

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Крупин Андрей Викторович

**ПРОЦЕССЫ РОСТА И СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР
СО СЛОЯМИ ДИФТОРИДОВ НИКЕЛЯ И КАДМИЯ**

с п е ц и а л ь н о с т ь

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
СОКОЛОВ Н. С.

Санкт-Петербург

2013 г

Оглавление

Введение	4
Положения, выносимые на защиту	6
Глава 1. Обзор литературы	8
1.1 Основные свойства фторидов металлов второй группы	9
1.2 Основные свойства фторидов металлов группы железа.....	13
1.3 Гетероструктуры на основе фторидов.....	17
1.3.1 Особенности роста CaF_2 на $\text{Si}(111)$ и на $\text{Si}(001)$	17
1.3.2 Эпитаксиальные слои CdF_2 и MnF_2 на CaF_2	23
1.4 Оптические свойства гетероструктур на основе сверхрешеток $\text{CaF}_2:\text{Re}/\text{CdF}_2$	25
1.4.1 Нестационарные эффекты в фотолюминесценции	25
1.4.2 Спектроскопия кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2	34
1.5 Метастабильные кристаллические фазы и фазовые переходы в дифторидах со структурой рутила	36
Глава 2. Методика эксперимента	39
2.1 Установка МЛЭ	39
2.1.1 Сверхвысоковакуумная система	41
2.1.2 Дифракция быстрых электронов.....	44
2.1.3 Компьютеризованная система управления установкой.....	45
2.1.4 Методики измерения толщины слоев.....	48
2.2 Физико-химическая подготовка подложек	51
2.3 Атомно-силовая микроскопия.....	53
2.3.1 Основные режимы при измерении топографии	55
2.3.2 Особенности проведения измерений в атмосферных условиях	58
2.3.3 Зонды и разрешающая способность микроскопа	60
2.4 Оптическая спектроскопия	60
2.5 Рентгеновская дифрактометрия	62
Глава 3. Процессы гетероэпитаксиального роста и формирование метастабильной фазы в слоях NiF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(111)$	65
3.1 Структура и морфология поверхности слоя $\text{CaF}_2(111)$	65
3.2 Эпитаксиальные соотношения на гетерогранице $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2(111)$	66
3.3 Рентгеновская дифрактометрия и идентификация метастабильной фазы.....	70
Глава 4. Особенности процессов эпитаксиального роста NiF_2 на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$	76
4.1 Процессы монодоменизации структуры слоя NiF_2 при одностадийном росте	77

4.1.1 Начальные стадии роста и эволюция картин дифракции.....	78
4.1.2 Кристаллическая структура и морфология поверхности	81
4.1.3 Моделирование процессов роста и монодоменизации структуры	84
4.2 Формирование однодоменной структуры при двухстадийном росте	88
4.2.1 Эволюция картины ДБЭ при формировании затравочного слоя.....	88
4.2.2 Особенности процессов роста NiF_2 на затравочном слое при различных температурах	90
4.2.3 Анализ картин ДБЭ	91
4.2.4 Зависимость морфологии поверхности от угла падения молекулярного пучка	93
4.2.5 Рентгенодифракционные исследования	97
Глава 5. Процессы роста, кинетика и оптические свойства гетероструктур со слоями CaF_2 и CdF_2	100
5.1 Эпитаксиальные структуры $\text{CdF}_2 - \text{CaF}_2$	100
5.1.1 Начальные стадии роста слоев CdF_2	101
5.1.2 Кинетические явления при формировании поверхности CdF_2	105
5.2 Структурная и морфологическая характеристика сверхрешеток.....	110
5.3 Оптические эффекты в сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$	111
5.3.1 Кинетические явления и спектроскопия центров Eu^{3+}	111
5.3.2 Структура $R -$ и $I -$ центров в сверхрешетках	114
Основные результаты и выводы	119
Список работ, вошедших в диссертацию.....	122
Список цитируемой литературы	125

Введение

В настоящее время трудно представить себе мир без таких распространенных устройств, как компьютеры, системы мобильной связи и прочие устройства, изготовленные с применением современных технологий. В последние годы техника такого плана становится все более дешевой и компактной. Основная причина этого заключается в поэтапном совершенствовании технологии изготовления элементов микроприборов: все меньше становятся размеры элементов, все быстрее скорости передачи данных. Возникают новые идеи в области материаловедения для существующих технологий, позволяющие влиять на свойства используемых материалов.

Одной из важнейших методик получения тонких пленок, необходимых для создания компьютерных элементов, является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Она позволяет получать эпитаксиальные многослойные структуры с высоким кристаллическим качеством и с большой точностью выдерживать толщины слоев в широком диапазоне толщин от единиц монослоев до сотен нанометров.

Такие результаты достигаются путем создания и использования современного оборудования как в промышленных масштабах, так и путем усовершенствования уникальных установок МЛЭ силами самих исследователей и технологов. Разумеется, что ключевая роль в процессе усовершенствования технологии МЛЭ отводится компьютеризации для управления набором устройств и своевременного контроля получаемых результатов.

Использование в ростовых экспериментах высокотехнологичного оборудования и современных методов диагностики, включая источники синхротронного излучения, позволяет всесторонне изучать свойства эпитаксиальных и гетероэпитаксиальных структур, их границ раздела как в процессе роста, так и после завершения ростовых экспериментов. Кристаллическая структура выращенных методом МЛЭ нанообъектов может

существенно отличаться от этой структуры в объеме и во многом определять магнитные, оптические и электрические свойства пленочных гетероэпитаксиальных наноструктур. Это направление исследований открывает широкие возможности в плане изменения свойств материалов для компьютерных нанотехнологий.

Данная работа посвящена исследованию процессов роста и структурных фазовых переходов в эпитаксиальных слоях на основе NiF_2 на $\text{Si}(111)$ и на $\text{Si}(001)$, а также изучению кинетических явлений в процессе эпитаксиального роста и свойств гетероструктур в системе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Гетероструктуры выращивались на подложках Si, прошедших предварительную физико-химическую обработку. Кристаллическое качество эпитаксиальных слоев изначально контролировалось в процессе роста при помощи дифракции быстрых электронов (ДБЭ), как быстрой и легкодоступной методики. Затем, после первичной обработки картин ДБЭ и качественной оценки кристаллических структур, уже вне ростовой камеры, применялся метод дифракции рентгеновских лучей для более точных геометрических соотношений и параметров решетки. Топография поверхности готовых структур изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Продемонстрирована возможность выращивания пленок фторида никеля в метастабильной орторомбической фазе, при обычных условиях, в отличие от существующей в объеме тетрагональной фазы. В ходе исследований впервые обнаружена зависимость от толщины слоя и скорости роста характерного размера упорядоченных пирамидальных особенностей, наблюдаемых на поверхности фторида кадмия. Это позволило установить причину их возникновения – наличие барьеров Швёбеля вблизи атомных ступеней на поверхности растущего слоя.

Работа состоит из пяти глав. Первая глава содержит обзор литературы по молекулярно-лучевой эпитаксии и эпитаксиальным диэлектрикам. Особое внимание уделено фторидам кадмия и никеля и фазовым переходам в

кристаллах. Во второй главе описаны: устройство технологической установки, методики, с помощью которых были выращены на подложках кремния эпитаксиальные пленки CaF_2 , CdF_2 , NiF_2 и гетероструктуры на их основе, а также методики измерения различных параметров этих пленок. Третья глава посвящена исследованию различными методами процессов роста и кристаллической структуры пленок NiF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(111)$. Четвертая глава содержит описание исследований особенностей роста NiF_2 на поверхности $\text{CaF}_2(110)$, при различных углах падения молекулярного пучка NiF_2 на гофрированную поверхность буферного слоя фторида кальция, топографии поверхности в зависимости от относительного расположения гофр и направления потока молекул. Пятая глава посвящена, главным образом, изучению кинетических процессов на поверхности растущих эпитаксиальных слоев CdF_2 и изучению их свойств. В конце работы перечислены основные результаты, полученные в процессе ее выполнения.

Положения, выносимые на защиту

- При наличии значительного рассогласования параметров слоя и подложки наблюдается ярко выраженный эффект гетероэпитаксиальной стабилизации метастабильной орторомбической фазы NiF_2 со структурой типа CaCl_2 . Обнаружено, что критическая толщина слоя NiF_2 , при которой сохраняется стабилизирующее рост этой фазы влияние подложки, достигает 1 микрона.
- Установлены эпитаксиальные соотношения на гетерогранице $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2(111)$. Показано, что в широком диапазоне температур роста $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, однако взаимная ориентация кристаллографических осей этих фторидов на гетерогранице показывает сильную зависимость от температуры роста: при $T_g \leq 350^\circ\text{C}$ $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1-10]_{\text{CaF}_2}$, а при $T_g \geq 400^\circ\text{C}$ $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [11-2]_{\text{CaF}_2}$. Наблюдаемые соотношения согласуются с результатами качественного кристаллохимического анализа.

- Процесс роста фторида никеля на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$ с гранями (111) и (11-1) носит эпитаксиальный характер, а при наличии отклонения оси источника молекул NiF_2 от нормали к поверхности подложки наблюдается ярко выраженный эффект монодоменизации кристаллической структуры пленки по мере увеличения ее толщины. Результаты моделирования роста пленки в таких условиях находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными при измерениях картин дифракции быстрых электронов в процессе роста слоя, а также рентгенодифракционными данными. Получены значения параметров, учитывающих роль кинетических процессов в данных экспериментальных условиях.
- В отличие от системы $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2(111)$ при росте фторида никеля на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$ происходит формирование стабильной тетрагональной фазы. При этом минимизация полной энергии системы происходит за счет отклонения оси $[100]_{\text{NiF}_2}$ от нормали к граням $(111)_{\text{CaF}_2}$ на угол θ в плоскости перпендикулярной оси гофров. Величина этого угла зависит от толщины слоя фторида и лежит в пределах 0.5-3 град.
- Фасетированная морфология растущей поверхности слоев $\text{CdF}_2(111)$ обусловлена определяющей ролью кинетических эффектов в ее формировании, что следует из анализа зависимостей среднего размера и угла наклона фасеток на поверхности $\text{CdF}_2(111)$ от температуры и скорости роста, а также толщины слоя. Экспериментально измеренная зависимость среднего латерального размера фасеток от толщины слоя фторида находится в хорошем соответствии с ожидаемой по теории, развитой Зигертом и Плишке. Наблюдаемое яркое проявление кинетических эффектов при формировании этой поверхности делает ее привлекательной для проверки моделей роста, учитывающих роль барьеров Швёбеля.

Глава 1. Обзор литературы

Несмотря на то, что подавляющее большинство исследований в области эпитаксиального роста проводится применительно к полупроводниковым материалам, существует ряд областей, перспективных с точки зрения применения эпитаксиальных диэлектриков. Среди них:

- создание МДП-структур с высоким качеством диэлектрического слоя и низкой плотностью поверхностных состояний на интерфейсе;
- создание трехмерных приборных структур;
- использование в качестве пассивирующих слоев и электронно-лучевого резиста;
- создание буферных слоев для согласования по постоянной решетки между кремниевой подложкой и полупроводниковыми материалами, применяющимися в оптоэлектронике и микроволновой технике.

Имеется ряд требований, которым должны удовлетворять диэлектрики, чтобы их эпитаксиальное выращивание на полупроводниках было возможно.

Необходимо наличие сплошной сети прочных химических связей на границе полупроводник-диэлектрик, что требует использования материалов, имеющих подобную друг другу кристаллическую структуру.

Материалы подложки и пленки должны иметь близкие постоянные решетки во избежание появления большой плотности дефектов вследствие релаксации напряжений в кристалле.

Использование широкого диапазона температур во время роста и в процессе эксплуатации требует наличия близких значений коэффициента теплового расширения у материалов подложки и пленки во избежание нежелательных термических напряжений.

Термическое испарение, используемое в МЛЭ для формирования молекулярных пучков, требует от материала достаточно высокого давления паров, а также стабильности при высоких температурах. Наконец, диэлектрик

должен быть хорошим изолятором, что обычно коррелирует с большой шириной запрещенной зоны.

Первая работа по эпитаксиальным слоям фторидов на полупроводниках [1], в которой была продемонстрирована возможность выращивания монокристаллических слоев CaF_2 и BaF_2 методом молекулярно-лучевой эпитаксии, привлекла внимание ряда исследовательских групп, работающих в США, Японии, Франции, Швейцарии и других странах. С тех пор была проведена серьезная работа в области технологии получения слоев фторидов, развиты методы их характеристики, выполнены важные фундаментальные исследования границы раздела полупроводник-фторид, продемонстрирована возможность получения структур высокого качества и приборов на их основе. Результаты этих исследований представлены в сотнях работ, сделано также несколько обзоров на эту тему [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Такой интерес к эпитаксиальным слоям фторидов связан как с уникальными свойствами последних, так и с широкими потенциальными возможностями их применения в опто- и микроэлектронике.

К настоящему времени освоено выращивание эпитаксиальных слоев фторидов на различных полупроводниковых подложках, таких как Si, Ge, GaAs, InAs, InP, PbSe и др. Однако, подавляющая часть работ выполнена для системы CaF_2 на Si, которая стала модельным объектом для изучения процессов эпитаксиального роста фторидов, структуры интерфейса полупроводник-фторид, а также отработки методов характеристики слоев фторидов.

1.1 Основные свойства фторидов металлов второй группы

Основные свойства фторидов металлов второй группы CaF_2 , SrF_2 , CdF_2 и BaF_2 приведены в Таблице 1.1. Все они имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку типа флюорита с постоянными решетки от 5.39 Å для CdF_2 до 6.20 Å для BaF_2 . Их кристаллическая структура имеет

симметрию пространственной группы O_h ($m\bar{3}m$). На Рис. 1.1 показана элементарная ячейка кристаллической решетки типа флюорита и проекция ее на каждую из базисных плоскостей кристалла. Атомы F^- располагаются в узлах, полученных сдвигом узлов решетки Ca^{2+} на $1/4$ и $3/4$ длины каждой пространственной диагонали ячейки и вдоль нее.

Таблица 1.1 Физические параметры фторидов и основных полупроводников

	постоянная решетки $a, \text{Å}$	коэфф. терм. расш. $\alpha \cdot 10^6/\text{K}$	диэлектр. прониц. ϵ	показатель преломл. n	ширина запр. зоны $E_g, \text{эВ}$
CdF_2	5.39	19	8.4	1.55	8
CaF_2	5.46	19	6.7	1.43	12.1
SrF_2	5.80	18	6.4	1.44	11.4
BaF_2	6.20	18	7.1	1.47	10.6
Si	5.43	3	11.7	3.86	1.15
GaAs	5.65	6	12.5	3.84	1.15

Следует отметить, что решетка флюорита весьма сходна с решетками алмаза и цинковой обманки, в которых кристаллизуется большинство наиболее важных для электроники полупроводников, таких как Si и соединения $A^{III}B^V$. Использование твердых растворов фторидов позволяет непрерывно менять постоянную решетки, и тем самым, согласовывать ее с различными полупроводниками.

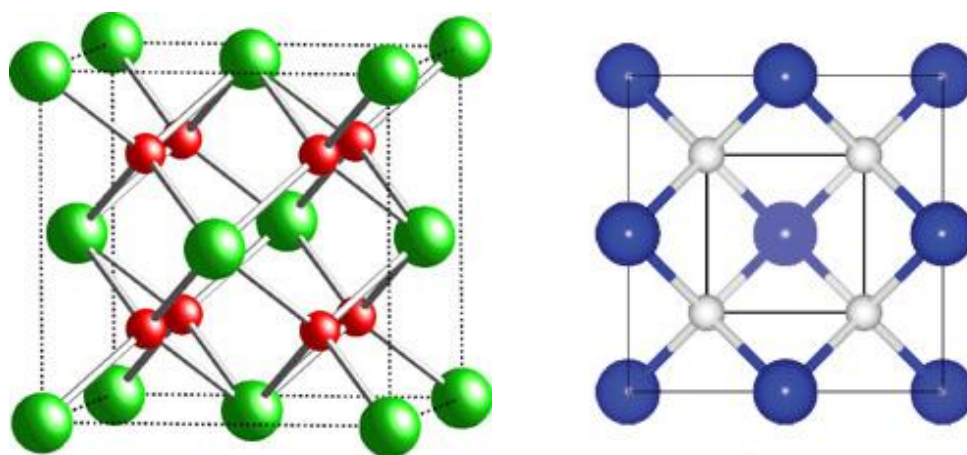


Рис. 1.1 Элементарная ячейка флюорита. Объемный вид (слева) и проекция ее на каждую из базисных плоскостей кристалла (справа)

Фториды щелочноземельных металлов являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной зоны, меняющейся от 8 эВ для CdF_2 до 12 эВ для CaF_2 . Они прозрачны в широкой области оптического диапазона: от 0.2 мкм в ультрафиолетовой области до 12 мкм в инфракрасной, что в значительной мере определяет их широкое применение в технике [8]. При комнатной температуре удельное сопротивление фторидов превышает 10^{13} - 10^{14} Ом·см, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления весьма низки (Таблица 1.1), что позволяет рассчитывать на высокое быстродействие приборов с изоляцией на их основе.

