rightarrow \nu_1\alpha_1^{2/3} + \nu_2\alpha_2^{2/3}, \\ \nu\beta^{2/3} &\rightarrow \nu_1\beta_1^{2/3} - \nu_2\beta_2^{2/3}, \end{aligned} \quad (13)$$

что соответствует свертке двух форм линий, уширенных центрами дилатации противоположного знака. В этом случае возможна взаимная компенсация их вкладов в асимметрию  $J(\omega)$ , когда  $\nu_1\beta_1^{2/3} \approx \nu_2\beta_2^{2/3}$ . Тогда может иметь место и форма линии, соответствующая симметричной части  $J(\omega)$  в выражении (10). В дальнейшем мы покажем, что в нашем эксперименте реализуется именно эта ситуация.

В противоположном предельном случае при  $NL^2/S \gg 1$ , как следует из (5), исследуемая форма линии также асимметрична и может быть представлена в виде разложения в ряд по моментам. В то время как первый момент оказывается равным нулю, при достаточно большом значении параметра  $NL^2/S$  симметричная часть формы линии приближается к  $\sim \alpha_0^{-5/6} L^{-1} \gamma(5/6, \alpha_0 L^3)$ , где  $\alpha_0 = 8(\hbar\omega)^2/\pi^2 D^2 \nu$  и  $\gamma(n, m)$  — неполная гамма-функция. Ширина симметричной части

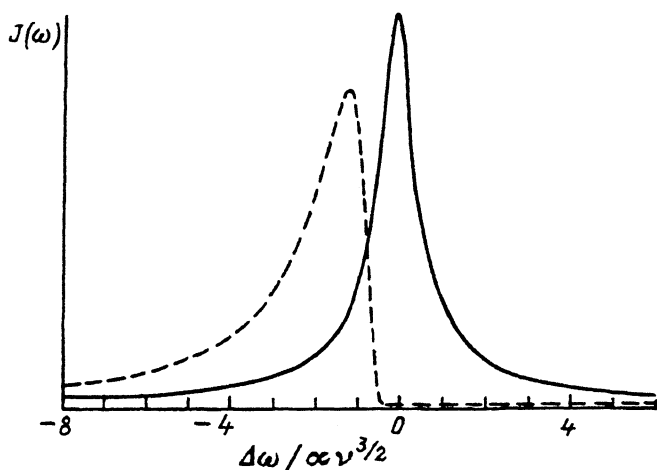


Рис. 1. Форма неоднородно-уширенной резонансной линии при уширении центрами дилатации в узком поверхностном слое ( $NL^2/S \ll 1$ ).

Сплошная кривая — при взаимной компенсации асимметрии центрами дилатации разных знаков ( $\beta = 0$ ), штриховая кривая — уширение центрами дилатации одного знака ( $\beta = 2.30\alpha$ ).

линии  $\omega_{1/2} \sim D\nu^{1/2}L^{-3/2}$  превосходит эффекты асимметрии. В этом предельном случае особенность формы линии состоит в том, что ее полуширина, обязанная влиянию центров дилатации, убывает с увеличением толщины пленки.

Необходимо также отметить, что с учетом кубической анизотропии среды неравная нулю  $\text{div } \mathbf{u} \neq 0$  возникает из-за центров дилатации и в трехмерных неограниченных кристаллах. В связи с этим представляется важным проанализировать роль анизотропии кристаллической решетки при формировании  $\text{div } \mathbf{u}$  центром дилатации в полугораниченной среде. Расчет показал, что в предположении ма-

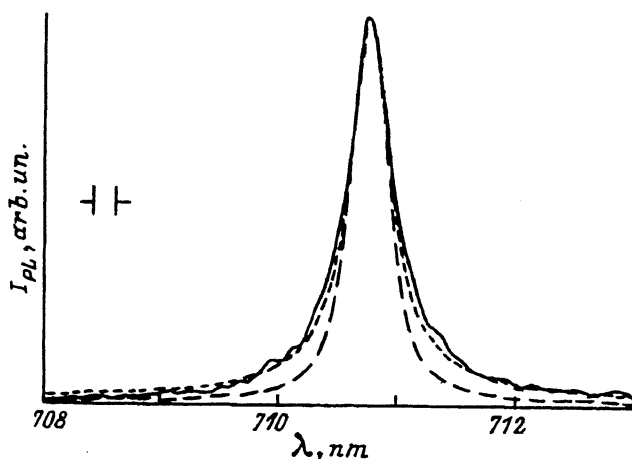


Рис. 2. Форма линии люминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в тонкой пленке  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (111) толщиной  $L = 7$  nm (сплошная кривая), ее аппроксимация на основе рассматриваемой теории (пунктирная кривая) и лоренцов контур той же ширины на половине высоты (штриховая кривая).

