

**МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ
И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ СЛОЕВ CaF_2
И SrF_2 НА GaAs (111)**

Я. Г. Копьев, С. В. Новиков, Н. С. Соколов, Н. Л. Яковлев

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены диэлектрические слои CaF_2 SrF_2 на GaAs (111). С помощью анализа картин дифракции быстрых электронов на отражение показано, что после предростовой очистки поверхности GaAs при 530°C с самых начальных стадий наблюдается эпитаксиальный рост фторида. При температуре очистки 580°C вначале наблюдается поликристаллический рост, затем происходит упорядочение растущей поверхности и при толщине слоя около 100 нм наблюдается эпитаксия. Величины упругих деформаций, измеренных по деформационному смещению бесфононной линии Eu^{2+} перехода $5d-4f$, составляли $(0.6-0.8)\cdot 10^{-2}$ в первом случае и менее $0.2\cdot 10^{-2}$ во втором.

Эпитаксиальные диэлектрические слои фторидов кальция и стронция на арсениде галлия представляют значительный интерес главным образом в связи с возможностями их применения при создании трехмерных интегральных схем и МДП-структур [1]. В [2] исследовался рост CaF_2 и SrF_2 на арсениде галлия, а в [3] — рост твердых растворов фторидов кальция и стронция на поверхностях (100) и (110) этого кристалла методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Величины относительного рассогласования постоянных решетки при комнатной температуре составляют -3.40% для CaF_2/GaAs и $+2.56\%$ для SrF_2/GaAs . При температуре роста 500°C эти величины близки к -2.5 и 3.4% соответственно. В связи с этим представляется интересным изучение в эпитаксиальных слоях фторидов внутренних деформаций, могущих оказывать существенное влияние на свойства границы раздела полупроводник—диэлектрик [4]. В [5, 6] для измерения упругих деформаций в эпитаксиальных слоях CaF_2 на Si (111) был использован метод примесного фотолюминесцентного зонда, имеющий более высокую чувствительность, чем обратное резерфордовское рассеяние He^+ при наклонном падении [7].

В настоящей работе методом МЛЭ нами были выращены диэлектрические слои CaF_2 и SrF_2 на GaAs (111), по картинам дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение оценено их кристаллическое качество. Путем измерения деформационного смещения бесфононной линии фотолюминесценции (ФЛ) Eu^{2+} перехода $5d-4f$ определены величины упругих деформаций слоев фторидов кальция и стронция.

МЛЭ фторидов кальция и стронция на GaAs (111)

Для выращивания слоев CaF_2 и SrF_2 на арсениде галлия нами была использована установка, в основных чертах описанная в [5]. Подложками служили монокристаллические пластинки арсенида галлия с размерами $6\times 15\times 0.35\text{ мм}$. После стандартной механической и химической обработок поверхности подложек они обезжиривались в ацетоне, затем кипятились

в деионизованной воде и обрабатывались в серноперекисном травителе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1 : 1) и, наконец, обрабатывались в HF , что приводило к снижению скорости роста собственного окисла на поверхности арсенида галлия.

Приготовленные таким образом подложки в сосуде с водой переносились в бокс, пристыкованный к шлюзовому устройству вакуумной установки. В боксе в атмосфере сухого азота подложки с помощью индия припаявались к спутникам из молибдена и затем без контакта с атмосферным воздухом через шлюз загружались в вакуумную установку.

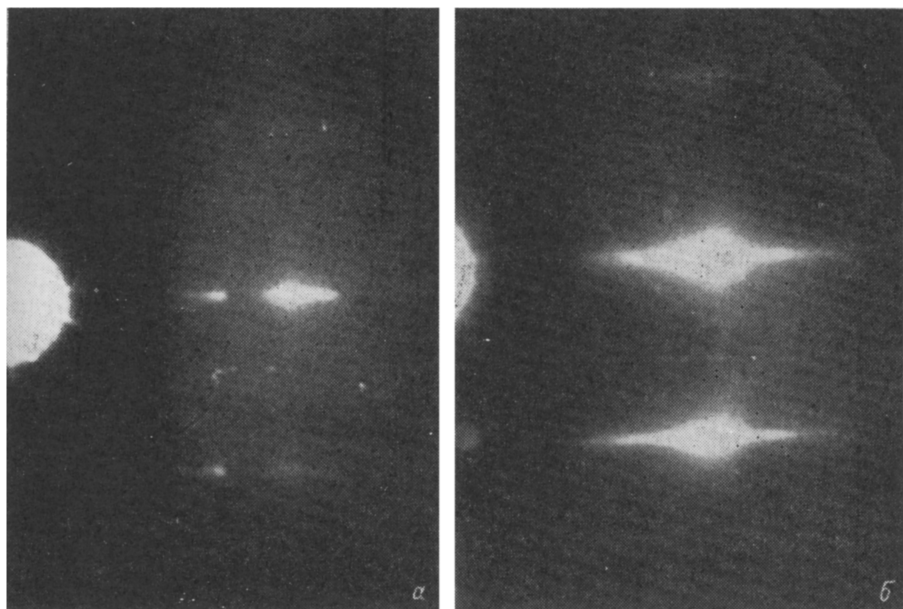


Рис. 1. Картина ДБЭ при 14 кВ и азимуте $[11\bar{2}]$ от поверхности (111).
а — GaAs перед процессом эпитаксии, б — слой CaF_2 толщиной 100 нм.