Среди вышеописанных фторидов CdF_2 выделяется своими особыми свойствами и заслуживает отдельного внимания в связи с его активным использованием в настоящей работе. До 1994 года во всех работах по изучению фторида кадмия использовались аморфные подложки, а выращиваемая пленка была поликристаллической. Таким образом, было очень заманчиво вырастить фторид кадмия на монокристаллической подложке. Впервые такая возможность была продемонстрирована в работе [9].

Кубическая структура CdF_2 , близкая к структуре кремния, а также небольшое (0.8 %) рассогласование постоянных решетки позволяет рассмотреть возможность эпитаксиального роста CdF_2 на поверхности кремния.

Из-за наличия сходного (0.6 %), но имеющего противоположный знак рассогласования CaF_2 с кремнием, представляется интересным выращивание на Si подложках когерентных периодических гетероструктур (сверхрешеток) с чередующимися слоями CaF_2 и CdF_2 , имеющих среднюю постоянную решетки, близкую к кремнию. Подобные сверхрешетки содержат гетеропереходы первого рода и представляют интерес с точки зрения необычных электронных явлений, наблюдаемых в них [10].

Несмотря на сходство кристаллических структур фторида кадмия и других фторидов металлов второй группы, их электронные свойства сильно отличаются из-за специфических особенностей CdF_2 . Так, в результате легирования некоторыми трехвалентными примесями, фторид кадмия - широкозонный диэлектрик - превращается в полупроводник n-типа с мелкими донорами, энергия связи которых имеет величину порядка 0.1 эВ. По данным [11] концентрация свободных электронов при комнатной температуре достигает $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Другое привлекательное свойство кристаллов CdF_2 заключается в эффективной люминесценции, наблюдаемой в объемных кристаллах, легированных редкоземельными металлами. В зависимости от состава примеси длина волны излучения может меняться от инфракрасной до ультрафиолетовой областей. Эффективная люминесценция в сочетании с высокими достижимыми концентрациями свободных электронов делает фторид кадмия многообещающим соединением для создания электролюминесцентных приборов. Поскольку его оптическая прозрачность простирается от ближнего ультрафиолета до средней ИК-области, примесная электролюминесценция может, в принципе, перекрыть эту широкую спектральную область.

Единственный эффективный механизм электролюминесценции в CdF_2 – ударное возбуждение примесных центров. Необходимая для этой цели область сильного электрического поля может быть достигнута либо на барьере Шоттки либо в МДП-структуре. В первом случае прибор управляется постоянным

током, но имеет недостатки, вызванные возможностью пробоя [12]. Приборы на основе МДП-структур могут управляться асимметричным переменным напряжением. При этом ток через структуру не течет, а возможность пробоя исключается. На этих приборах были получены результаты [12] по достижению эффективной электролюминесценции в кристаллах CdF_2 с примесью Mn. Также были опубликованы [13] результаты по электролюминесценции других редкоземельных примесей в объемных кристаллах: Eu^{3+} (желто-оранжевая), Sm^{3+} (оранжево-красная), Er^{3+} (зеленая) и Gd^{3+} (УФ).

1.2 Основные свойства фторидов металлов группы железа

Фториды группы железа, MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 и NiF_2 , образуют ряд соединений, имеющих тетрагональную решетку со структурой рутила [15]. Их кристаллическая структура имеет симметрию пространственной группы D_{4h}^{14} ($P4_2/mmm$). Ионы металла Me^{2+} формируют две простые тетрагональные подрешетки, сдвинутые друг относительно друга на половину пространственной диагонали. Каждый ион Me^{2+} имеет октаэдрическое окружение ионами F^- (Рис. 1.2(а)). Для двух указанных подрешеток эти октаэдры развернуты на 90° друг относительно друга вокруг оси c (Рис. 1.2(б)).

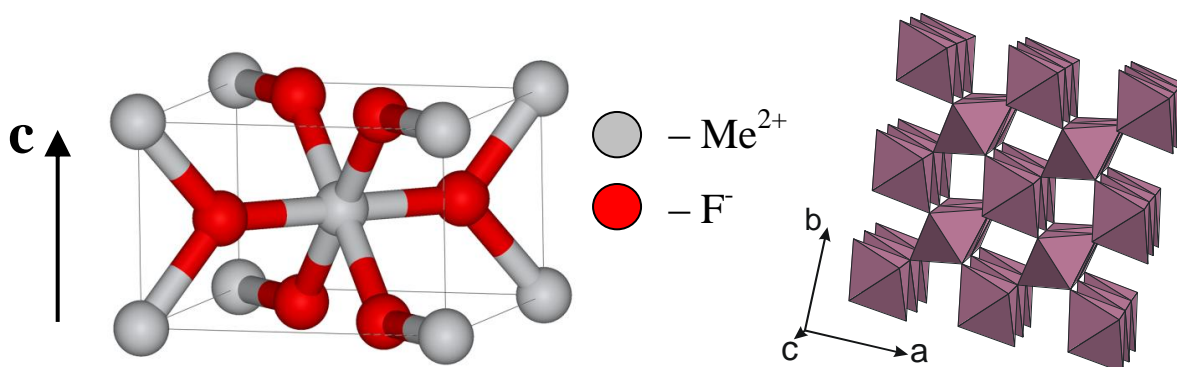


Рис. 1.2 Кристаллическая структура типа рутила: (а – слева) – элементарная ячейка содержит два иона металла Me^{2+} и четыре иона F^- . 8 атомов, лежащих в вершинах параллелепипеда принадлежат одной подрешетке, а центральный атом – другой. (б – справа) – окружение ионов Me^{2+} ионами F^- образует чередующиеся пустые и заполненные линейные октаэдрические цепочки

Нейтроннографические исследования этих соединений [14], показали, что все они обладают антиферромагнитной структурой при температуре жидкого водорода.

Таблица 1.2 Кристаллические и магнитные параметры фторидов металлов ряда железа [15]

	Постоянная решетки, Å	Магнитное упорядочение	Темп. Нееля, T_N , К	Спиновая структура
MnF₂	a=4.8734 c=3.3099	A.F.← Par.	67.33 67.29 (др.)	В двух подрешетках антипараллельны и вдоль оси c
FeF₂	a=4.6966 c=3.3091	A.F.← Par.	78.35	Как для MnF ₂
CoF₂	a=4.6951 c=3.1796	A.F.← Par.	37.70	Как для MnF ₂
NiF₂	a=4.6506 c=3.0836	A.F.← Par. A.F. со слабым ферромагнетизмом	73.22 73.3 (др.)	В двух подрешетках в противоположные стороны в плоскости (001) с отклонением в 1.3° от [100]

По результатам исследований было определено, что в соединениях MnF₂, FeF₂ и CoF₂ направление антиферромагнитного вектора совпадает с тетрагональной осью кристалла. Ниже температуры Нееля, как показано на Рис. 1.3 ориентация магнитных моментов ионов Me фиксируется так, что направления этих моментов параллельны в каждой из двух подрешеток, и взаимно антипараллельны в этих подрешетках.

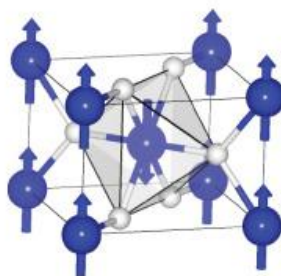


Рис. 1.3 Магнитная структура фторидов Mn, Fe и Co: элементарная ячейка содержит два иона Me²⁺ и четыре иона F⁻. Стрелками обозначены направления спинов ионов металла

Для NiF_2 ниже температуры магнитного упорядочения [15] при 73.2К присутствует слабый ферромагнитный момент [16]. Учитывая сходство кристаллического строения NiF_2 и MnF_2 , и по данным дифракции нейтронов изначально ожидалось [14], что магнитные свойства его будут схожими с MnF_2 . Оценивалось, что магнитные моменты ионов никеля в упорядоченном состоянии располагаются почти параллельно и антипараллельно тетрагональной оси, однако поздние исследования по дифракции нейтронов [17] и ядерного резонанса [18] показали, что магнитный момент лежит в плоскости (001). Свойства NiF_2 были достаточно описаны [19] моделью в которой объемноцентрированная тетрагональная решетка ионов никеля поделена на две подрешетки: одна содержит угловые атомы, а вторая – центральные. Обменное взаимодействие сохраняет антипараллельное расположение спинов двух подрешеток. Расположение их магнитных моментов таково, что они несколько отклонены от точного антипараллельного направления и в итоге образуют слабый ферромагнитный момент, расположенный по направлениям [100], [010], [-100] или [0-10] в тетрагональной решетке. Измерения магнитной восприимчивости [20], а также другие исследования [21] подтверждают эту модель.

Присутствие слабого ферромагнитного момента в упорядоченном состоянии понижает кристаллическую симметрию из тетрагональной в орторомбическую, при этом может возникнуть заметная разница между постоянными решетки **a** и **b**. С помощью рентгенодифракционных измерений постоянных решетки NiF_2 было показано, что ниже температуры магнитного упорядочения 73.2К разница между **a** и **b** вполне определяема. Также было показано, что при измерениях в магнитном поле направление большей из постоянных решетки сонаправлено с ферромагнитным моментом.

Измерения в магнитном поле величиной 1000G при 21.4K дают значения для $a=4.64719\text{Å}$ и $b=4.64844\text{Å}$ [22]. На Рис. 1.4(a) из данной работы показана зависимость постоянных решетки NiF_2 от температуры.

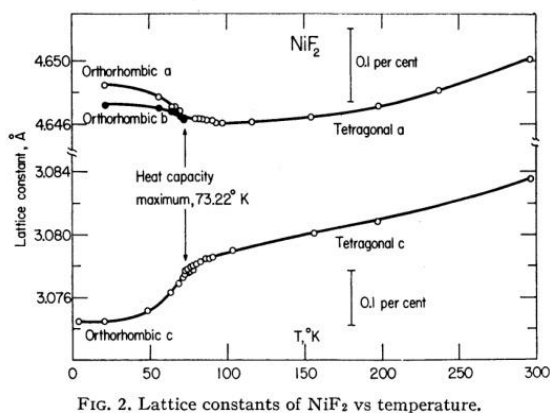
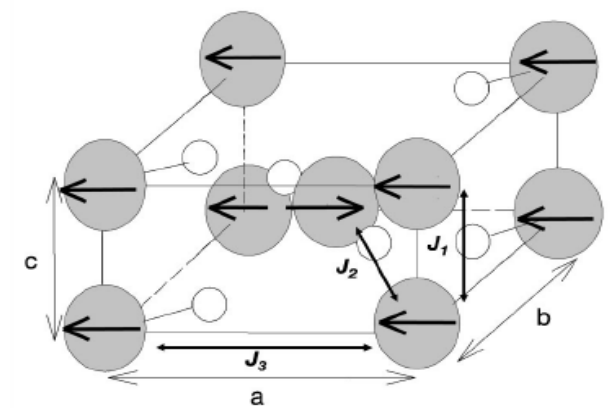


FIG. 2. Lattice constants of NiF_2 vs temperature.



(a)

(б)

Рис. 1.4 (a) – температурная зависимость постоянных решетки фторида никеля; (б) – ориентация магнитных моментов в элементарной ячейке

В экспериментах по изучению фазовых переходов [23] при давлении большим 100kbar и комнатной температуре в соединении NiF_2 наблюдался затянутый фазовый переход первого рода. Рентгенодифракционные измерения межплоскостных расстояний показывают, что при давлении 130-150kbar в кристалле в конечном итоге сосуществуют два типа фаз: фаза низкого давления со структурой рутила и фаза высокого давления со структурой искаженного флюорита. Параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций фторида никеля в этих условиях: $a=4.84\pm 0.02\text{Å}$, $\rho=5.66\text{г/см}^3$ для кубической фазы и $a=4.51$, $c=3.30$, $\rho=4.78\text{г/см}^3$, для тетрагональной. Имеется сходство в поведении NiF_2 и MnF_2 при высоком давлении и комнатной температуре при переходе из рутила в искаженный тип флюорита. Искажения флюоритовой структуры проявляются в небольшом отклонении от кубического строения ($c/a < 1.01$) и появлении на рентгенограммах сверхструктурных отражений (210), (211) и (310).

1.3 Гетероструктуры на основе фторидов

В отличие от полупроводников, в которых доминирует ковалентная химическая связь между атомами, в кристаллах фторидов имеет место ярко выраженный ионный тип связи, обуславливающий высокое значение энергии связи атомов внутри молекул фторидов в газовой фазе. Сильная связь внутри молекул приводит к тому, что их сублимация при нагревании имеет молекулярный характер, что существенно облегчает выращивание слоев фторидов стехиометрического состава методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

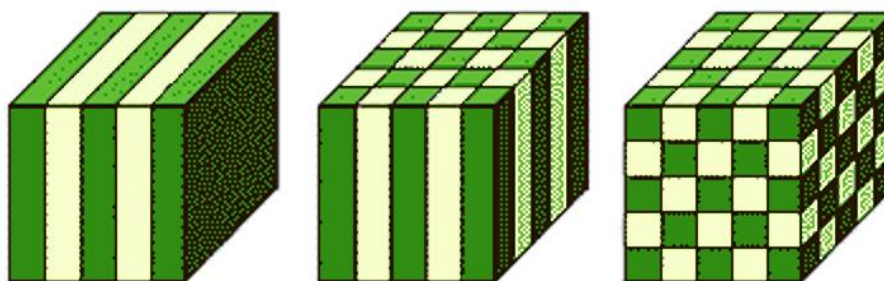


Рис. 1.5 Типы сверхрешеток: (а) – одномерные, (b) – двумерные, (с) – трехмерные

Отдельный интерес представляют собой гетероструктуры на основе сверхрешеток. В физике твердого тела, а также в технологии эпитаксиального роста под сверхрешетками принято понимать структуру, в которой помимо периодичности кристаллической решетки существует еще и потенциал, период которого заметно превышает постоянную решетки. Сверхрешетки могут быть как одномерные в простейшем случае, так и иметь, как показано на Рис. 1.5, периодичность по всем координатам, что может быть использовано для построения объемных структур с квантовыми ямами.

1.3.1 Особенности роста CaF_2 на $\text{Si}(111)$ и на $\text{Si}(001)$

Эпитаксиальное осаждение пленок CaF_2 на подложки Si проводилось в различных исследовательских группах [24, 25, 26, 27, 28]. Интерес к системе

CaF_2/Si объясняется, в частности, тем, что CaF_2 имеет близкую постоянную решетки (0.6% при $T=20^\circ\text{C}$) с Si.

Фториды щелочноземельных металлов, и, в частности, CaF_2 , привлекательны для технологии МЛЭ тем, что они имеют малое давление насыщенных паров при комнатной температуре, а при испарении не диссоциируют на ионы фтора и элементы второй группы.

На структуру и свойства пленок фторидов, выращенных на поверхности полупроводников, в основном влияют два параметра: температура подложки и скорость осаждения.

В работе [26] исследовалось кристаллическое качество пленок фторидов группы ПА на кремниевые подложки различной ориентации при различных температурах. Дефектность определялась методом каналирования ионами $^4\text{He}^+$ с энергией 1-2 MeV. Для оценки структурного совершенства кристалла используется величина минимального выхода χ_{\min} , изменяющаяся от 100% в полностью неупорядоченных материалах до минимального значения χ_{\min} в совершенных монокристаллах. На Рис. 1.6 приведена зависимость χ_{\min} от температуры для CaF_2 , выращенного на Si(111) и Si(001). Было показано, что монокристаллические пленки могут быть выращены и в том и в другом случае при $600\text{-}800^\circ\text{C}$ и $500\text{-}600^\circ\text{C}$ соответственно. В разных работах также были детально изучены условия роста и их влияние на качество слоев CaF_2 [7].