лой кубической анизотропии упругих свойств кристалла (параметр  $\varepsilon = ((C_{11} - C_{12} - 2C_{44})/2C_{44})^{1/2}$ ,  $\varepsilon \ll 1$ ) полученное нами выражение для  $\text{div } u$  (3) остается справедливым вплоть до членов второго порядка малости по параметру  $\varepsilon$ . Это обстоятельство указывает на справедливость наших результатов и при не слишком малой анизотропии упругих свойств. Можно показать, что и для не малого  $\varepsilon$  добавочные вклады в  $\text{div } u$  лишь увеличивают интенсивность крыльев линии  $J(\omega)$ . Таким образом, даже при существенной анизотропии упругих свойств, которая не может рассматриваться в качестве малой, симметричная часть линии  $J(\omega)$  будет характеризоваться «сверхлоренцовыми» крыльями, более мощными, чем в случае изотропной среды (10).

## 2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои легированного самарием флюорита выращивались на подложках Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [4]. Атомно-чистая поверхность кремния готовилась путем стандартной химической очистки и последующего прогрева при  $1280^\circ \text{C}$  в течение 2 min в условиях сверхвысокого вакуума. При последующем охлаждении подложки до температуры ниже  $830^\circ \text{C}$  в картинах дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение наблюдалась сверхструктура, характерная для реконструированной поверхности Si(111)  $7 \times 7$ . Пучок молекул флюорита создавался за счет сублимации небольших кусочков монокристаллического  $\text{CaF}_2:\text{Sm}$  в эффузионной ячейке с тиглем из стеклоуглерода. Скорость роста слоев флюорита измерялась по осцилляциям интенсивности ДБЭ и составляла  $1-3 \text{ nm/min}$ . Рабочее давление в установке во время роста составляло  $10^{-7}-10^{-8} \text{ Pa}$ . Первые два-три монослоя  $\text{CaF}_2$  выращивались при температуре  $770^\circ \text{C}$ , что приводило к формированию хорошо структурно-упорядоченной границы раздела  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . Затем рост прекращался, температура подложки понижалась до  $100^\circ \text{C}$  и рост продолжался до достижения требуемой суммарной толщины слоя флюорита. Такая методика двухстадийного роста позволяла выращивать эпитаксиальные слои  $\text{CaF}_2:\text{Sm}$ , когерентные с подложкой кремния и не содержащие дислокаций несоответствия. В картинах ДБЭ от поверхности слоя флюорита наблюдались отчетливые тяжи, что указывало на монокристаллическую структуру слоя и гладкость его поверхности в атомном масштабе.

Для измерения спектров фотолюминесценции образцы погружались непосредственно в жидкий гелий, находящийся в стеклянном криостате. Возбуждение фотолюминесценции производилось He-Ne лазером, а его регистрация производилась с помощью двойного решеточного монохроматора, охлажденного фотоумножителя и схемы счета фотонов [5,6].

## 3. Экспериментальные результаты и их сопоставление с теорией

Проанализируем теперь экспериментальные результаты изучения формы линии фотолюминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в тонких пленках  $\text{CaF}_2$  на подложке Si(111). Сразу отметим, что поскольку величины упругих постоянных пленки и подложки весьма близки, то можно полагать, что как

центры дилатации, так и зонды ( $\text{Sm}^{2+}$ ) распределены в поверхностном слое кристалла с упругими свойствами, подобными  $\text{CaF}_2$ , а толщина этого слоя равна толщине пленки  $L$ .