После предварительного прогрева до 150—200 °С производилось термическое испарение окислов в течение 20—30 мин при температурах 530 или 580 °С. При этом рефлекс арсенида галлия на картине ДБЭ удлинялись, что указывало на выглаживание кристаллической поверхности, и наблюдалось некоторое ослабление диффузионного фона. Дополнительные рефлексы, связанные с наличием сверхструктурных перестроек, не появлялись (рис. 1, а).

Выращивание слоев фторидов производилось при температуре подложек 530 °С. Использовались стороны как А, так и В пластин GaAs (111), при этом существенной разницы в процессах роста фторидов обнаружено не было. Скорость роста слоев составляла от 2 до 5 нм/мин; толщины слоев, исследованных в настоящей работе, составляли 100—130 нм.

Фотолюминесценция Eu^{2+} и деформации слоев фторидов

Двухвалентные ионы Eu^{2+} во фторидах кальция и стронция замещают ионы металла и приводят к появлению полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра. При возбуждении активированных европием кристаллов наблюдается яркая синяя люминесценция с узкой при гелиевых температурах бесфононной линией, имеющей длину волны $\lambda_0 = 413.0$ нм в CaF_2 и $\lambda_0 = 401.1$ нм в SrF_2 (кривые ϵ на рис. 2, 4). В [6, 9] показано, что в плосконапряженном случае для поверхности (111) можно

получить связь между величиной деформации в плоскости слоя $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ и величиной энергетического сдвига бесфононной линии ΔE

$$\varepsilon_{xx} = \frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{2(C_{11} + 2C_{12})C_{44}} \frac{\Delta E}{6A}, \quad (1)$$

где C_{ij} — упругие постоянные кристалла; A — коэффициент, определяемый из эксперимента по деформационному смещению этой линии при одноосном сжатии [9]. Подставляя в (1) значения констант и переходя к сдвигу по длине волны $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$, получим

$$\varepsilon_{xx} = 0.45 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda \text{ [нм]} \text{ (CaF}_2\text{)}; \quad \varepsilon_{xx} = 0.35 \cdot 10^{-2} \Delta\lambda \text{ [нм]} \text{ (SrF}_2\text{)}. \quad (2a), (2b)$$

Для измерения спектров фотолюминесценции образцы помещались в оптический гелиевый криостат. Возбуждение ФЛ производилось азотным лазером ($\lambda = 337$ нм), а регистрация осуществлялась с помощью решеточного монохроматора, фотоумножителя ФЭУ-79 и схемы синхронного детектирования.

Экспериментальные результаты

После испарения окислов с поверхности арсенида галлия при $T = 530$ °С и открывания шторки источника CaF_2 через несколько секунд устанавливалась картина ДБЭ (рис. 1, б), аналогичная наблюдаемой при росте CaF_2/Si (111) [1, 5]. Такой характер картины ДБЭ сохранялся до конца

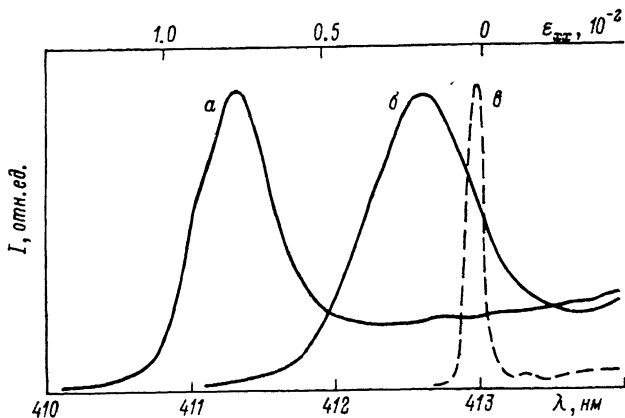


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции слоев $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}/\text{GaAs}$ (111), выращенных после различных температур очистки (°С): 530 (а), 580 (б), и исходного монокристаллического $\text{CaF}_2 : 0.05\% \text{ Eu}^{2+}$ (в) при $T = 1.8$ К.

На верхней шкале приведены величины плоской деформации (2а), соответствующей положению линии Eu^{2+} .