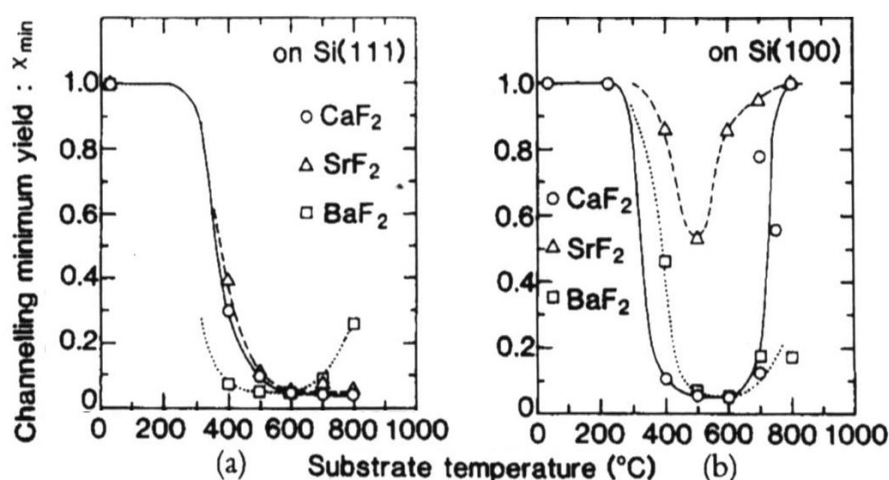


Рис. 1.6 Зависимость между температурой подложки и минимальным выходом ионов $^4\text{He}^+$ для пленок CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , выращенных на: (a) Si(111), (b) Si(001) [26]

В работе [29] было показано, что кристаллическое качество $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ улучшается после быстрого отжига при 1100°C в течение 20сек в атмосфере Ar. В [30] было обнаружено, что отжиг *in situ* способствует разглаживанию поверхности, не образуя при этом трещин из-за разных коэффициентов расширения CaF_2 и Si, и что двухстадийный рост сначала при 600°C , а затем при 800°C , также способствует росту гладкой поверхности CaF_2 на $\text{Si}(001)$. В работах [31, 27] было показано, что пленки CaF_2 , выращенные на $\text{Si}(111)$, имеют поверхность более гладкую и лучшее кристаллическое качество, чем те, которые выращены на $\text{Si}(001)$. Эта разница была объяснена поверхностными энергиями CaF_2 : $450\text{-}550 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ и $750\text{-}1000 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ на $\{111\}$ и $\{110\}$ поверхностях соответственно, тогда как поверхностная энергия CaF_2 на $\{001\}$ бесконечно велика.

Необходимо уточнить, что на поверхности $\text{Si}(111)$ пленки фторидов группы ПА растут в двух различных ориентациях, как показано на Рис. 1.7. Типом «А» называется расположение пленки, когда кристаллографические направление пленки и подложки совпадают, типом «В» соответственно, когда пленка развернута на 180° относительно оси $\langle 111 \rangle$ подложки Si. В [32] было показано, что пленки CaF_2 , выращенные на $\text{Si}(111)$ при $600\text{-}800^\circ\text{C}$ имеют ориентацию, соответствующую типу «В». Недавно было отмечено, что эпитаксиальные соотношения системы $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ могут быть изменены при изменении режимов роста.

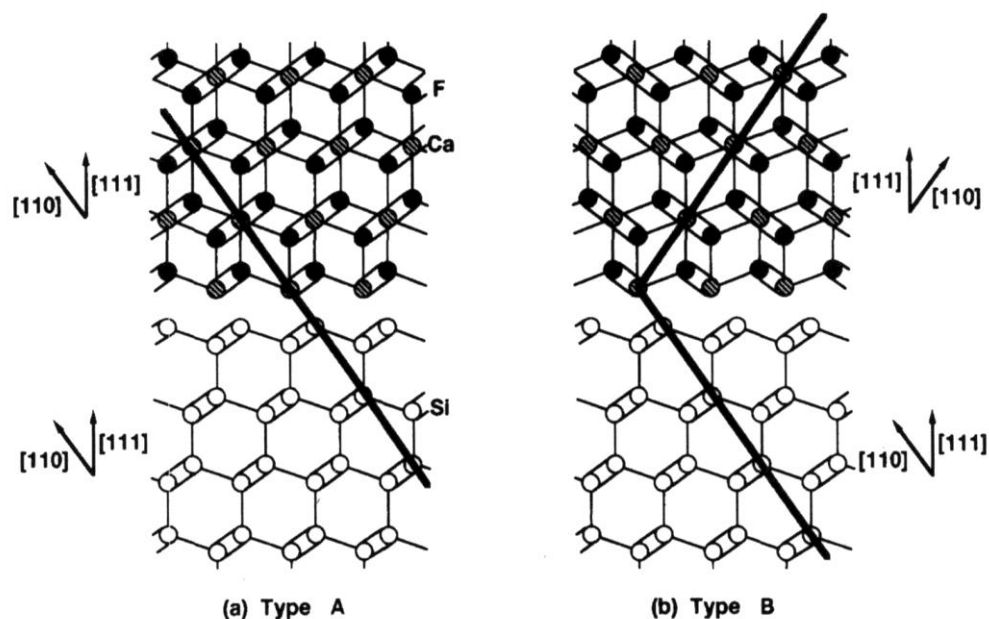


Рис. 1.7 Схематическое изображение двух возможных эпитаксиальных соотношений на интерфейсе $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$: (a) - ориентация типа «А», в которой пленка сориентирована аналогично подложке; (b) - ориентация типа «В», в которой пленка развернута на 180° вокруг нормали $\langle 111 \rangle$ относительно подложки

С помощью дифракции рентгеновских лучей также было показано [33, 34], что слои CaF_2 , выращенные на $\text{Si}(111)$ при температуре ниже 400°C , имеют ориентацию типа «А», а при температуре роста выше 400°C , слои CaF_2 имеют ориентацию типа «В». Также в этих работах были получены более низкотемпературные слои CaF_2 , выращенные при 300°C и 200°C с хорошим кристаллическим качеством ($\chi_{\min}=0.122$ при 300°C). Такого результата удалось достичь благодаря более медленной ($0.67 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) скорости осаждения, по сравнению с предыдущими экспериментами [26], где скорость была равна $20 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. При низкой скорости осаждения у молекул, мигрирующих по поверхности, есть время для того, чтобы найти энергетически более выгодную позицию.

В работе [35] было показано, что в эпитаксиальных пленках с ориентацией типа «В» вблизи атомных ступеней будут образовываться дефекты. Для предотвращения такого явления был продемонстрирован [36] двухстадийный метод роста пленки CaF_2 для получения ориентации типа «А»,

который оказался очень эффективным. Первичный слой CaF_2 толщиной от 0.7 до 20 монослоев наносился на поверхность $\text{Si}(111)$ при 200°C , а последующий слой толщиной 3000нм уже наносился при 600°C . Было обнаружено, что для получения однородной пленки с ориентацией типа «А» требуется толщина первичного слоя большая, чем 8 монослоев при 200°C .

С другой стороны, одной из проблем в системе CaF_2/Si (а также вообще для роста фторидов на Si) при понижении температуры после роста являются механические напряжения, вызванные, как было показано [37], разницей в коэффициентах термического расширения между CaF_2 и Si . Критическая толщина псевдоморфных пленок, выращенных при 720°C , равна всего 12 монослоям [38] из-за большей разности в постоянных решетки, чем при комнатной температуре. В этой работе также было обнаружено, что нанося 6-7 монослоев CaF_2 при 720°C , как основу для будущего низкотемпературного роста, критическая толщина может быть существенно увеличена. При этом, послойный рост при комнатной температуре получается благодаря использованию молекулами энергии осаждения и, тем самым, находя на поверхности $\text{CaF}_2(111)$ наиболее энергетически выгодного положения.

В работах [39, 40] было показано, что при начальных стадиях высокотемпературного роста фторида кальция на поверхности $\text{Si}(001)$ образуется смачивающий слой, атомная структура которого делает энергетически выгодным последующий рост слоя CaF_2 в ориентации (110) параллельной поверхности подложки кремния. Решетка $\text{CaF}_2(110)$ развернута относительно кремния на 45° таким образом, что: $[1-10]_{\text{CaF}_2} \parallel [1-10]_{\text{Si}}$, $(110)_{\text{CaF}_2} \parallel (001)_{\text{Si}}$. Схематическое изображение слоя CaF_2 показано на левой части Рис. 1.8. Гофры CaF_2 тянутся в направлении, соответствующем одному из кристаллографических направлений типа $\{110\}$. Картина ДБЭ от слоя CaF_2 показана на правой части Рис. 1.8. На изображении нормаль к поверхности подложки $\text{Si}(001)$ направлена вертикально, а направление электронного луча перпендикулярно плоскости рисунка. Косые тяжи соответствуют зеркальному

отражению электронного луча от боковых склонов гофров. Тяжи гладкие и двигаются при изменении угла падения электронного пучка, что говорит об атомно-гладком рельефе поверхности.

Из рентгенодифракционного и топографического анализа, проведенного в других работах, известно, что склоны гофр на поверхности CaF_2 имеют ориентацию типа $\{111\}$. Качественно это можно оценить из картины ДБЭ на Рис. 1.8, измеряя угол между направлениями косых тяжей, который приблизительно равен 70° . Данный факт будет использован в изучении механизма формирования пленок NiF_2 , нанесенных поверх буферного слоя.

Следует отметить, что на поверхности $\text{Si}(001)$ есть два взаимно перпендикулярных направления типа $\{110\}$ и гофры могут расти вдоль любого из них и даже в некоторых случаях вдоль обоих. Однако, выбор азимута разориентации подложки Si ближе $20\text{-}30^\circ$ к одному из направлений $\{110\}$ делает второе из направлений преимущественным для роста гофр. Здесь под азимутом разориентации подложки подразумевается вектор в плоскости (001) перпендикулярный краю ступени разориентации.

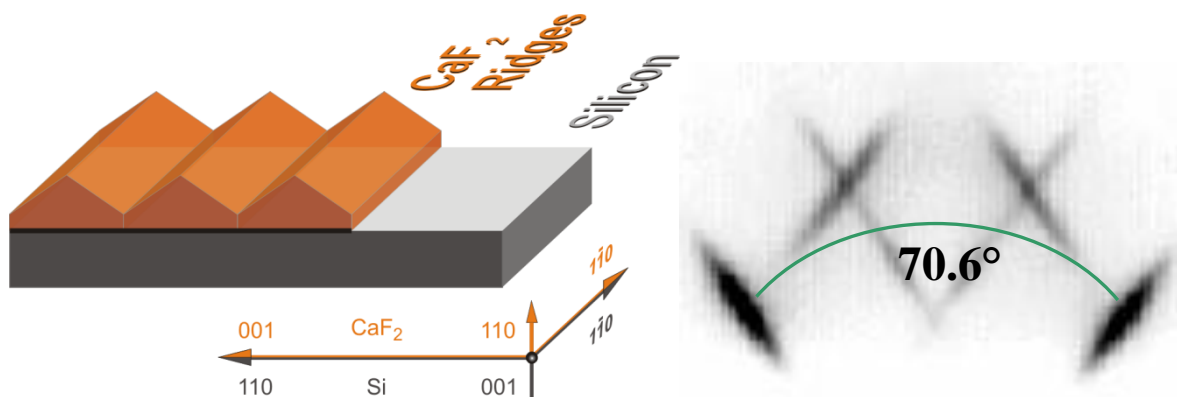


Рис. 1.8 Схематическое изображение слоя $\text{CaF}_2(110)$ на поверхности $\text{Si}(001)$ (слева) и дифракция быстрых электронов от слоя $\text{CaF}_2(110)$ (справа)

Перераспределение гофр между направлениями $\{110\}$ происходит в зависимости от азимута разориентации (направления ступеней). В силу того, что на практике подложки с азимутом разориентации 45° не использовались, одно из направлений $\{110\}$ всегда является преимущественным с точки зрения

направления вытянутости гофр. Поэтому, здесь и далее под направлением Si [1-10] будет подразумеваться это преимущественное направление.

1.3.2 Эпитаксиальные слои CdF_2 и MnF_2 на CaF_2

По причине большой электроотрицательности атома Cd, CdF_2 является более химически активным, чем CaF_2 . Это приводит к ряду специфических особенностей при эпитаксиальном выращивании CdF_2 на Si. При росте CdF_2 на кремнии при комнатной температуре с помощью ДБЭ наблюдаются широкие тяжи, а также довольно беспорядочные и быстро затухающие осцилляции, Рис. 1.9(a). Эти наблюдения указывают на заглубляющийся трехмерный характер роста, что также подтверждено данными фотоэлектронной спектроскопии [41].

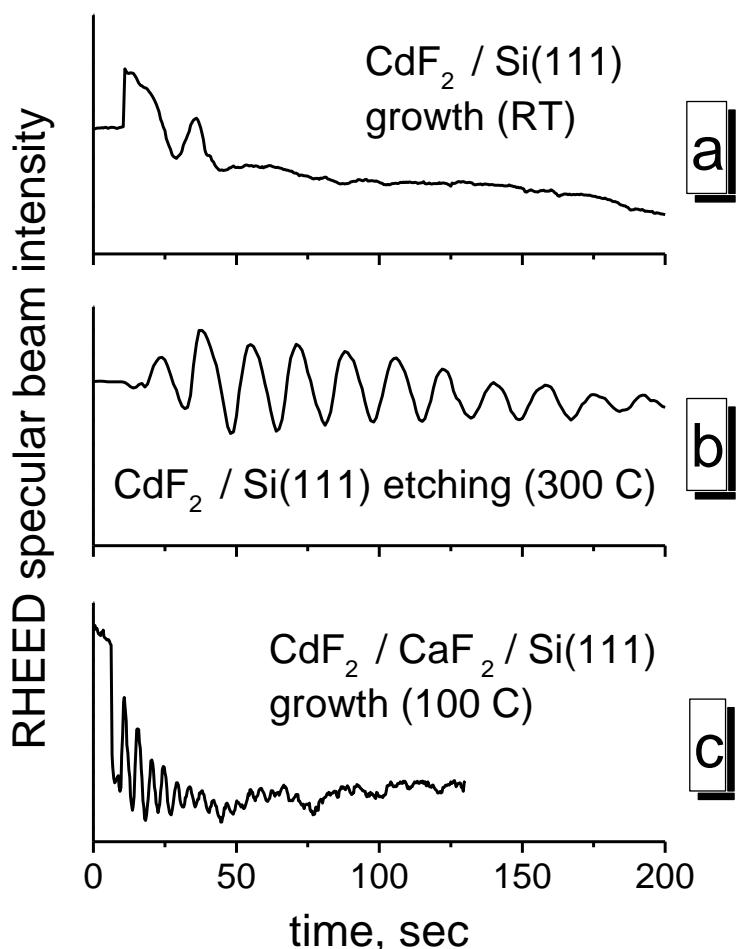


Рис. 1.9 Осцилляции ДБЭ при росте CdF_2 на Si при комнатной температуре (вверху), при 300°C (в центре) и при росте на буферном слое CaF_2 (внизу)

Рентгеновская дифракция также показала, что слои CdF_2 , выращенные при комнатной температуре имеют низкое кристаллическое качество – ширина ω -кривой в таких слоях составляла 1400 угловых секунд.

При более высокой температуре 300°C по мере роста CdF_2 наблюдались ярко выраженные осцилляции Рис. 1.9(b), однако, на поверхности после этого не было обнаружено следов CdF_2 . Тем самым, при температуре 300°C происходил не рост, а послойное травление поверхности Si в потоке CdF_2 . Сходные осцилляции наблюдались ранее при испарении GaAs [42].

По той причине, что ни при низкой, ни при высокой температуре рост CdF_2 непосредственно на Si не дает удовлетворительных результатов, структуры CdF_2 обычно выращиваются при 100°C на предварительно нанесенном буфере CaF_2 . Осцилляции ДБЭ, полученные во время такого нанесения представлены на Рис. 1.9(c).

Данные рентгеновской дифракции показали, что качество слоя CdF_2 становится заметно лучше при использовании буфера CaF_2 . Ширина ω -кривой для таких слоев оказывается меньше разрешения двухкристального дифрактометра (50 угловых секунд) [43]. Впоследствии было показано, что реальная ширина составляет 10-12 угловых секунд [44].

Эпитаксиальные слои MnF_2 уже были изучены в ряде исследовательских групп, в том числе и в нашей группе. Было выяснено, что в случае использования подложек MgO , MnF_2 кристаллизуется в рутиловой структурной модификации [45, 46]. Также MnF_2 выращивался на подложках ZnF_2 , FeF_2 и MgF_2 . В таких слоях можно было наблюдать эффект антиферромагнитного резонанса [47], который позволяет оценить кристаллическое качество образцов с магнитными свойствами.