Использованный здесь тип зонда является весьма благоприятным для изучения неоднородного уширения упругими полями вблизи поверхности, где  $\text{div } \mathbf{u} \neq 0$ . Рассмотрим этот вопрос более подробно. Как известно, ионы двухвалентного самария в кристалле  $\text{CaF}_2$  замещают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . При их оптическом возбуждении наблюдается интенсивная люминесценция, спектр которой при температуре гелия состоит из узкой бесфононной линии ( $\lambda_0 = 708.5$  нм в ненапряженных кристаллах флюорита) и широкого вибронного крыла, простирающегося в длинноволновую часть спектра. Начальное состояние этого и излучательного перехода имеет симметрию  $\Gamma_1^-$  и принадлежит к смешанной электронной конфигурации  $4f^5 5d$ . Сильная зависимость энергии этого состояния от расстояния между ионами самария  $\text{Sm}^{2+}$  и ближайшими ионами основной решетки обуславливает значительное изменение положения линии люминесценции в упруго деформированных кристаллах из-за наличия полносимметричной деформации. Конечное состояние  $\Gamma_4^+$  ( ${}^7F_1$ ) обсуждаемого излучательного перехода принадлежит к оболочке  $4f^6$ . Энергия этого состояния значительно слабее зависит от деформации кристалла, что вносит относительно небольшой вклад в сдвиг линии люминесценции, наблюдаемой в одноосно деформированных кристаллах [7].

Таким образом, симметрия возбужденного электронного состояния, где электрон-фононное взаимодействие максимально, такова, что в линейном по смещениям ионов решетки приближении изменения энергии наблюдаемого перехода  $\Delta E$  определяется соотношением

$$\Delta E = A(C_{11} + C_{12}) \frac{\Delta V}{V}, \quad (14)$$

где  $\Delta V/V$  — относительное изменение объема при деформации,  $C_{11}$  и  $C_{12}$  — упругие постоянные  $\text{CaF}_2$ ,  $A = 4.04 \text{ ст}^{-1} \cdot \text{квач}^{-1}$  [8]. Выражение (14) точно соответствует формуле (1), которая описывает сдвиг частоты в упругом поле центров дилатации в исследуемой модели. В связи с этим можно ожидать, что изучение формы линии фотолюминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в пленках  $\text{CaF}_2$  является одним из наиболее информативных экспериментов по выявлению эффекта упругих полей центров дилатации.

Отметим, что эффект неоднородного уширения рассматриваемой линии вследствие электрических полей дефектов возникает лишь во втором порядке по электрическому полю в отличие от линейного эффекта по полю деформаций ( $\text{div } \mathbf{u}$ ). Это соответствует малости электрополевого вклада в уширение линии по сравнению с вкладом от полей дефектов. Последнее позволяет в дальнейшем при сравнении теории и эксперимента изучать именно деформационное неоднородное уширение.

Эксперимент показал, что для относительно тонких пленок с  $L = 7$  нм в случае достаточно узких линий с шириной  $\sim 0.3$  нм, где можно ожидать выполнения неравенства  $NL^2/S \ll 1$ , наблюдается



практически симметричная линия с более сильными крыльями по сравнению с лоренцианом (рис. 2). Отсутствие асимметрии наблюдаемой неоднородно-уширенной линии может интерпретироваться как результат действия центров дилатации противоположных знаков (т.е. и с положительной, и с отрицательной мощностью), прежде всего вакансий и атомов в междоузлиях. Действительно, хорошо известно [9], что при МЛЭ вакансии образуются практически всегда. Например, при МЛЭ арсенидов доминируют вакансии мышьяка. Их концентрация, т.е. стехиометрия пленки, зависит от соотношения потоков элементов. Однако в случае фторидов ситуация при МЛЭ качественно иная: здесь стехиометрия автоматически соблюдается за счет того, что пучок  $\text{CaF}_2$  только один, и при этом молекулярный. В результате в таком случае каждая вакансия кальция будет сопровождаться двумя вакансиями фтора. Однако из-за большой подвижности анионной подрешетки в кристаллах со структурой флюорита такая ситуация не будет стабильной и будет переходить в ситуацию равного количества вакансий кальция и ионов кальция в междоузлиях. Мощности соответствующих центров дилатации приблизительно равны по модулю, а это при одинаковом их количестве дает симметричную форму линии в соответствии с (10), (13).