роста и указывал на рост монокристаллического и гладкого в атомном масштабе слоя фторида. Положение бесфононной линии в спектре ФЛ таких слоев (рис. 2, кривая а) указывало на наличие достаточно однородной деформации растяжения величиной около $0.8 \cdot 10^{-2}$.

В том случае когда термическая очистка поверхности арсенида галлия производилась при $T = 580$ °С, картины ДБЭ имели иной вид. На начальных стадиях роста можно было видеть только кольца поликристалла (рис. 3, а), в конце опыта наблюдался отчетливый эпитаксиальный рост CaF_2 (рис. 3, б). В спектре люминесценции этого слоя (рис. 2, кривая б) наблюдалась линия, положение которой ($\lambda = 412.6$ нм) указывает на наличие относительно малой деформации растяжения ($0.18 \cdot 10^{-2}$).

При выращивании слоев SrF_2 на GaAs (111) после очистки при температуре 530 °С в течение всего роста наблюдались картины ДБЭ на отражение, характерные для монокристаллических, гладких в атомном масштабе, поверхностей фторидов (аналогичные приведенным на рис. 1, б). Спектр ФЛ

одного из таких слоев представлен на рис. 4 (кривая *a*). Положение бесфононной линии в спектре (399.3 нм) в соответствии с (26) указывает на наличие деформации растяжения $0.6 \cdot 10^{-2}$. На рис. 4 (кривая *b*) приведен спектр ФЛ слоя, выращенного для сравнения при температуре 150 °С, когда эпитаксия отсутствовала и в картинах ДБЭ наблюдались только кольца поликристалла. Можно видеть, что упругие напряжения в этом случае незначительны.

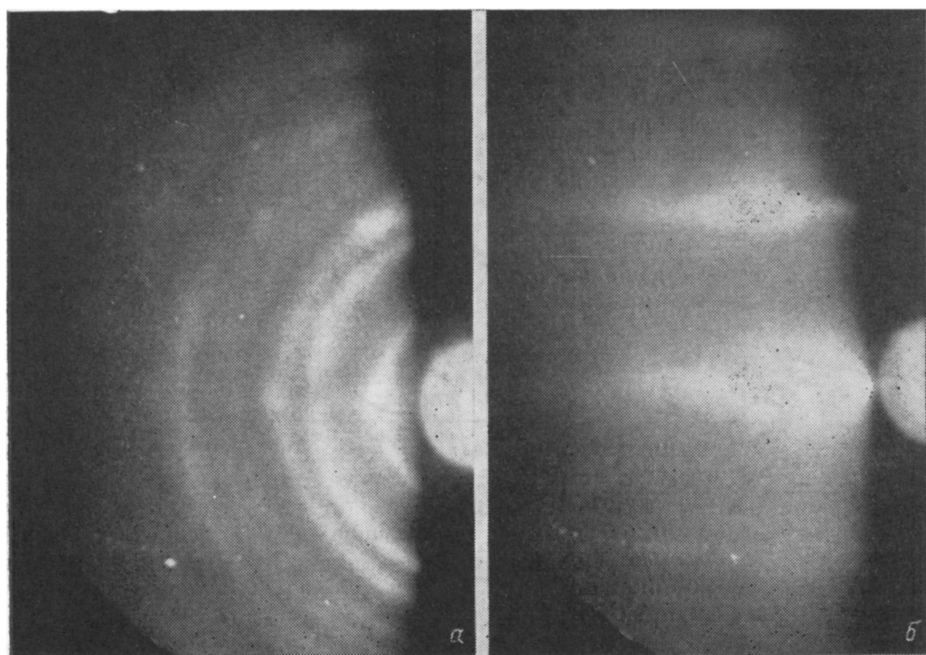


Рис. 3. Картины ДБЭ при 14 кВ и азимуте $[11\bar{2}]$ от поверхности CaF_2/GaAs (111) через 2 мин после начала роста (*a*) и через 30 мин (*b*) при толщине слоя 130 нм.

Обсуждение

В соответствии с (2) коротковолновый сдвиг бесфононной линии Eu^{2+} в слоях CaF_2 и SrF_2 на GaAs (111) указывает на наличие деформации растяжения в этих эпитаксиальных слоях, несмотря на то что знаки величин рассогласования постоянных решетки арсенида галлия и этих двух фторидов различны: отрицательный для CaF_2 и положительный для SrF_2 . В то же время коэффициенты термического расширения (КТР) CaF_2 и SrF_2 при $T=300$ °С близки ($19 \cdot 10^{-6}$ и $18 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ соответственно) и значительно превышают КТР арсенида галлия ($6 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Все это дает основание полагать, что при росте достаточно толстых эпитаксиальных слоев фторидов кальция и стронция на поверхности (111) арсенида галлия имеет место ситуация, сходная с ростом CaF_2 на Si (111) [6, 7]. В этих работах на основе результатов изучения упругих деформаций в слоях CaF_2 на Si (111) был сделан вывод о том, что во время роста фторида при толщине слоя более нескольких десятков нанометров за счет образования дефектов происходит релаксация упругих напряжений, связанных с несоответствием постоянных решеток слоя и подложки, и далее растет ненапряженный при температуре роста слой фторида. При охлаждении до комнатной температуры значительная часть дефектов в слое вблизи границы с полупроводником замораживается и из-за большей величины КТР фторида по сравнению с Si слой фторида оказывается растянутым.