В недавней работе [48] проводились исследования эпитаксиального роста пленок MnF_2 уже на подложках кремния с буферным слоем фторида кальция. Было показано, что в этом случае происходит эпитаксиальная стабилизация метастабильной ромбической фазы со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$.

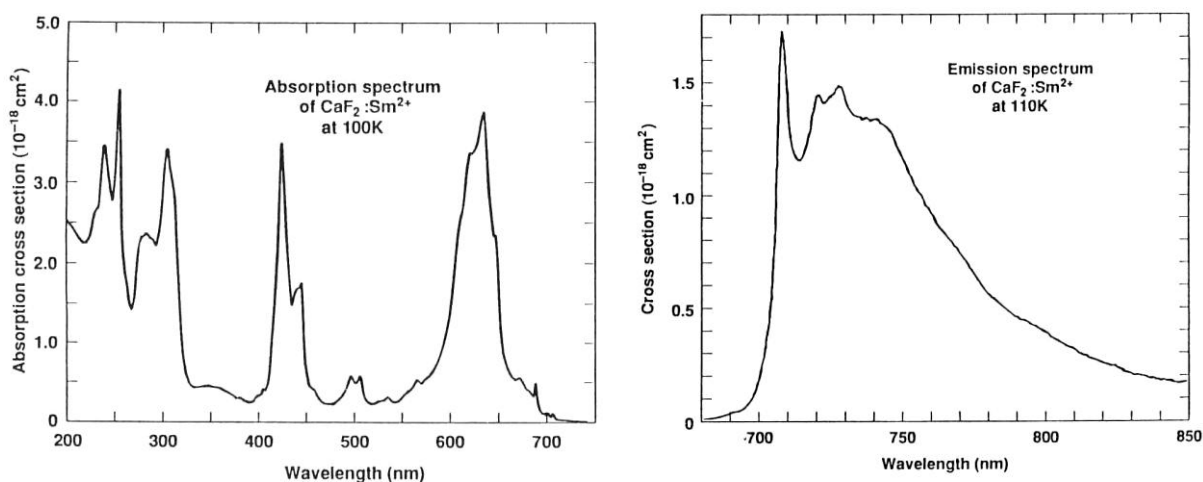
Критическая толщина стабилизации ромбической фазы MnF_2 в ряде случаев достигает 1-1.5 микрона, что значительно превосходит соответствующую величину для ранее изученных систем.

Полученные результаты с пленками MnF_2 представляют большой интерес и позволяют предположить наличие аналогичного эффекта в эпитаксиальных слоях NiF_2 .

1.4 Оптические свойства гетероструктур на основе сверхрешеток $\text{CaF}_2:\text{Re}/\text{CdF}_2$

1.4.1 Нестационарные эффекты в фотолюминесценции

Редкоземельные ионы являются классическим объектом для исследования фотолюминесценции (ФЛ) по причине широких возможностей их применения для создания лазерных сред. Элементы Sm, Eu, Er в числе других лантаноидов принадлежат к группе f-элементов и обладают не до конца заполненной 4f оболочкой. Имея два электрона на внешней оболочке, редкоземельные элементы обладают валентностью 2 и при вхождении в качестве примеси во фторид, замещают атом металла. Возможно также вхождение в виде иона RE^{3+} с компенсацией лишнего заряда дополнительным ионом F^- .



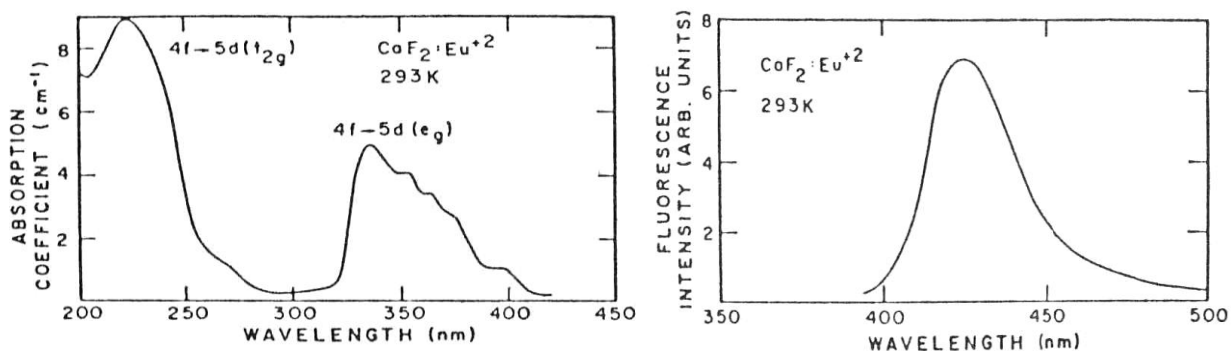


Рис. 1.10 Сверху спектры поглощения (слева) и фотолюминесценции $\lambda_{ex}=633$ нм (справа) $\text{CaF}_2:\text{Sm}$, измеренные при 100 К. Снизу спектры поглощения (слева) и фотолюминесценции $\lambda_{ex}=337$ нм (справа) $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, измеренные при 293 К

В качестве объекта для исследования ФЛ выступают, в зависимости от конкретного сочетания примеси и матрицы, либо f-f переходы, происходящие внутри 4f оболочки либо f-d переходы, с переходом электрона на оболочку 5d. На Рис. 1.10 показаны спектры поглощения и люминесценции ионов Sm^{2+} [49] и Eu^{2+} [50] в объемном кристалле CaF_2 .

Переходы 4f-5d, по причине того, что они затрагивают внешнюю оболочку 5d, являются весьма чувствительными к окружению и могут быть использованы для измерения таких характеристик, как внутренние напряжения в кристалле матрицы. В работах [51, 52] было продемонстрировано, что ионы Eu^{2+} и Sm^{2+} могут быть использованы в качестве весьма чувствительного зонда для характеристики кристаллического качества, а также для измерения упругих напряжений в слоях CaF_2 . В работе [53] при помощи этого метода была исследована релаксация напряжения в слоях $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ различной толщины. В качестве меры внутреннего напряжения использовалась величина сдвига линии фотолюминесценции Sm^{2+} относительно положения, соответствующего объемному кристаллу $\text{CaF}_2:\text{Sm}$.

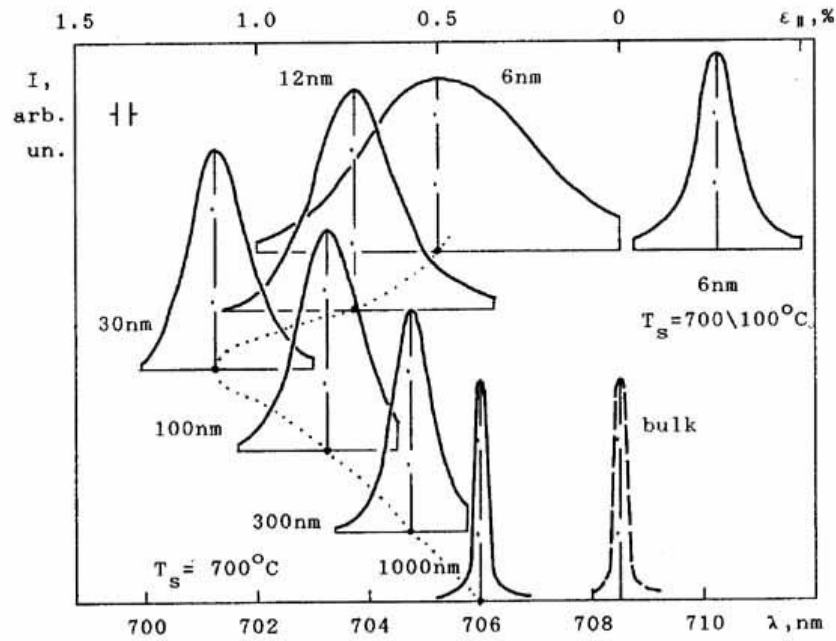


Рис. 1.11 Спектры фотолюминесценции Sm^{2+} , полученные от слоев $\text{CaF}_2:\text{Sm}/\text{Si}(111)$ различной толщины, а также от объемного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Sm}$. Температура измерения 4К. Температура роста 700°C

На Рис. 1.11 приведены спектры фотолюминесценции, полученные при температуре 4К от слоев $\text{CaF}_2:\text{Sm}/\text{Si}(111)$ различной толщины, а также от объемного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Sm}$. При рассмотрении системы CaF_2/Si следует учитывать различие в коэффициентах температурного расширения этих материалов Рис. 1.12.

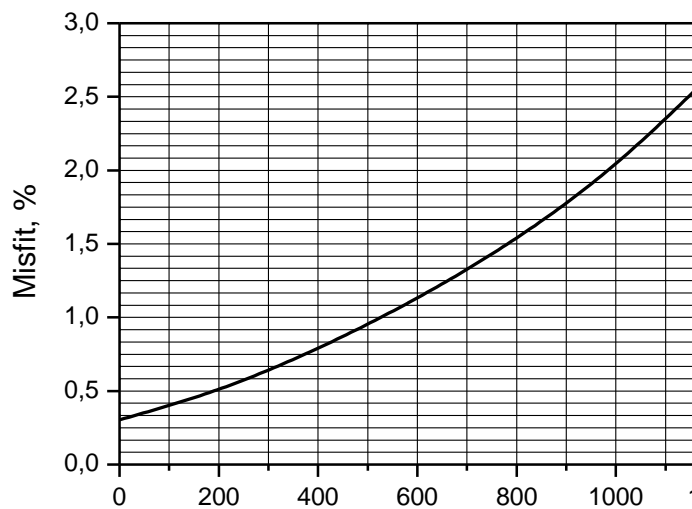


Рис. 1.12 Температурная зависимость рассогласования постоянной решетки CaF_2 относительно постоянной решетки Si

Так при температуре роста 700°C рассогласование решеток составляет 1.9 %. При этой температуре псевдоморфный рост возможен только для первых 8-9 монослоев CaF_2 . В более толстых слоях напряжение снимается во время роста за счет внедрения дислокаций – тем самым, происходит процесс приближения постоянной решетки к значению, характерному для температуры роста. При охлаждении от температуры роста до температуры измерения, релаксированный слой CaF_2 оказывается растянут в связи с тем, что Si сжимается меньше, чем CaF_2 . Однако тонкие слои выдерживают это растяжение, а более толстые релаксируют. Наиболее эффективную релаксацию, можно увидеть для слоя CaF_2 толщиной 1000 нм. Линия Sm^{2+} имеет форму близкую к форме, наблюдаемой в объемном кристалле, что говорит о высоком качестве большей части слоя. Наибольшее напряжение растяжения наблюдается для слоя CaF_2 толщины 30 нм.

Релаксированные слои большей толщины более эффективно сбрасывают напряжение при остывании, а слои меньшей толщины лишь частично релаксируют при росте и мало изменяются при остывании. По значительному увеличению ширины линии с уменьшением толщины слоя можно судить о том, что релаксация происходит в основном в приинтерфейсной области. Это было подтверждено исследованиями профиля напряжения вглубь слоя. Для этого легировался лишь тонкий слой в составе исследуемой структуры. Сдвиг линии фотолюминесценции Sm^{2+} на разном удалении от интерфейса позволил заключить, что в некогерентных слоях зона релаксации расположена в приинтерфейсной зоне.

Спектр от когерентного слоя CaF_2 приведен в правой части Рис. 1.11. Этот слой был получен за две стадии – слой толщины 1 нм выращен при 700°C , а остальные 5 нм при 100°C . Такой тип структур имеет преимущество, поскольку с одной стороны при высокой температуре образуется структурно совершенный интерфейс, а с другой стороны можно вырастить достаточно

толстый когерентный слой CaF_2 . Эти исследования дали, в частности, величины максимальной когерентной толщины слоя CaF_2 для различных температур роста.

Помимо сдвигов и уширений спектров люминесценции редкоземельных ионов существуют также другие явления, например, изменение интенсивности фотолюминесценции в зависимости от времени. Эффект заключается в угасании фотолюминесценции при непрерывном оптическом возбуждении. Такое явление может быть объяснено перезарядкой центров в процессе возбуждения. В итоге уменьшается часть ионов, ответственных за фотолюминесценцию в данном оптическом диапазоне.

Данный эффект наблюдался [54, 55] в объемном кристалле CaF_2 , легированном ионами Eu и Sm . При возбуждении электрон с Eu^{2+} забрасывался в зону проводимости CaF_2 , а затем захватывался ионом Sm^{3+} . Таким образом происходило уменьшение концентрации ионов Eu^{2+} . Также возможен и процесс переброса электрона с Sm^{2+} на Eu^{3+} . Аналогичный эффект в подобной форме был изучен в объемных кристаллах BaF_2 [56] и SrF_2 [57], легированных Eu и Sm , а также в кристаллах CaF_2 , с легированием Sm и Nd [58].

В группе автора был исследован [59] эффект угасания фотолюминесценции иона Sm^{2+} в кристалле CaF_2 на $\text{Si}(111)$. Под действием излучения He-Ne лазера с длиной волны $\lambda=633$ нм происходило стационарное возбуждение ионов Sm^{2+} , однако интенсивность люминесценции уменьшалась со временем. В этом случае, как показали исследования, происходил вторичный заброс электрона с уже возбужденного состояния $4f^55d$ оболочки атома Sm в зону проводимости CaF_2 , а из зоны проводимости электрон может необратимо уйти в зону проводимости Si , которая энергетически ниже зоны CaF_2 [60]. Таким образом, уменьшается концентрация ионов Sm^{2+} .

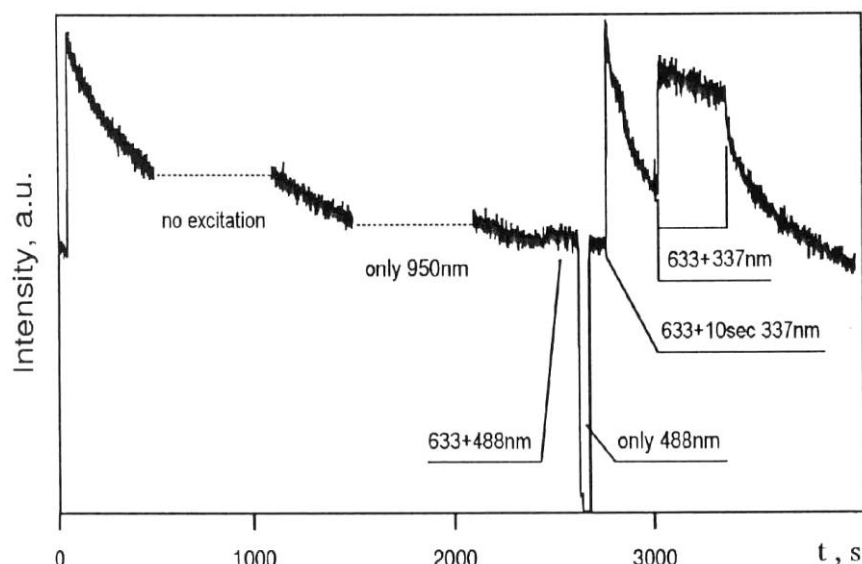


Рис. 1.13 Угасание фотолюминесценции $\text{CaF}_2:\text{Sm}$ под действием постоянного возбуждения $\lambda_{\text{ex}}=633\text{nm}$. Восстановление ФЛ при подсветке УФ излучением с $\lambda_{\text{ex}}=337\text{nm}$

Подтверждением того, что эффект идет по двум ступеням явился эксперимент, в котором производилась дополнительная подсветка лазером с длиной волны $\lambda=514\text{nm}$. При этом эффект угасания становился гораздо быстрее. В данном случае энергия квантов лазерного излучения как раз укладывалась в полосу поглощения иона Sm^{2+} из возбужденного состояния $4f^55d$ в зону проводимости CaF_2 . При этом лазерное излучение с длиной волны $\lambda=514\text{nm}$ не производит возбуждение ФЛ иона Sm^{2+} .

Стоит отметить, как показано на Рис. 1.13, что возможно восстановление интенсивности люминесценции Sm^{2+} при облучении кристалла лазером с длиной волны $\lambda=337\text{nm}$; при этом электроны из валентной зоны подложки Si возбуждаются выше дна зоны проводимости CaF_2 и вызывают восстановление ионов Sm^{3+} в двухзарядное состояние. Явление перезарядки ионов редкоземельных металлов может быть полезно для создания устройств оптических ячеек памяти.