Аппроксимация экспериментальной формы линии (рис. 2) с помощью теоретической зависимости (10) при условии компенсации эффекта асимметрии линии вкладом центров дилатации разных знаков показала хорошее согласие теории и эксперимента (среднеквадратичное отклонение  $\sim 10^{-3}$  от амплитуды в максимуме). При этом из величины наблюдаемой ширины линии с использованием соответствующих значений константы электрон-решеточного взаимодействия и упругих постоянных находим, что  $\bar{f}n^{3/2} = 2.5 \cdot 10^{-3} (\text{cm}^{3/2})$ . Если центр дилатации создает смещение  $\delta x = 0.01 \text{ nm}$ , то из последней оценки следует, что концентрация центров дилатации  $n = 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , что представляется разумной величиной для тонких пленок. Одновременно для этих значений параметров выполняется используемое в теории неравенство  $NL^2/S = nL^3 \ll I$  при  $L = 7 \text{ nm}$ .

При увеличении толщины пленки, что соответствует росту числа центров дилатации  $N$ , из развитой теории следует ожидать более широкую, но также симметричную форму линии, однако с крыльями, более слабыми, чем у лоренциана. Именно такое поведение формы линии и наблюдается экспериментально (рис. 3) для линии шириной  $\sim 0.4 \text{ nm}$  в пленке толщиной  $20 \text{ nm}$ .

Для прямой экспериментальной проверки существования асимметрии линии, уширенной центрами дилатации, которая предсказывается теорией, был поставлен специальный эксперимент: были выращены структуры с введением в них барием из пучка  $\text{BaF}_2$ . Тогда можно считать, что в исследуемом случае наряду с исходным механизмом уширения вследствие полей вакансий Са и междоузельных атомов Са, которые приводят к симметричной линии, действует дополнительный механизм уширения, обязанный упругим полям центров дилатации одного знака: ионов бария, замещающих ионы кальция. Постоянная решетки фторида бария  $0.620 \text{ nm}$ , что на 14% больше, чем у  $\text{CaF}_2$ , так что ион бария является центром дилатации с  $\beta < 0$ .

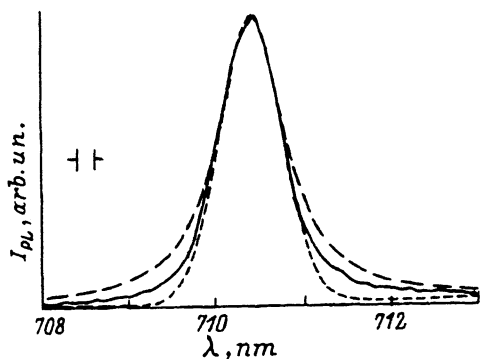


Рис. 3. Форма линии люминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в пленке  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (111) толщиной 20 нм (сплошная кривая) в сравнении с лоренцовым (штриховая кривая) и гауссовым (пунктирная кривая) контурами той же ширины на половине высоты.

Спектр люминесценции структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с 0.5 ат. % Ва изображен на рис. 4 (сплошная кривая). Аппроксимация формы линии по формуле (10) дает  $\beta_{\text{sum}} = 70 \pm 15$  и  $\alpha_{\text{sum}} = 350 \pm 15$  GHz. Аддитивными величинами, определяющими уширение линии (10), являются соответственно  $\beta^{2/3}$  и  $\alpha^{2/3}$ . Так как в рассматриваемом случае вся асимметрия обусловлена Ва, то  $\beta_{\text{Ba}}^{2/3} = 17 \text{GHz}^{2/3}$  и по формулам (11), (12)  $\alpha_{\text{Ba}}^{2/3} = 10 \text{GHz}^{2/3}$ , тогда от вакансий и междоузельных ионов  $\text{Ca}\alpha_{\text{Ca-Ca}}^{2/3} = \alpha_{\text{sum}}^{2/3} - \alpha_{\text{Ba}}^{2/3} = 40 \text{GHz}^{2/3}$ , что весьма близко к параметру уширения  $\alpha_0^{2/3} = 33 \text{GHz}^{2/3}$  в чистой структуре (рис. 2), выращенной при тех же условиях. Таким образом, наблюдаемая асимметрия линии находит объяснение в рамках предлагаемого механизма уширения линий.

