

05.2; 07; 12

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ CaF_2 НА $Si(111)$
МЕТОДАМИ ПРИМЕСНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
И СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

Х.К. Альварес, А.Ю. Казимиров,
М.В. Ковальчук, А.Я. Крейнс,
Н.С. Соколов, Т.Ю. Фидченко,
Н.Л. Яковлев

Эпитаксиальные диэлектрические слои флюорита CaF_2 , выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на $Si(111)$, привлекают значительное внимание благодаря их разнообразным потенциальным применениям в микроэлектронике и интересу к фундаментальным исследованиям границы раздела ковалентного полупроводника Si и ионного диэлектрика CaF_2 [1, 2]. Настоящая работа посвящена изучению структуры границы раздела $CaF_2/Si(111)$ и деформированного состояния пленок флюорита толщиной 10 нм, выращенных при разных температурах. Исследование гетероэпитаксиальных структур проводилось методами примесного фотолюминесцентного зонда [3, 4] и стоячих рентгеновских волн [5, 6].

Для выращивания слоев CaF_2 на $Si(111)$ методом МЛЭ была применена установка, описанная в [3]. Хорошо сориентированные подложки кремния с размерами $10 \times 7.5 \times 2.5$ мм были тщательно химически и термически (*in situ*) очищены. Перед эпитаксией в картине дифракции быстрых электронов (ДБЭ) наблюдалась отчетливая сверхструктура 7×7 , типичная для атомно-чистой поверхности $Si(111)$. Рост слоя начинался при температуре подложки $T_i = 770$ °С, которая была достаточно высокой для десорбции первого монослоя фтора и формирования доминирующего типа связи на интерфейсе $Ca-Si$ [9, 10]. После выращивания трех монослоев флюорита шторка источника CaF_2 закрывалась и температура подложки изменялась до величины $T_i = 100 \dots 770$ °С. Затем рост был продолжен таким образом, чтобы общая толщина пленки была близка к 10 нм.

Для последующей характеристики эпитаксиальных слоев CaF_2 по спектрам примесной фотолюминесценции (ФЛ) слои в процессе роста легировались ионами Sm^{2+} путем помещения в источник монокристаллов CaF_2 , содержащих 0.3% Sm . Для возбуждения ФЛ использовался He-Ne лазер. Измерение спектров ФЛ при $T=1.7$ К производилось с помощью двойного решеточного монохроматора и охлаждаемого фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов.

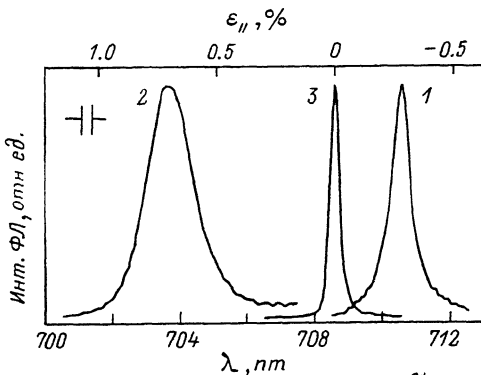


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции ионов Sm^{2+} при 1.7 К в эпитаксиальных слоях CaF_2 толщиной 10 нм, выращенных при различных температурах (1 - $T_L = 100^\circ C$; 2 - $T_L = 770^\circ C$), и в объемном монокристалле CaF_2 (3). Верхняя шкала - величина плоской деформации пленки.

Для возбуждения CaK_α флуоресценции из эпитаксиальной пленки использовалось CuK_α излучение стандартной рентгеновской трубки. Падающее на образец излучение коллимировалось с помощью симметричного $Si(111)$ монохроматора. Измерялись угловые зависимости выхода флуоресценции для рефлекса (111). При этом для накопления слабого сигнала использовалась система динамической стабилизации углового положения образца.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ слоев $CaF_2 : Sm^{2+}$, выращенных при $T_L = 100^\circ C$ и $T_L = 770^\circ C$, на этом же рисунке изображен спектр ФЛ исходного объемного монокристалла. При малом рассогласовании параметров решетки ($T_L = 100^\circ C$) рост пленки псевдоморфный, что проявляется в возникновении в пленке деформации сжатия величиной -0.3% [11] ($a_{CaF_2} > a_{Si}$). При увеличении T_L от $100^\circ C$ до $770^\circ C$ рассогласование решеток слоя и подложки возрастает от 0.8 до 2.3%, и это приводит к срыву псевдоморфного роста. При этом образуются дислокации несоответствия, так что ширина линии $\delta\lambda$ в спектре ФЛ существенно увеличивается. Кроме того, меняется знак средней деформации пленки, что объясняется замораживанием дефектов, образующихся при срыве псевдоморфного роста, и большей величиной коэффициента термического расширения CaF_2 по сравнению с Si [4].