В группе автора также была проведена большая работа по изучению угасания фотолюминесценции ионов Eu^{2+} в сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$ [61, 62, 63] Суть явления заключается в уменьшении со временем интенсивности

фотолюминесценции ионов Eu^{2+} в матрице CaF_2 , находящейся между слоями CdF_2 .

В эксперименте использовались сверхрешетки с последовательно чередующимися слоями CdF_2 и CaF_2 , легированные Eu в концентрации 0.1 молярных %. Структуры выращивались на подложках $\text{Si}(111)$. Технология роста этих и аналогичных сверхрешеток будет описана ниже. Слои CdF_2 и CaF_2 выращивались равной толщины от 20 до 60 монослоев каждый. Для возбуждения использовался УФ Ar лазер с длиной волны $\lambda=361$ нм.

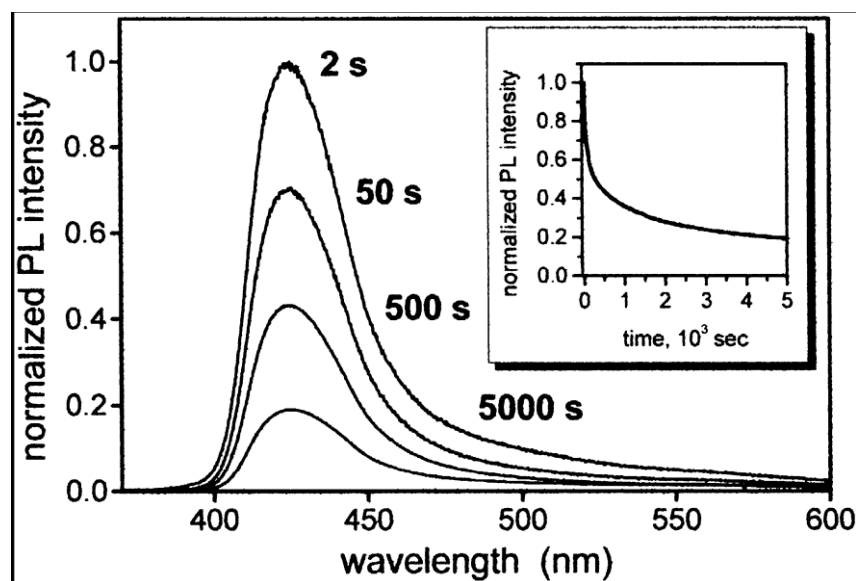


Рис. 1.14 Эволюция во времени спектров фотолюминесценции Eu^{2+} при постоянном возбуждении 461 нм в сверхрешетке 40 / 40 монослоев при комнатной температуре. На вставке - зависимость от времени интенсивности Eu^{2+} , измеренной в максимуме

На Рис. 1.14 показаны спектры фотолюминесценции, снятые в одной точке образца сверхрешетки с периодом 40/40 монослоев, но в различные моменты времени. Все спектры соответствуют линии перехода $4f^65d \rightarrow 4f^7$, однако их интенсивность падает со временем. В данном случае спад интенсивности заметно сильнее, чем это было в слоях $\text{CaF}_2:\text{Sm}$ на Si , хотя для слоев $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ на Si подобный эффект практически не заметен. Такое различие объясняют наличием в непосредственной близости от ионов Eu слоя CdF_2 .

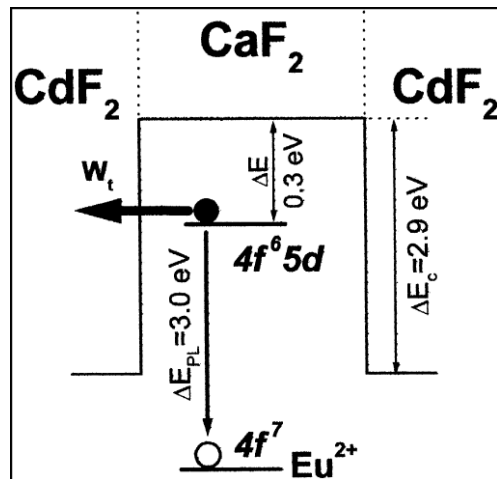
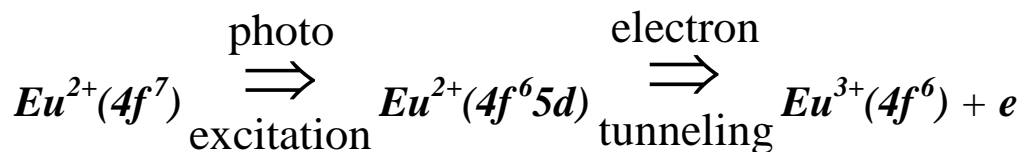


Рис. 1.15 Зонная диаграмма и энергетические уровни Eu^{2+} в сверхрешетке $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$ с однородным легированием

Из зонной диаграммы сверхрешетки $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$, показанной на Рис. 1.15 видно, что возбужденное состояние $4f^6 5d \text{Eu}^{2+}$ лежит в запрещенной зоне CaF_2 на ~ 1 эВ ниже дна его зоны проводимости, однако при этом оно находится выше дна зоны проводимости CdF_2 , что представляет возможность для возбужденного электрона протуннелировать в незаполненное состояние зоны проводимости CdF_2 . После ухода электрона с уровня Eu этот ион становится заряженным трижды и в дальнейшем не вносит вклад в фотолюминесценцию. Вышеописанный процесс, называемый процессом туннельной фотоионизации, можно записать таким образом:



Итоговые формулы для расчета вероятности тунелирования в зависимости от координаты иона и концентрации ионов Eu^{2+} в зависимости от времени экспозиции и координаты иона выглядят следующим образом:

$$W_t(z) = W \cdot \left(\exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) + \exp\left(-\frac{D-z}{z_0}\right) \right), \quad z_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{8m\Delta E}}, \quad W = \frac{2\Delta E}{\pi\hbar}$$

$$N(z,t) = N_0 \exp\left\{-\frac{t}{t_0} \left(\exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) + \exp\left(-\frac{D-z}{z_0}\right) \right)\right\}, \quad t_0 = \frac{1}{I\sigma\tau W}$$

где D – толщина слоя, N_0 – исходная концентрация, I – интенсивность возбуждающего света, σ – сечение фотовозбуждения перехода $4f^7 \rightarrow 4f^65d$, а τ – время жизни электрона на состоянии $4f^65d$, ΔE – высота энергетического барьера, который нужно преодолеть электрону при туннелировании.

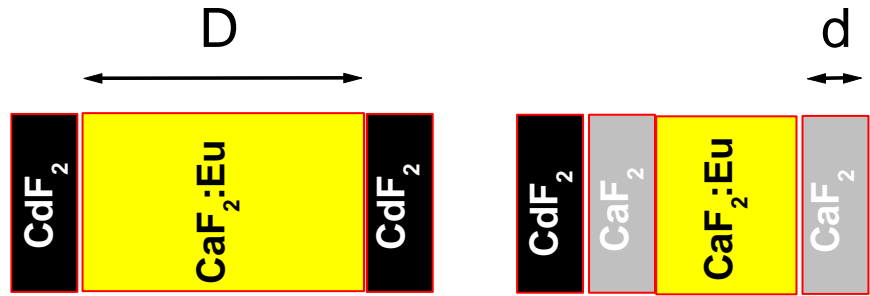


Рис. 1.16 Однородно легированная (слева) и селективно легированная (справа) сверхрешетки

Для проверки данного явления и получения дополнительных данных выращивались также сверхрешетки, где слой CaF_2 легировался селективно, как показано на Рис. 1.16, с сохранением его толщины. В данном случае процесс стремительного угасания в первый момент времени должен отсутствовать. Обозначение SL_D^d соответствует сверхрешетке с толщиной слоя D и нелегированным областям толщиной d .

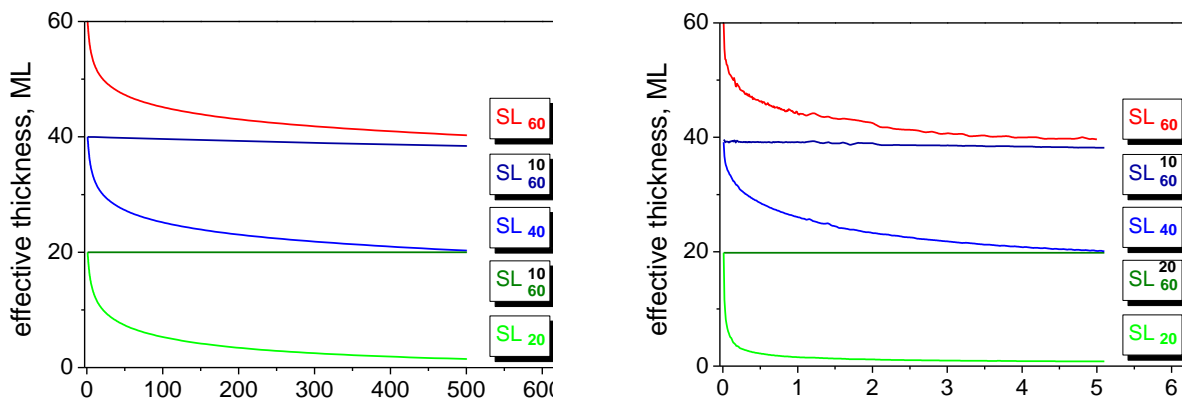


Рис. 1.17 Теоретические (вверху) и экспериментальные (внизу) зависимости спада фотолюминесценции, нормализованные на процессы позиционно независимой фотоионизации

Теоретические и экспериментальные зависимости спада фотолюминесценции, показанные на Рис. 1.17, хорошо соответствуют друг другу за исключением сверхрешеток с толщиной слоя 20 монослоев. Для SL_{20} наблюдаемый спад фотолюминесценции оказывается более быстрым, чем расчетный. Это может, в частности, быть объяснено большим количеством дефектов вблизи интерфейсов, роль которых наиболее заметна в SL_{20} .

1.4.2 Спектроскопия кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2

Помимо различных явлений фотолюминесценции редкоземельных ионов Re^{2+} также вызывает интерес поведение ионов Re^{3+} . В случае, когда ион Re находится в матрице типа флюорита, а ион-компенсатор расположен вдали, в решетке он оказывается в высокосимметричном окружении (O_h).

Для иона Eu^{3+} в матрице флюорита был проделан ряд работ по исследованию оптических переходов ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$. В частности, в первой работе [64] по этой теме было установлено существования центра с кубическим окружением при изучении магнито-дипольных переходов ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в примесном Eu^{3+} . В более поздних работах по исследованию $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ [65, 66] было продемонстрировано в процессе роста кристалла образование различных центров Eu^{3+} в кристалле CaF_2 . А в работе по изучению центра Eu^{3+} с кубическим окружением в кристаллах типа флюорита [67] установлены энергетические положения терма 7F_J для $J=0,1,2$ и частично для 3 и 4, а также для терма 5D_J для $J=0,1,2$. Измерения производились при температуре 77К. Интерес к дальнейшему изучению положения термов оболочки 4f для центра Eu^{3+} с кубическим окружением был вызван его эффективным проявлением в эпитаксиальных сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$, где центр Eu^{3+} с удаленным компенсатором избыточного электрического заряда образуется, как было уже описано выше, в результате спонтанного тунелирования электрона из возбужденного состояния $4f^65d$ иона Eu^{2+} в зону проводимости CdF_2 . В работе

[68], сделанной в группе автора, были установлены энергетические положения для терма 7F_J для всех J и были проведены сравнения их с уже измеренными ранее некоторыми положениями, а также с расчетными положениями [69]. В работе использовался перестраиваемый лазер на красителях с $\lambda=515 - 540$ нм, измерения проводились при T=5K. В сводной Таблице 1.3 приведены данные по этим положениям.

Таблица 1.3 Энергии переходов и уровней основного состояния центра Eu^{3+} с кубическим окружением в объемном кристалле CaF_2 при T=5K

Значение J для 7F_J	Неприводимые представления центра O_h	Энергия оптического перехода в вакууме, cm^{-1}		Положение штарковских подуровней относительно 7F_0 , cm^{-1}		
		$c {}^5D_1$	$c {}^5D_0$	Настоящая работа	Расчет [69]	Работа [67]
0	A_{1g}	19030	-	0	0	0
1	T_{1g}	-	16937	337	352	339
2	T_{2g}	18217	16464	813/810	797	812
	E_g	17688	-	1342	1356	1339
3	T_{1g}	17171	15418	1859/1856	1882	1856
	T_{2g}	17060	15308	1970/1966	2018	1968
	A_g	16922	15168	2108/2106	2210	-
4	A_{1g}	16185	14429	2845/2845	2398	-
	T_{1g}	-	14395	2879	2899	2884
	T_{2g}	16006	14255	3024/3019	3178	-
	E_g	15796	-	3234	3183	
5	T_{2g}	15237	-	3793	3829	
	T_{1g}	-	13341	3933	4027	
	E_g	-	13246	4028	4255	
	T_{1g}	14592	-	4438	4256	
6	A_{1g}	-	12354	4920	5047	
	T_{1g}	-	12328	4946	5112	
	T_{2g}	-	12230	5044	5158	
	A_{2g}	13968	-	5062	5351	
	T_{2g}	-	12090	5184	5358	
	E_g	13319	-	5411	5361	

1.5 Метастабильные кристаллические фазы и фазовые переходы в дифторидах со структурой рутила

Наличие метастабильных фаз и возможности фазовых переходов во фторидах со структурой рутила были ожидаемы, исходя из расчетов констант упругости [70, 71] в теоретических работах.

Фторид марганца интересен тем, что в объемных кристаллах этого материала наблюдается полиморфизм, то есть возможны структурные переходы 1-го рода при повышенных давлениях и температурах. Рентгенографически установлено [72, 73], что в MnF_2 с исходной структурой рутила при повышении давления до 30 кБар происходит структурный переход в искаженную флюоритовую модификацию. Эта модификация сохраняется при давлении вплоть до 150 кБар. Далее при изотермическом снижении давления от 70 кБар до атмосферного наблюдаются структурные превращения: искаженный флюорит \rightarrow флюорит \rightarrow ромбическая модификация типа α - PbO_2 (при температурах 300-400°C) либо искаженный флюорит \rightarrow ромбическая модификация (при комнатной температуре). Данная модификация является метастабильной в объемных кристаллах при нормальных условиях. При повторном воздействии давления на тот же образец переходы происходят в обратной последовательности. Появление и существование модификации типа α - PbO_2 при этих условиях, по-видимому, объясняется [72] действием напряжений сдвига, возникающих в образце при снижении нагрузки и при повторном увеличении давления. По одной из гипотез, формирование флюоритовой модификации может быть связано [74] с кислородным загрязнением MnF_2 в результате пирогидролиза.

Элементарная ячейка ромбической структурной модификации типа α - PbO_2 содержит четыре иона Mn^{2+} и восемь ионов F^- (Рис. 1.18(а)). Ионы Mn в данной структуре образуют две ортогональные базоцентрированные решетки, сдвинутые друг относительно друга на $1/2$ по оси **c** и $1/3$ по оси **b** (Рис. 1.18(б)).

Параметры решетки этой структуры [75] для MnF_2 следующие: $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=5.80 \text{ \AA}$, $c=5.36 \text{ \AA}$.

Ромбическая структурная модификация, также, как и тетрагональная, представляет собой чередующуюся последовательность пустых и заполненных ионам марганца октаэдрических цепочек. Однако, как показано на Рис. 1.18(в), в данном случае эти цепочки не линейные, а зигзагообразные, и симметрия структуры более низкая – D_{2h}^{14} (Pbcn). Кроме того, октаэдры фтора в данной структуре сильно искажены, вообще говоря, их симметрия ниже, чем симметрия октаэдров в структуре типа рутила.

Известно, что кристаллическая фаза типа $\alpha\text{-PbO}_2$ стабилизирована и для объемных кристаллов таких веществ с исходной структурой рутила, как PbO_2 , InSbO_4 [76], TiO_2 [77, 78]. Увеличение плотности по сравнению с рутиловой модификацией составляет 1-2% и происходит за счет искажений гексагональной упаковки анионов. Известно, что кристаллическую фазу типа $\alpha\text{-PbO}_2$ получали при длительном растирании MnF_2 в обычной ступке, где существуют значительные напряжения сдвига [79]. Этот факт также свидетельствует о влиянии сдвиговых напряжений на процесс образования данной фазы. Такой результат становится понятен при рассмотрении возможного способа перестройки структур рутил $\rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$ с кристаллохимической точки зрения.