Отметим, что при интерпретации экспериментально наблюдаемого сдвига резонансной линии необходимо принимать во внимание, что наряду с полем дефектов к сдвигу линии приводит и квазиоднородная деформация пленки из-за различия постоянных решеток пленки и подложки. Поэтому максимум линии люминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в пленках  $\text{CaF}_2$  когерентных (псевдоморфных) с подложкой Si расположен при 710.4 нм,

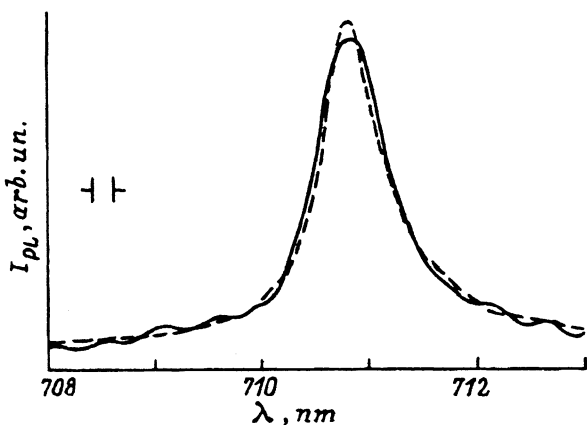


Рис. 4. Спектр бесфонной линии фотолюминесценции  $\text{Sm}^{2+}$  в структуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (111), содержащей 0.5 % Ва (сплошная линия) и ее аппроксимация в соответствии с развитой теорией (пунктирная линия).

что соответствует величине плоского сжатия, равной разнице постоянных решетки (0.3%). Таким образом, можно сделать вывод, что развитая теория, которая привела к новой форме неоднородно-уширенной резонансной линии, согласуется с экспериментом.

Проведенное рассмотрение неоднородного уширения резонансных линий в тонких приповерхностных слоях свидетельствует о высокой информативности исследования формы линии для определения природы дефектов вблизи поверхности кристалла и в тонких пленках. Отметим, что аналогично может быть проведен и анализ неоднородного уширения электрическими полями точечных заряженных дефектов и упругими полями дислокаций в тонких пленках, которое также приводит к отличию соответствующих форм линии от случая объемных образцов [10]. Все это указывает на перспективность экспериментальных и теоретических исследований формы резонансных линий (как оптических, так и линий магнитных резонансов) с целью резонансной дефектоскопии полугограниченных сред.

#### Список литературы

- [1] Anderson P.W., Weiss P.R. // *Rev. Mod. Phys.* 1953. V. 25. 269 p.
- [2] Stoneham A.M. // *Proc. Phys. Soc.* 1966. V. 89. 909 p.
- [3] Ройцин А.Б., Маевский В.М. // *УФН.* 1989. Т. 159. № 2. С. 297-334.
- [4] Гастев С.В., Новиков С.В., Соколов Н.С., Яковлев Н.Л. // *Письма в ЖТФ.* 1987. Т. 13. № 16. С. 961-966.
- [5] Sokolov N.S., Yakovlev N.L., Almeida J. // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. N 7. P. 883-885.
- [6] Sokolov N.S., Alvarez J.C., Yakovlev N.L. // *Appl. Surf. Sci.* 1992. V. 60/61. P. 421-425.
- [7] Каплянский А.А., Пржеvusкий А.К. // *Опт. и спектр.* 1966. Т. 20. № 6. С. 1045-1057.
- [8] Игнатъев И.В., Овсянкин В.В. // *Опт. и спектр.* 1980. Т. 49. № 3. С. 538-546.
- [9] Hurler D.T.G. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1979. V. 40. P. 613-646.
- [10] Averkiev N.S., Vikhnin V.S., Sokolov N.S., Yakovlev N.L. // *Proc. XII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials (ICDIM-92).* Nordkirchen, 1992. V. 2. P. 1271-1273.

Физико-технический институт  
им.А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
18 ноября 1993 г.