При термической очистке поверхности GaAs при $T=580$ °С из-за отсутствия источника мышьяка происходило, по-видимому, нарушение стехио-

метрического состава приповерхностного слоя и закругление поверхности [8], что и являлось причиной возникновения поликристаллической фазы фторида на начальных стадиях роста (рис. 3, а).

Положения бесфоновой линии Eu^{2+} в спектрах фотолюминесценции слоев в этих двух случаях существенно различались. При температуре очистки 530 °С наблюдалась достаточно однородная деформация растяжения (более $0.6 \cdot 10^{-2}$). В слоях фторидов, выращенных после очистки поверхности при более высокой температуре, величины упругих деформаций были существенно меньше (менее $0.2 \cdot 10^{-2}$ для CaF_2), что связано, по-

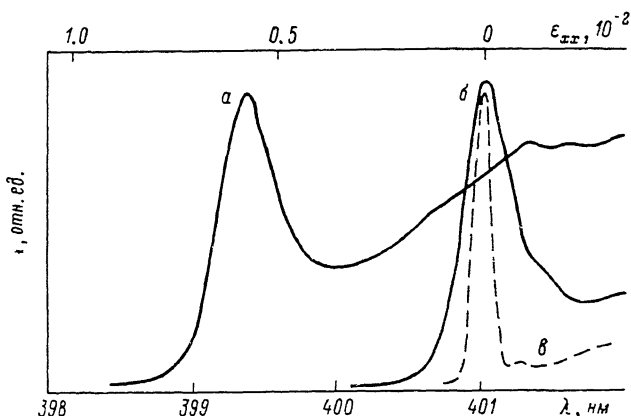


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции слоев $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}/\text{GaAs}$ (111), выращенных при различных температурах подложки (°C): 530 (а), 150 (б), и исходного монокристаллического $\text{SrF}_2 : 0.05\% \text{Eu}^{2+}$ (в) при $T=1.8 \text{ К}$.

На верхней шкале приведены величины плоской деформации (26), соответствующей положениям линии Eu^{2+} .

димому, с релаксацией упругих напряжений на границах кристаллических зерен, существовавших на начальных стадиях роста таких слоев.

Таким образом, можно видеть, что кристаллическая структура слоев фторидов кальция и стронция вблизи границы с арсенидом галлия сильно зависит от температуры очистки его поверхности. При $T=530 \text{ °C}$ с самых начальных стадий наблюдался эпитаксиальный рост фторидов, после очистки при $T=580 \text{ °C}$ на начальных стадиях доминировал поликристаллический рост, по мере увеличения толщины слоя происходило упорядочивание его структуры, и при толщинах около 100 нм наблюдался отчетливый эпитаксиальный рост.

Это дает возможность за счет изменения режимов очистки поверхности арсенида галлия изменять величины упругих деформаций в монокристаллических диэлектрических слоях фторидов и может представлять интерес для получения как ненапряженных, так и напряженных слоев.

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

Список литературы

- [1] Schowalter L. J., Fathauer R. W. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. N 3. P. 1026-1032; Величко А. А., Ноак С. К. // Обзоры по электронной технике. Сер.3. Микроэлектроника. 1988. В. 7 (1397). 47 с.
- [2] Sullivan P. W., Bower J. E., Metzger G. M. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. B3. N 2. P. 500-507.
- [3] Siskos S., Fontaine C., Munoz-Yague A. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 6. P. 1642-1646.
- [4] Тхорик Ю. А., Хазан Л. С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
- [5] Гастев С. В., Новиков С. В., Соколов Н. С., Яковлев Н. Л. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 16. С. 964-966.
- [6] Соколов Н. С., Вихиль Е., Гастев С. В., Новиков С. В., Яковлев Н. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 75-79.

- [7] Hashimoto S., Peng J.-L., Gibson W. M., Schowalter L. J., Fathauer R. W. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 10. P. 1071—1073.
- [8] Elcess K., Lievin J. L., Fonstad C. G. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. N 2. P. 638—641.
- [9] Каплянский А. А., Пржеvusкий А. К. // Опт. и спектр. 1965. Т. 19. № 4. С. 597—610.

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

Поступило в Редакцию
15 июня 1989 г.