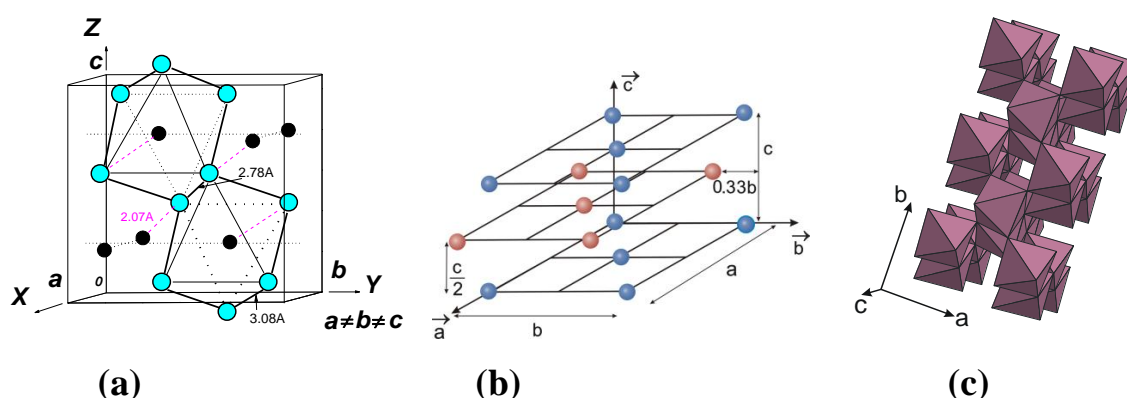


Рис. 1.18 Ромбическая кристаллическая структура типа $\alpha\text{-PbO}_2$ фторида марганца: (а) - элементарная ячейка содержит два иона Mn^{2+} и четыре иона F^- ; (б) - вариант представления данной структуры с точки зрения расположения ионов Mn; (с) - окружение ионов Mn^{2+} ионами F^- образует чередующиеся пустые и заполненные зигзагообразные октаэдрические цепочки

Именно деформация сдвига может способствовать превращению прямолинейных заселенных октаэдрических цепочек для рутила в зигзагообразные для $\alpha\text{-PbO}_2$ за счет разворота октаэдров. Подобный структурный переход по классификации М. Бюргера [80] следует отнести к типу реконструктивных с трансформацией дальнего порядка. Октаэдрическое окружение, то есть ближний порядок, при этом качественно сохраняется.

В ранней работе по исследованию фазовых переходов в NiF_2 было показано, что этот материал также имеет фазы, отличные от стабильной. Эксперименты по рентгенодифракционному исследованию NiF_2 в порошкообразной форме [81] показали, что после резкого охлаждения с 900°C и дальнейшего снижения давления с 90 кбар до нормальных условий, часть кристаллитов имеет метастабильную орторомбическую фазу с параметрами $a=4.56\pm 0.01\text{ \AA}$, $b=4.77\pm 0.01\text{ \AA}$, $c=3.065\pm 0.005\text{ \AA}$.

Более детальные измерения для расчета постоянной упругости для NiF_2 и дальнейшие их подтверждения показали [82, 83] возможность фазового перехода и что фаза, которую можно наблюдать при приложении высокого давления, действительно является метастабильной.

Глава 2. Методика эксперимента

В этой главе будет описано устройство технологической установки, методики, которыми были выполнены выращивание пленок CaF_2 , CdF_2 , NiF_2 и гетероструктур на их основе на поверхности Si, а также методики измерения различных параметров этих пленок.

В основе метода молекулярно-лучевой эпитаксии лежит осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку. Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений. Основные требования к установке эпитаксии следующие:

- В рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около 10^{-8} Па).
- Необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества с возможностью регулировки плотности потока вещества.

Особенностью эпитаксии является невысокая скорость роста пленки (обычно менее 1000 нм в час).

2.1 Установка МЛЭ

Камера установки МЛЭ создаётся из нержавеющей сплава высокой чистоты. Для обеспечения вакуума в камере, перед работой ее прогревают до высоких температур. При этом происходит дегазация поверхности.

В современных установках могут использоваться несколько соединенных единой транспортной системой камер:

- Рабочая камера, в которой осуществляется рост структуры
- Загрузочная камера, выполняющая роль шлюза между рабочей камерой и атмосферой

- Исследовательская камера с приборами

Общий вид камеры показан на Рис. 2.1.

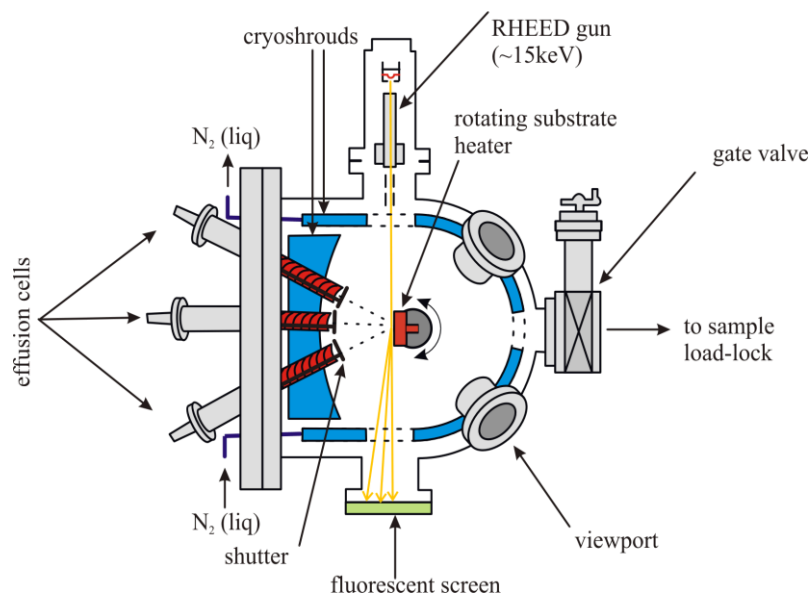


Рис. 2.1 Схематический вид установки МЛЭ

В данных экспериментах использовались установки, построенные в группе эпитаксиальных диэлектриков на базе промышленного сверхвысоковакуумного универсального комплекта УСУ-4. Имея незначительные технические отличия, эти установки в основном отличались набором материалов, заряженных в молекулярные источники. Установки имеют ряд преимуществ перед серийно выпускаемыми аналогами:

- небольшие размеры
- относительная простота в эксплуатации, позволяющая полностью обслуживать установку одному оператору
- возможность сравнительно быстрой загрузки или замены материала в источниках
- эксплуатационная экономичность
- быстрая зарядка подложки в ростовую камеру с атмосферы

- наличие интерфейса, позволяющего осуществлять полное компьютерное управление параметрами процесса

Вид установки, на которой проводились основные исследования, показан на Рис. 2.2.

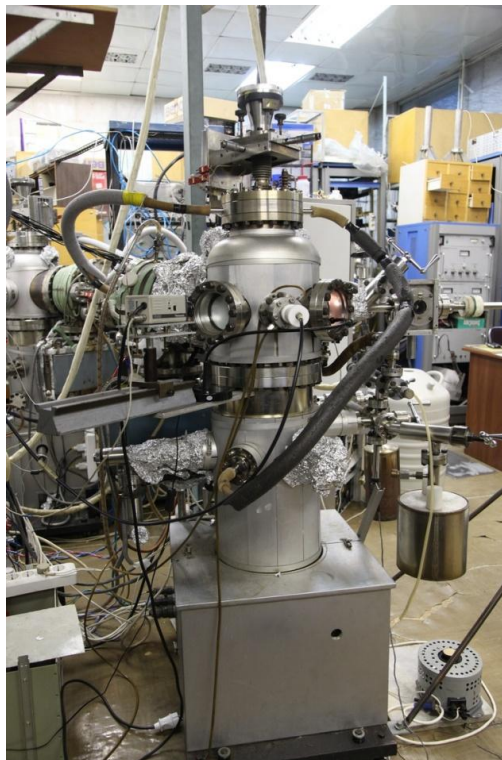


Рис. 2.2 Установка МЛЭ

2.1.1 Сверхвысоковакуумная система

Учитывая необходимость получения сверхвысокого вакуума в камере, вакуумная откачка происходит из нескольких стадий:

- Форвакуумный насос — производит начальное откачивание газа из установки (до давления около 0,5 Па)
- Абсорбционный насос — использует материалы с развитой поверхностью (например, порошок цеолита), которые при сильном охлаждении (жидким азотом) вбирают в себя часть газа из установки
- Магниторазрядный насос — откачка этим насосом производится благодаря наличию в нем распыляемых титановых электродов. Распыленный титан пересаживается на рабочую поверхность насоса, образуя пленку, которая

«прикрывает» попавший на поверхность газ. Используется для достижения сверхвысокого вакуума

- Для улучшения вакуума и вымораживания не попавших на подложку молекул испаряемого вещества вокруг манипулятора установлены криопанели — емкости, заполненные жидким азотом. Также они используются для разделения молекулярных источников друг от друга по температуре

Манипулятор (подложкодержатель) используется для крепления подложки, ее вращения и нагревания. Встроенный в манипулятор нагреватель обеспечивает предварительный прогрев образца для очистки его от грязи и сгона защитного слоя окисла. Во время работы нагреватель поддерживает постоянную температуру подложки, при которой происходит миграция адсорбированных атомов (адатомов) осаждаемого вещества по поверхности (диффузия). Тем самым обеспечивается процесс самосборки, то есть формирования атомарно гладких монослоев. Скорость роста определяется потоком вещества на поверхность. При малых потоках получаются очень гладкие плёнки с четкими гетерограницами. Однако из-за длительности процесса повышается вероятность загрязнения поверхности, что приводит к появлению дефектов в итоговой структуре. При большем потоке, монокристаллическая плёнка не растёт, а получается поликристаллическая или аморфная.

Для испарения необходимых для роста веществ используются молекулярные источники. Они состоят из следующих элементов:

- Тигель из тугоплавкого материала. От формы тигля зависит форма и однородность молекулярного пучка. В современных источниках используются эффузионные ячейки Кнудсена
- Нагреватель (намотанная вокруг тигля спираль). Температура нагрева достигает 1900 К

- Термопара для измерения температуры тигля. От температуры зависит плотность потока вещества в пучке
- Заслонка перед тиглем. С ее помощью можно резко выключать пучок для формирования четких гетерограниц в образце

Испаренное в тигле вещество в виде пучка попадает на подложку. Благодаря сверхвысокому вакууму молекулы вещества распространяются практически по прямой не испытывая соударения с молекулами газа (то есть длина свободного пробега молекул больше расстояния от источника до подложки).

Количество и тип источников определяется используемыми для роста веществами. Обычно в установках предусмотрено место для установки нескольких источников, что позволяет реже вскрывать установку для заправки источников веществом. Для соединений фтора, используемых в данной работе, таких, как CaF_2 , CdF_2 , MnF_2 , NiF_2 и др., достаточно иметь по одному источнику для каждого вещества.

На Рис. 2.3 показан вид молекулярных источников, использовавшихся для роста веществ в данной работе. В качестве материала для тигля довольно часто используется графит, однако для испарения CdF_2 использовался специальный тигель, изготовленный из CaF_2 . Причиной этому служит обнаруженная реакция CdF_2 с графитом при температуре испарения. По той же причине для роста NiF_2 был использован тигель из Ni . Испарение фторидов происходит в виде молекул, что позволяет производить эпитаксию двухкомпонентного вещества из одного пучка, сохраняя при этом стехиометрический состав.



Рис. 2.3 Вид молекулярного источника, использовавшегося в данной работе

2.1.2 Дифракция быстрых электронов

Дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭ) — метод, основанный на наблюдении картины дифракции отраженных от поверхности образца электронов. Этот метод позволяет следить в реальном времени за следующими параметрами роста:

- чистота поверхности (по яркости отраженного сигнала и отсутствию посторонних рефлексов)
- температура образца (по изменению картины дифракции при критических температурах из-за перестройки поверхности)
- ориентация подложки (по направлению полос в дифракционной картине)
- скорость роста (по осцилляции основного рефлекса в ходе роста)

Система состоит из:

- электронной пушки
- блока питания электронной пушки
- люминесцентного экрана
- регистрирующей системы

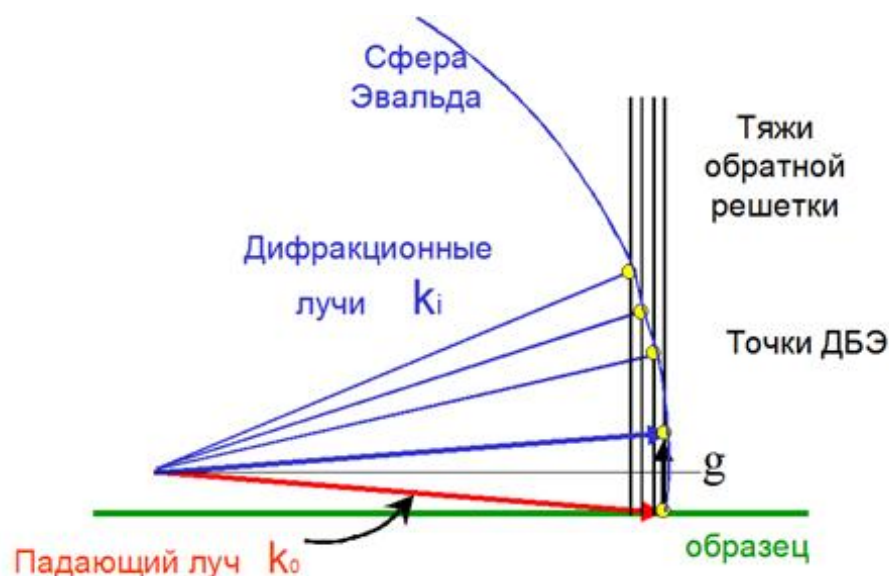


Рис. 2.4 Структурная схема дифракции быстрых электронов и сфера Эвальда

На Рис. 2.4 показана структурная схема ДБЭ (для простоты рассматривается гладкий образец). Красной стрелкой показан волновой вектор падающего на поверхность образца электронного луча, а синей жирной – отраженного. Сфера с радиусом, равным величине вектора падающего луча и с центром в точке начала этого вектора, называется сферой Эвальда, а пересечения сферы Эвальда с тяжами обратной решетки поверхности данного образца дают протяженные рефлексы на люминесцентном экране ДБЭ. При изменении угла падения электронного луча происходит «качание» сферы Эвальда, что приводит к движению рефлексов в направлении перпендикулярном плоскости образца.

2.1.3 Компьютеризованная система управления установкой

Система управления установкой выполнена в виде блока управления, разработанного и созданного автором (Рис. 2.5). Блок состоит из двух основных агрегатов: слаботочного измерительного с возможностью отслеживания и задания параметров и силового питающего. В блоке управления установкой присутствуют:

- Питание нагревателя молекулярных источников и нагревателя образца

- Измерение температуры молекулярных источников и образца
- Открытие и закрытие шторок на каждом молекулярном источнике
- Источники электропитания на разные напряжения для дополнительных модулей



Рис. 2.5 Блок управления установкой МЛЭ

Все манипуляции возможны, как в ручном, так и в автоматическом режиме, а также с возможностью управления с ЭВМ. При работе в автоматическом режиме поддержание заданной температуры нагревателей молекулярных источников и образца происходит с помощью обратной связи с использованием ПИД-регуляторов с задаваемыми параметрами. Непосредственное питание нагревателей производится от напряжений $\sim 18-24V$, $50Hz$, с использованием тиристоров, управляемых посредством фазо-импульсной модуляции. Все модули блока гальванически развязаны от промышленной сети и от ЭВМ. Блок управления защищен автоматическими выключателями, как по входному питанию $\sim 220V$ самого блока, так и по выходному питанию каждого из нагревателей. Связь с ЭВМ происходит по интерфейсу RS-485.