Вид угловой зависимости выхода флуоресценции CaK_α для пленок данного состава и толщины зависит от трех параметров [6-8]: разности межплоскостных расстояний между пленкой и подложкой для данного рефлекса (которую принято характеризовать изменением брэгговского угла $\Delta\theta$), измеренного вдоль вектора дифракции расстояния между первой (со стороны подложки) атомной плоскостью Ca и ближайшей к интерфейсу дифрагирующей плоскостью Si , ρ^{hkl} , и так называемого статического фактора Дебая-Вал-

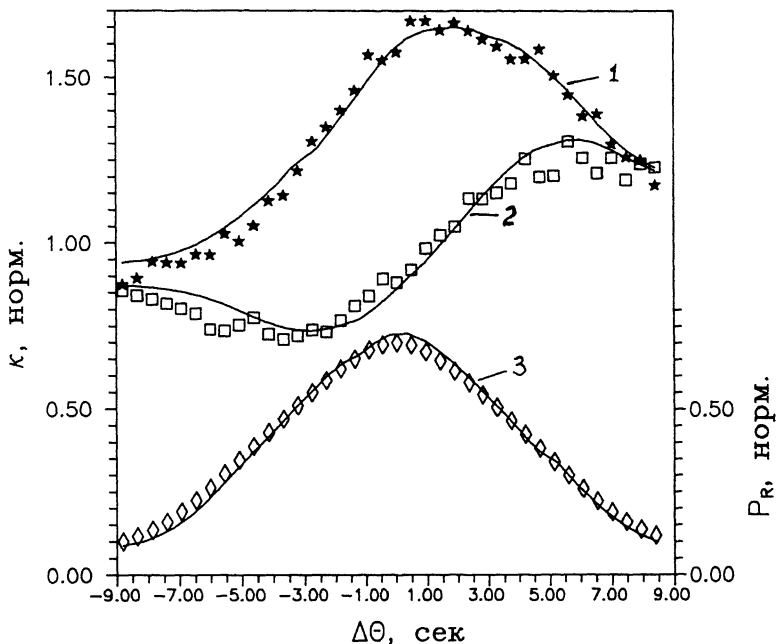


Рис. 2. Угловые зависимости выхода CaK_{α} флуоресценции из эпитаксиальных слоев CaF_2 толщиной 10 нм, выращенных при различных температурах (1 - $T_L = 100^\circ C$; 2 - $T_L = 770^\circ C$), и кривая дифракционного отражения (3). Точки - эксперимент, сплошные кривые - результаты расчетов.

лера $e^{-\omega} = \exp(-\frac{1}{2} h^2 \langle (z-z_c)^2 \rangle)$, описывающего средне-квадратичные статические смещения атомов в направлении вектора обратной решетки \vec{h} из среднего положения z_c . Последний параметр характеризует кристаллическое совершенство пленки: для идеальной решетки $e^{-\omega} = 1$ с ростом степени разупорядочения фактор Дебая-Валлера уменьшается.

На рис. 2 приведены угловые зависимости выхода флуоресцентного излучения кальция от слоев флюорита, выращенных при $T_L = 100^\circ C$ и $770^\circ C$. По смещению линии фотолюминесценции Sm^{2+} в пленке по отношению к ее положению в монокристалле CaF_2 ($\Delta\lambda$) нами вычислялись дилатация, значения которой затем приводились к комнатной температуре ($\Delta V/V$) и пересчитывались в ϵ_{zz} по формулам линейной теории упругости. По ϵ_{zz} и определялся требуемый параметр $\Delta\theta$. Параметры ρ^{111} и $e^{-\omega}$ определялись методом наименьших квадратов по кривой выхода флуоресценции в модели, предполагающей однородное распределение деформаций по толщине пленки. Значения параметров кривой выхода

Параметры эпитаксиальных слоев CaF_2 на Si (111), определенные методами фотолюминесценции и стоячих рентгеновских волн

$T_L, ^\circ\text{C}$	$\Delta\lambda,$ нм	$\delta\lambda,$ нм	$\frac{\Delta Y}{V} \cdot 10^3$	$\Delta\theta$	$\rho^{111},$ Å	$e^{-\omega}$
100	+2.0	0.6	-6.3	-620''	2.39	0.45
550	+1.7	1.5	-5.4	-584''	2.47	0.55
660	-	-	-	-400''*	2.47	0.65
770	-4.9	1.6	4.8	-85''	2.54	0.85

*Поскольку данные по фотолюминесценции для этого образца отсутствуют, данная величина определялась методом стоячих волн, исходя из фиксированной величины $\rho^{111}=2.47$ Å.

флуоресценции Ca вместе с параметрами линий фотолюминесценции Sm^{2+} приведены в таблице.