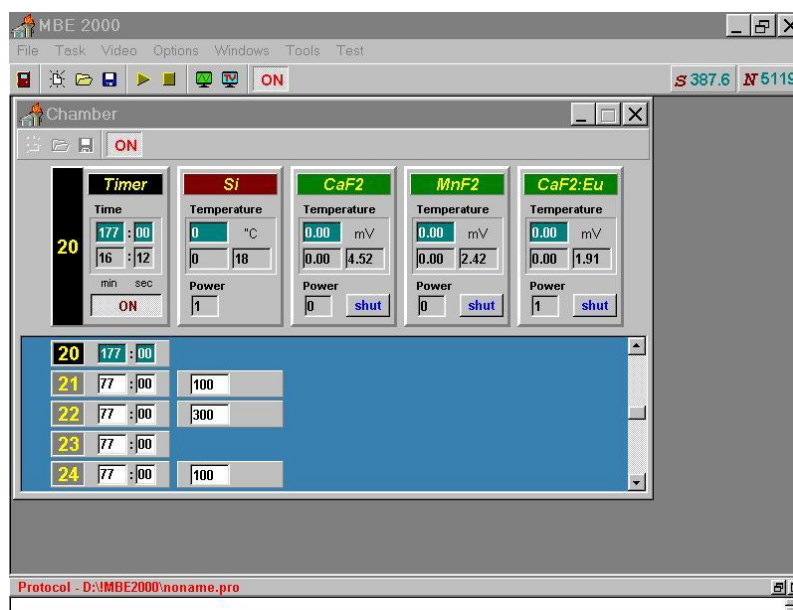


Рис. 2.6 Интерфейс программирования процесса роста

Программа контроля блоком управления (МВЕ-2009) была также создана в нашей группе. Она написана в стиле многодокументного интерфейса и работает под управлением системы MS Windows 2000, WinXP и Windows 7. В данной программе возможно задание требуемых температур подложки и источников, управление шторками источников, опрос мощностей и температур нагревателей. На Рис. 2.6 представлен интерфейс программирования процесса роста, использующийся для проведения роста в автоматическом режиме. При этом программа управляет режимами процесса в соответствии с заранее введенным алгоритмом. Алгоритм представляет собой последовательность шагов, на каждом из которых вводится длительность исполнения шага, требуемая температура подложки, а также по необходимости температуры разогрева молекулярных источников. Для каждого источника также задается открытое или закрытое положение шторки. Возможно зацикливание отдельных этапов алгоритма, что используется в частности для роста сверхрешеток.

Включена возможность визуализировать и записывать любое количество входных сигналов во времени, таких как с лазерного интерферометра, вакуумметра, термопар и других датчиков. Для этого предусмотрены окна с

интерфейсом осциллографа. Также осуществлен специальный интерфейс для работы с дифракцией быстрых электронов. Изображение в рамке “картинка” может быть записано на диск в виде файла формата JPEG. Возможна автоматическая запись в режиме видеоманитфона со скоростью до нескольких кадров в секунду. В процессе работы ведется протокол эпитаксии с записью всех рабочих параметров на каждом этапе. Система является весьма гибкой и может быть настроена на любую конфигурацию молекулярных источников и экспериментальной установки в целом.

2.1.4 Методики измерения толщины слоев

Одним из способов калибровать скорость роста, а также измерять количество нанесенного вещества с точностью до монослоя является метод осцилляций ДБЭ. При выращивании слоев GaAs, AlGaAs, Ge, Si, ZnSe [84, 85, 86] авторами работ были обнаружены осцилляции интенсивности зеркального рефлекса ДБЭ, период которых соответствовал росту одного монослоя. Было показано, что изучение осцилляций ДБЭ предоставляет благоприятные возможности для исследования механизмов и кинетики роста, а также проведения прецизионной калибровки и контроля интенсивности молекулярных пучков, позволяя выращивать структуры с точностью до монослоя.

При росте первых монослоев фторидов на поверхности Si (111) также наблюдаются затухающее осциллирующее поведение интенсивности зеркального рефлекса ДБЭ. Период осцилляций соответствует росту одного тройного слоя атомов F-Me-F. Подобные осцилляции [87, 88] наблюдаются при послойном механизме роста пленки в условиях, когда длина поверхностной диффузии атомов меньше длины террас. В этом случае на террасах зарождаются и разрастаются двумерные зародыши, что приводит к периодическому изменению интенсивности отраженного электронного пучка.

Метод основан на том, что при росте наблюдается интенсивность зеркального рефлекса ДБЭ при угле падения $\frac{1}{2}$ брэгговского угла для

плоскостей $\text{CaF}_2(111)$. В этом положении рефлекс от идеально ровной поверхности будет иметь интенсивность значительно больше, чем рефлекс от поверхности, половина площади которой покрыта атомным слоем фторида, вследствие деструктивной интерференции лучей, отраженных от соседних атомных плоскостей. Таким образом, при послойном росте можно наблюдать осцилляции зеркального рефлекса с максимумом при полностью законченном слое и минимумом при половинном заполнении слоя.

Однако, следует иметь в виду, что подобное поведение можно наблюдать только на весьма упорядоченной поверхности, поскольку вследствие конечного размера электронного пучка, происходит усреднение по поверхности и если осцилляции от разных областей происходят не в фазе, то эффект при усреднении теряется. На практике это означает, что осцилляции следует наблюдать при росте на чистой поверхности $\text{Si}(111)$, (на $\text{Si}(001)$ послойный рост невозможен). После покрытия Si одним монослоем CaF_2 при температуре 770°C для формирования высокотемпературного интерфейса, температура снижалась до $200\text{-}400^\circ\text{C}$ для наблюдения осцилляций. Количество периодов, которые можно таким образом записать не превышает нескольких десятков. По мере увеличения толщины осцилляции полностью затухают.

Метод, основанный на осцилляциях интенсивности электронного луча, образующегося при дифракции от поверхности пленки прямого электронного луча хорошо работает только в случае тонких пленок (не более 30 нанометров). В случае же толстых пленок (100 нанометров и более) применяется другой метод, основанный на интерференции двух лучей, возникающих при отражении лазерного луча от пленки и подложки.

Лазер и фотоприемник находятся вне ростовой камеры. Прямой луч от лазера, пройдя сквозь окно в камере, падает перпендикулярно поверхности подложки. Отразившись от поверхностей пленки и подложки, образуется интерферированный луч, который, пройдя сквозь окно, поступает на фотодиод. Используется полупроводниковый лазер с длиной волны 655 нанометров.

Поэтому первый минимум деструктивной интерференции достигается при толщине пленки порядка 100 нанометров (учитывается коэффициент преломления пленок $n \sim 1,4$).

Преимущество лазерного толщиномера заключается в возможности измерять толщину пленки в процессе самого роста, при этом не портя структуру поверхности. Однако, необходимо длительное измерение для точного определения скорости потока молекул.

Ростовая камера также была оборудована кварцевым толщиномером. Он представляет собой кварцевую шайбу, закрепленную на массивной подложке, расположенной на обратной стороне держателя образца. Шайба имеет золотые контакты на обеих сторонах, которые касаются соответствующих контактов на подложке. Кварц электрически включен в колебательный контур, который поддерживает высокочастотные колебания шайбы на ее резонансной частоте $f_0 = 6$ МГц. Поскольку резонансная частота напрямую связана с массой шайбы, нанесение на ее поверхность даже небольшого количества вещества изменяет резонансную частоту, что детектируется подключенным прибором. Прибор настраивается под конкретное вещество, для чего главным образом необходимо знать его плотность. Толщина нанесенного вещества рассчитывается по формуле $d = A \rho \rho_0 \Delta f / f_0^2$, где $A = 166800$ Гц·см, ρ – плотность наносимого материала, $\rho_0 = 2.2$ г/см³ – плотность кварца, Δf – изменение частоты колебаний пластины. Толщиномер помещается в пучке приблизительно в ростовом положении, и перед эпитаксией позволяет откалибровать интенсивность пучка, идущего из молекулярного источника, а, следовательно, и скорость роста.

Преимуществами толщиномера является простота использования, возможность в любой момент измерить скорость потока молекул. Однако, для измерения возникает необходимость разворачивать манипулятор на 180° , что останавливает рост вещества.

2.2 Физико-химическая подготовка подложек

Исходным материалом для изготовления подложек являлись пластины КДБ, вырезанные в плоскости (111) и (001). Пластины нарезались на прямоугольные подложки размером 14 x 22 мм. Для этого при помощи скрайбера “Алмаз” на поверхности пластины наносилась прямоугольная сетка царапин для подложек с ориентацией (111) вдоль направлений [1-10] и [11-2], а для подложек с ориентацией (001) вдоль направлений [010] и [100]. После этого пластина раскалывалась вдоль царапин на прямоугольники, направление длинной стороны которых относительно кристаллографических осей выбиралось [1-10] либо [11-2] для (111) что впоследствии определяло азимут измерений ДБЭ. Для пластин с ориентацией (001) не имело значения, какое из направлений сонаправлено с длинной стороной подложки из-за симметрии кристаллографических направлений. Подложки проходили рентгеновские измерения для определения направления и величины разориентации их поверхности от рабочей плоскости. Для эпитаксиального роста отбирались подложки с необходимой величиной разориентации.

После вырезания и ориентации подложек проводилась их подготовка к эпитаксии. Состояние поверхности подложки в значительной мере определяет качество изготавливаемых приборов, их долговечность и надежность. Наряду с собственными объемными дефектами выращиваемой пленки, дефекты и примеси, образующиеся при подготовке поверхности подложки, могут проникнуть вглубь пленки и оказать влияние на ее свойства. Поэтому получение высококачественной поверхности кремния перед эпитаксией, максимально совершенной по структуре, однородной по химической природе и чистоте, является чрезвычайно важным условием при изготовлении приборов.

В отличие от газофазной эпитаксии, МЛЭ не может обеспечить столь эффективную очистку поверхности непосредственно перед ростом, как травление парами HCl при высокой температуре. Поэтому подготовка подложки в данном случае должна быть проведена с особой тщательностью.

Основной проблемой в подготовке Si подложек является химическая активность поверхности Si. Находясь в атмосфере, поверхность быстро и неконтролируемо покрывается окислом, поверх которого монокристаллический рост невозможен. Для обеспечения атомарно чистой поверхности Si перед ростом обычно используют одну из разновидностей метода RCA [89]. В данной работе использовался метод Shiraki [90], который состоит в травлении имеющегося на поверхности слоя SiO₂ и выращивании на его месте тонкого однородного слоя окисла, который впоследствии удаляется испарением в ростовой камере.

Стандартные пластины кремния, прошедшие на последнем этапе химико-механическую полировку для снятия нарушенного слоя, обрабатывают в полирующем травителе. Очистка подложек от органических загрязнений, возникающих во время их хранения, производится в трихлорэтилене и метаноле. Промытая в деионизованной воде и очищенная в смеси NH₄OH:H₂O₂:H₂O 1:1:3 подложка проходит многократную серию наращивания и последующего травления окисла. В процессе этого с окисленных 10 минутной обработкой в 130°C концентрированной азотной кислоте и прошедших аммиачно-перекисную отмывку в растворе NH₄OH:H₂O₂:H₂O 1:1:3 подложек травливается окисел путем погружения их на 10-15 секунд в 2.5% HF. На последней стадии подложки обрабатываются в течении 10 минут при 90°C в растворе HCl:H₂O₂:H₂O 1:1:3, в результате чего на поверхности образуется слой окисла толщиной 5-8 Å. Все химические реактивы, используемые для этой процедуры, должны иметь чистоту не ниже ОСЧ, а вода применяется деионизированная с сопротивлением не ниже 10 МОм·см.

Заключительная стадия подготовки подложки к эпитаксии проводится уже в ростовой камере в условиях сверхвысокого вакуума. С начала производится прогрев подложки до 200°C в течение 30 минут для десорбции воды и органики с поверхности защитного окисла. После проводится высокотемпературная очистка, при которой подложка прогревается до 1000°C в

течении 10 минут. При этом тонкий слой окисла испаряется и обнажается атомарно чистая поверхность Si. Об этом свидетельствует отчетливо наблюдаемая по ДБЭ сверхструктура 7x7 на Si. Эта сверхструктура возникает тогда, когда поверхностное загрязнение не превышает нескольких сотых долей монослоя.

В последнее время появились интересные результаты по использованию водорода для пассивации поверхности кремния после химической очистки. Основным этапом процесса является травление кремниевой подложки в 40 процентном водном растворе NH_4F . Как было показано [91], после травления поверхность кремния оказывается пассивированной водородом. Это означает, что свободные связи поверхностных атомов кремния несут на себе по одному атому водорода, что приводит к химической пассивации поверхности. Как следует из [92], такая поверхность может находиться десятки минут на воздухе, не реагируя с окружающей средой. Удаление водорода с поверхности происходит в процессе обезгаживания при температуре 400°C в ростовой камере. Преимуществом метода является применение химического травливания слоя окисла, что снимает ограничение на его толщину, а также низкая температура очистки поверхности перед ростом.

2.3 Атомно-силовая микроскопия

Одним из современных методов исследования топографии поверхности является атомно-силовая микроскопия. Она является разновидностью зондовой микроскопии, в основе которого лежит силовое взаимодействие атомов.

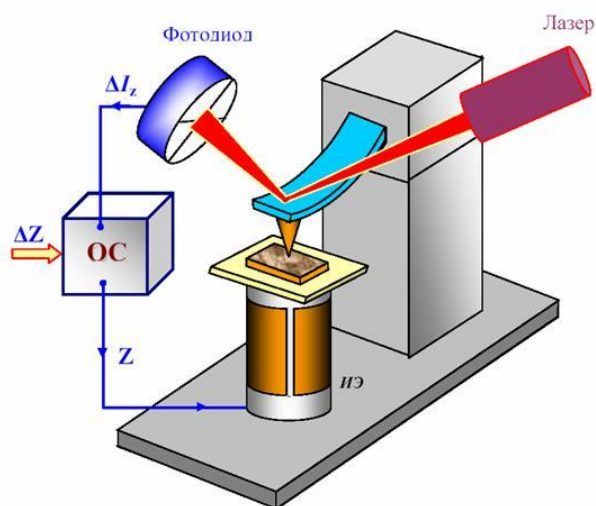


Рис. 2.7 Схематическое устройство атомно-силового микроскопа

Принцип работы атомно-силового микроскопа (АСМ) показан на Рис. 2.7. Он основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Чем меньше радиус кривизны и угол схождения острия, тем меньше его влияние на получающееся изображение исследуемого объекта. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности. Регистрация отклонения кантилевера производится с помощью лазерного луча, посылаемого от источника и попадающего после отражения на фотодетектор. Когда остриё зонда приближается к образцу, между ними начинают действовать силы обменного взаимодействия, называемые силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от того, насколько мало расстояние между остриём и образцом, это будет сила либо притяжения либо отталкивания. Отсюда, в зависимости от характера действия силы, и возникают возможности разных режимов сканирования. Выделяют три основных режима измерения топографии поверхности: контактный,

полуконтактный (tapping mode) и бесконтактный. На Рис. 2.8 на кривой показаны диапазоны по расстоянию зонда от поверхности образца, в которых производятся измерения.



Рис. 2.8 Кривая Ван-дер-Ваальса

Наглядное трёхмерное изображение поверхности получается лишь после соответствующей математической обработки цифровой информации, в качестве которой выступают двумерные массивы целых чисел, например, отклонения кантилевера.

2.3.1 Основные режимы при измерении топографии

В контактной методике остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец. В таком режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания),

либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = \text{const}$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а, следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом, как показано на Рис. 2.9. Таким образом, фактически изображение топографии поверхности является кривой движения пьезосканера. Этот метод для измерения топографии используется чаще всего.

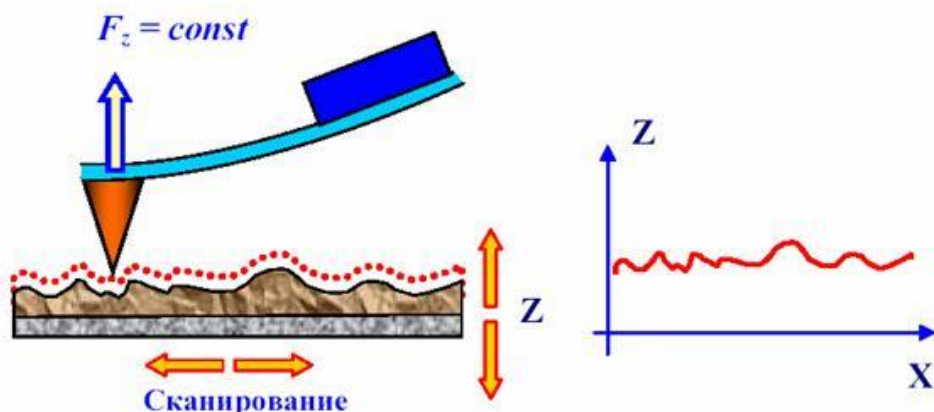


Рис. 2.9 Кривая движения пьезосканера при режиме $F_z = \text{const}$

Достоинства метода:

- Наибольшая, по сравнению с другими методами, помехоустойчивость
- Наибольшая достижимая скорость сканирования
- Является единственным методом АСМ, позволяющим достичь атомарного разрешения
- Обеспечивает наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа

Недостатки метода:

- Наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, воздействующих на зонд со стороны поверхности
- При сканировании в открытой атмосфере (на воздухе) на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности

- Практически непригоден для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты)

Ещё один часто используемый режим – режим прерывистого контакта или tapping mode – во многих случаях позволяет повысить качество получаемого изображения. При таком способе сканирования с помощью ещё одного пьезоэлектрического манипулятора осуществляются вынужденные механические колебания кантилевера с частотой, близкой к резонансной (обычно это десятки и сотни килогерц) и с амплитудой порядка 100 нм. В нижней точке колебаний остриё “касается” образца. В этом режиме, как и в любом контактном режиме, возможно проминание образца иглой. При передвижении сканирующей иглы (или образца) отслеживается изменение резонансной амплитуды кантилевера (она зависит от внешней силы). Данный метод позволяет повысить разрешение микроскопа при наблюдении объектов с пониженной механической жёсткостью, поскольку здесь устранено влияние капиллярных сил. При таком методе также исключаются различные латеральные силы и силы трения, которые могут приводить к смещению структур на плоскости образца.