Прежде всего следует отметить, что ρ^{111} во всех исследуемых образцах примерно одинаков и не зависит от температуры роста пленки T_L , а следовательно, и рассогласования параметров решетки пленки и подложки. По нашим данным величина ρ^{111} составляет $(0.79 \pm 0.06)d_{[111]} = (2.47 \pm 0.20)\text{Å}$, что близко к значению $\rho^{111}=2.5$ Å, измеренному в [9] по угловой зависимости интенсивности рассеяния ионов He^+ от пленки CaF_2 толщиной 1 монослой. Эти значения ρ^{111} соответствуют модели строения интерфейса CaF_2/Si (111), в которой ближайшим к кремнию оказывается слой атомов кальция, а не фтора. Полученное нами значение ρ^{111} заметно отличается от $\rho^{111}=2.73$ Å, измеренного в [12] аналогичным методом. Это может быть связано с тем, что в [12] изучались пленки CaF_2 толщиной менее одного монослоя, а в таких пленках методом сканирующей туннельной микроскопии [10] были обнаружены структуры, отличные от 1×1 , что может приводить к иной величине ρ^{111} .

Как видно из таблицы, при увеличении температуры роста пленки, с одной стороны, возрастает полуширина линии люминесценции Sm^{2+} , определяемая наличием случайных деформаций, обусловленных дефектами в пленке, с другой стороны, растет статический фактор Дебая-Валлера, что указывает на улучшение структурного совершенства эпитаксиального слоя. Наблюдаемые закономерности можно объяснить исходя из того, что точечные и линейные дефекты по-разному влияют на полуширину линии ФЛ и фактор Дебая-Валлера. Известно [13], что сдвиг бесфононной линии ФЛ Sm^{2+} определяется локальной

дилатацией кристалла в месте нахождения атома зондирующей смеси, поэтому полуширина линии ФЛ характеризует неоднородность дилатации кристалла. На фактор же Дебая-Валлера влияет только неоднородность деформации кристалла в направлении вектора дифракции, т.е. ϵ_{zz} . Кроме того, положение линии ФЛ менее чувствительно к точечным дефектам, чем к линейным, поскольку у первых отсутствует дальнедействующее поле напряжений. Поэтому удаленные от ионов Sm^{2+} точечные дефекты будут вносить малый вклад в уширение линии излучения. Фактор же Дебая-Валлера „чувствует“ все точечные дефекты.

В псевдоморфных пленках, выращенных при низких температурах, отсутствуют дислокации несоответствия, но следует ожидать достаточно высокой концентрации точечных дефектов. Это объясняет малую полуширину линии ФЛ и низкое значение фактора Дебая-Валлера. В пленках же, выращенных при высоких температурах, псевдоморфный рост сорван, и присутствуют дислокации несоответствия, приводящие к уширению линии ФЛ [11]. Концентрация точечных дефектов в этих пленках мала (высокий коэффициент диффузии при температуре роста, наличие дислокаций-стоков), а краевые дислокации несоответствия, по-видимому, не дают заметной неоднородности ϵ_{zz} . Это и объясняет наблюдаемую картину.

Таким образом, полученные нами результаты исследования деформаций и кристаллического качества тонких эпитаксиальных слоев фторида кальция методами примесной фотолуминесценции и стоячих рентгеновских волн указывают на сильную зависимость структурного совершенства эпитаксиальных слоев CaF_2 на $Si(111)$ от условий их роста и на взаимно дополняющий характер структурной информации, получаемой этими методами.

Авторы выражают признательность А.А. Каплянскому за поддержку работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S c h o w a l t e r L.J., F a t h a u e r R.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. N 3. P. 1026-1032.
- [2] I s h i w a r a H., A s a n o T., T s u t s u i K., L e e H.C., F u r u k a w a S. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1988. V. 102. P. 343-353.
- [3] Г а с т е в С.В., Н о в и к о в С.В., С о к о л о в Н.С., Я к о в л е в Н.Л. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 16. С. 961-966.
- [4] С о к о л о в Н.С., В и х и л ь Е., Г а с т е в С.В., Н о в и к о в С.В., Я к о в л е в Н.Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 2. С. 75-79.
- [5] К о в а л ь ч у к М.В., К о н В.Г. // УФН. 1986. Т. 149. В. 1. С. 69-103.

- [6] Akimoto K., Ishikawa T., Takahashi T., Kikuta S., Matsui J. // Jap. J. of Appl. Phys. 1985. V. 24. N 12. P. L917-920.
- [7] Fisher A., Vlieg E., van der Veen J., Clausnitzer M., Materlik G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 9. P. 4769-4773.
- [8] Saitoh Y., Hashizume H., Tsutsui K. // Jap. J. of Appl. Phys. 1988. V. 27. N 8. P. 1386-1396.
- [9] Tromp R., Reuter M., Le Goues F.K., Krakow W. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. 47. N 3. P. 1910-1913.
- [10] Avouris Ph., Wolkow R. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 11. P. 1074-1076.
- [11] Sokolov N.S., Yakovlev N.L., Almeida J. // Sol. State. Com. 1990. V. 76. N 7. P. 883-885.
- [12] Zegenhagen J., Patel J. // Phys. Rev. 1990. V. B41. N 8. P. 5315-5318.
- [13] Каплянский А.А., Пржевуский А.К. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. В. 6. С. 1045-1057.

Поступило в Редакцию
6 августа 1991 г.