Достоинства метода:

- Наиболее универсальный из методов АСМ, позволяющий на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1-5 нм
- Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены - упрощает интерпретацию получаемых изображений

Недостатки метода:

- Максимальная скорость сканирования меньше, чем в контактном режиме

Для измерения образцов, исследовавшихся в группе автора использовался данный режим работы АСМ, как наиболее универсальный для разного типа образцов.

Бесконтактный режим “работает” на Ван-дер-Ваальсовом притяжении. Значит, расстояние между зондом и образцом должно быть не такое маленькое

(чтобы отталкивание уже не играло большую роль) и не такое большое (это взаимодействие быстро падает с расстоянием). Поскольку наклон кривой энергии Ван-дер-Ваальсового притяжения меньше, чем в области отталкивания, то и силы притяжения меньше сил отталкивания. А поскольку в этом режиме константа упругости консоли уже должна быть, наоборот, большая (чтобы не происходило залипания зонда к образцу), то для получения качественного изображения необходима более чувствительная схема детектирования вертикального перемещения кантилевера. Вертикальные отклонения измеряются, например, высокоточными оптическими методами (лазерный луч отражается в зеркале, закреплённом на кантилевере, и регистрируется фотодиодом). Данный режим по сравнению с предыдущими двумя используется не так часто.

Достоинства метода:

- Отсутствует воздействие зонда на исследуемую поверхность

Недостатки метода:

- Крайне чувствителен ко всем внешним шумам
- Наименьшее латеральное разрешение
- Наименьшая скорость сканирования
- Функционирует лишь в условиях вакуума, когда отсутствует адсорбированный на поверхности слой воды
- Попадание на кантилевер во время сканирования частички с поверхности образца меняет его частотные свойства и настройки сканирования "уходят"

2.3.2 Особенности проведения измерений в атмосферных условиях

В данной работе для основных измерений использовался атомно-силовой микроскоп Р4 фирмы NT-MDT (Рис. 2.10) с размерами поля 8x8 микрон и с диапазоном вертикального отклонения в 1 микрон. Все измерения проводились в атмосферных условиях.

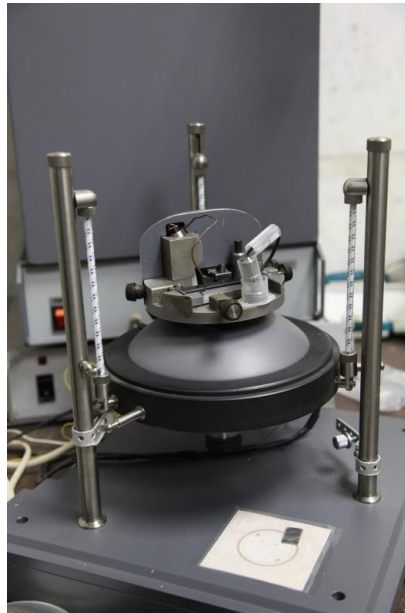


Рис. 2.10 Атомно-силовой микроскоп, использовавшийся в данной работе

Несмотря на то, что при описании работы атомно-силового микроскопа, очень часто упоминаются лишь силы Ван-дер-Ваальса, в реальности, особенно при измерении в условиях присутствия атмосферы со стороны поверхности также действуют упругие силы и силы адгезии. Их вклад особенно очевиден при работе в полуконтактном режиме, как показано на Рис. 2.11, когда вследствие "прилипания" кантилевера к поверхности возникает гистерезис которые могут существенно усложнять процесс получения изображения и интерпретацию результатов.

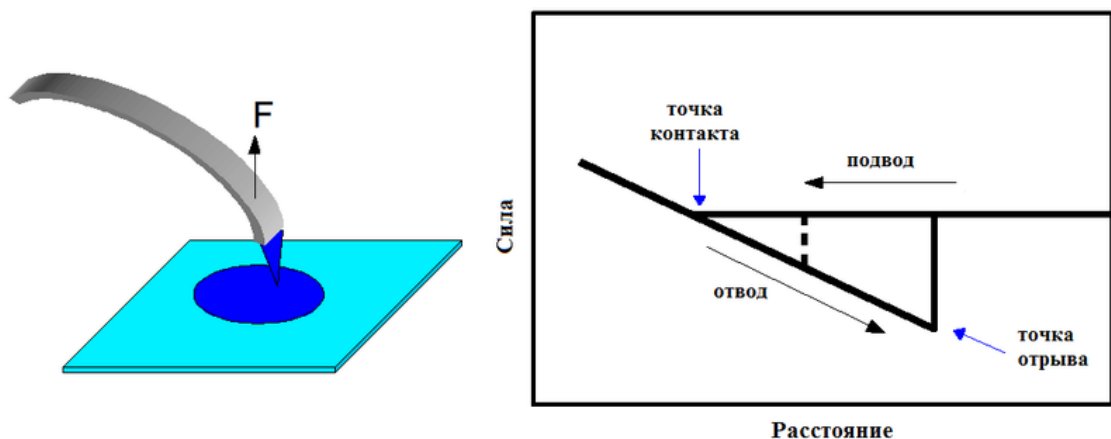


Рис. 2.11 Возможное поведение зонда в атмосферных условиях

Для исключения таких факторов проводятся всевозможные настройки режимов работы АСМ, а также математическая обработка полученного изображения.

2.3.3 Зонды и разрешающая способность микроскопа

Для измерения топографии в работе использовались зонды производства Silicon MDT с радиусом кривизны на конце 10 нм. Некоторые из них были покрыты золотом для увеличения коэффициента отражения. Использование микроскопа NT-MDT в полуконтактном режиме с такими зондами позволяет получить разрешить террасу на поверхности высотой 1 Å, при условии, что эта терраса занимает область не меньше 10x10 нм². Столь высокое различие в нормальном и латеральном разрешении микроскопа объясняется тем, что конец зонда имеет конечный латеральный размер (в данном случае ~10 нм).

2.4 Оптическая спектроскопия

В работе выполнены исследования фотолюминесценции ионов европия в сверхрешетках CdF₂/CaF₂:Eu. Данные измерения проводились в лаборатории факультета Физики и астрономии университета Canterbury, Christchurch, New Zeland.

Возбуждение ионов Eu²⁺ с дальнейшим переходом электрона в зону проводимости CdF₂ осуществлялось импульсным N₂-лазером с $\lambda=337$ нм. Исследования оптических переходов фотолюминесценции центров Eu³⁺ проводились с помощью установки, состоящей из перестраиваемого лазера Spectra-Physics на красителях в области генерации излучения $\lambda=520-540$ нм, с накачкой Ar лазером с $\lambda=488$ нм. Регистрация производилась через спектрометр с помощью CCD матрицы. Управление спектрометром и запись спектров фотолюминесценции было автоматизировано при помощи специально разработанной программы управления. Эксперименты проводились при различных температурах в диапазоне от 5 до 300К. Применялась методика

лазерной спектроскопии – комбинированная регистрация спектров излучения фотолюминесценции и его возбуждения (Combined Excitation Emission Spectroscopy – CEES). Эта методика состоит в одновременной регистрации с помощью спектрометра, сопряженного с CCD матрицей, спектра фотолюминесценции при пошаговом изменении длины волны возбуждающего света перестраиваемого лазера. Схема установки представлена на левой части Рис. 2.12. Спектры нормировались на интенсивность возбуждающего света, контролируемую специальным каналом регистрации. Регистрация спектров фотолюминесценции осуществлялось в диапазоне 30 нм со спектральным разрешением 1.5-2Å, что вполне достаточно для наблюдения переходов иона Eu^{3+} . В частности, исследовались оптические переходы ${}^5\text{D}_n \leftrightarrow {}^7\text{F}_n$, ($n=0,1$) электронов 4f оболочки иона Eu^{3+} . Для детального исследования (Рис. 2.12(справа)) использовался линейно поляризованный свет в π - и σ -поляризации относительно нормали образца (ось центров (111)). В этих измерениях угол возбуждающего пучка света относительно нормали составлял около 50° , а регистрирующего – около 70° , что было ограничено геометрией криостата.

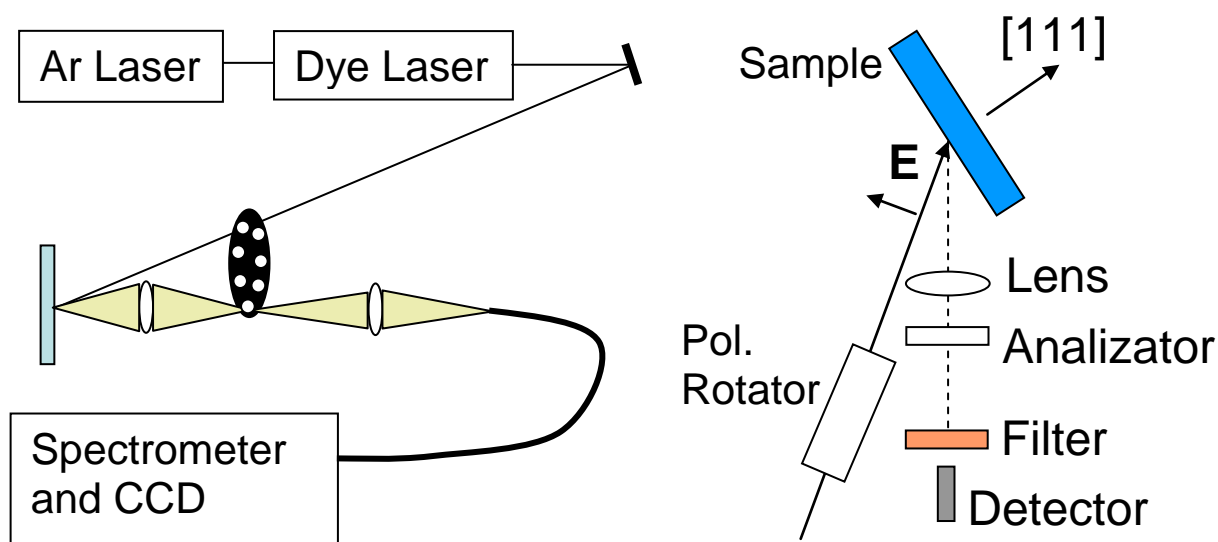


Рис. 2.12 Структурная схема оптической установки (слева) и геометрическое расположение образца и оптических элементов (справа)

2.5 Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновские исследования, проводимые в данной работе, выполнялись в ФТИ им. А.Ф. Иоффе на дифрактометре D8 Discover (Bruker AXS) и в Университете Нагойя (Japan) на дифрактометре ATX-G (Rigaku Co). От образцов снимались кривые отражения в геометриях θ - 2θ , ω , а также подробные карты обратного пространства вблизи интересующих пиков отражения.

Более сложные измерения трехмерных карт обратного пространства производились на стандартном четырехкружном дифрактометре станции BL3A синхротронного источника Photon Factory (Tsukuba, Japan). По результатам измерений производились математические вычисления для представления данных в более удобном виде.

Синхротрон представляет собой электровакуумную установку с приблизительно кольцевой вакуумной камерой, в которой частицы ускоряются до скорости, близкой к скорости света. Стоящие на их пути электромагниты задают траекторию движения частиц, а также используются для создания синхротронного излучения. Эксперименты проводились при энергии фотонов 12 keV. Образец закреплялся на гониометре, и юстировался при помощи лазера таким образом, чтобы его физическая поверхность оказалась перпендикулярна оси вращения ϕ . Кроме вращения образца вокруг нормали (ось ϕ), были также доступны еще две степени свободы: θ (поворот вокруг горизонтальной оси перпендикулярно падающему лучу) и χ (поворот, который при $\theta=0$ является поворотом вокруг падающего луча). Перед проведением измерений находилась матрица перехода между системой координат дифрактометра и системой кристаллографических координат подложки образца. Для этого необходимо было найти и максимизировать два рефлекса кремния. Дальнейшие измерения производились в системе координат НКЛ подложки или, при надлежащем пересчете, в системе координат слоя. Выбор необходимых углов дифрактометра производился автоматически с помощью имеющегося на

станции программного обеспечения. Измерения проводились двумя основными способами.

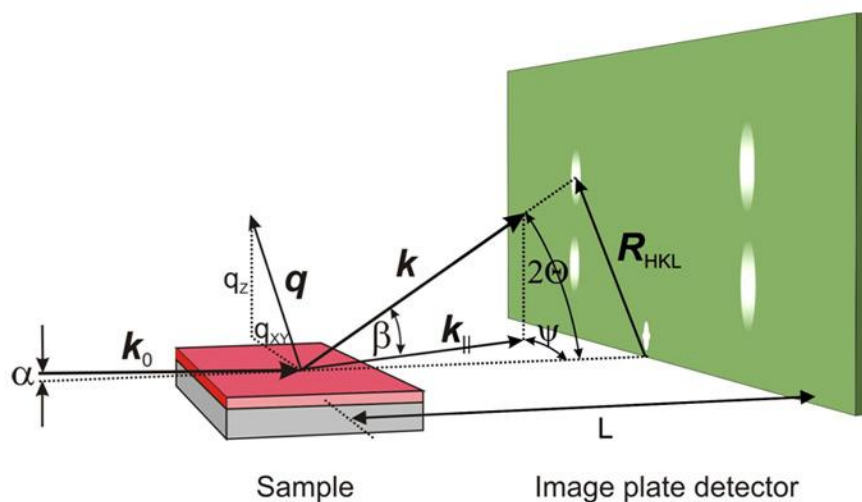


Рис. 2.13 Схема рентгеновской дифракции для измерения большой области обратного пространства

Для оптимизации положения рефлексов, для снятия профилей интенсивности вдоль зеркального тяжа, а также вдоль других направлений обратного пространства, использовался точечный детектор, расположенный на круге 2θ . Движение по линейной траектории в обратном пространстве осуществлялось с помощью выбора соответствующих углов 2θ , θ , χ , φ , расчет которых был возложен на программное обеспечение станции.

Для съемки большой области обратного пространства применялся метод трехмерного картографирования. Рентгеновское рассеяние фиксировалось с помощью двумерного детектора Hamamtsu CMOS Flat Panel Sensor C9732DK-11, расположенного на расстоянии $L=100\text{мм}$ от образца (Рис. 2.13). Размер детектора $120\times 120\text{мм}$, разрешение 2400×2400 пикселей. При фиксированном угле падения рентгеновского излучения на образец (5 градусов) снималась серия двумерных картин при дискретно меняющемся угле поворота образца вокруг нормали. Угол менялся от 0 до 360 градусов с шагом 2 градуса. Содержимое каждого $2\times$ градусного сектора интегрировалось в одну картину

путем выбора времени экспозиции равным времени поворота образца на 2 градуса. Полученная таким образом серия двумерных картин обрабатывалась специально разработанным программным обеспечением для получения трехмерного распределения интенсивности в обратном пространстве. Набор сечений восстановленного трехмерного пространства сферами с центром в начале координат, отображаемых в виде стереографических проекций, является наглядным способом представления структуры обратного пространства.

Глава 3. Процессы гетероэпитаксиального роста и формирование метастабильной фазы в слоях NiF₂ на поверхности CaF₂(111)

В этой части будут рассмотрены процессы роста слоев NiF₂, выращенные непосредственно на буферном слое CaF₂ с ориентацией (111). На поверхности кремния при температуре 700°C выращивался буферный слой CaF₂ толщиной 100нм. Затем на буферные слои при разных условиях наносили пленки фторида никеля.

3.1 Структура и морфология поверхности слоя CaF₂(111)

Кристаллическая решетка CaF₂ имеет кубическую структуру типа флюорита и постоянную решетки, близкую к постоянной решетке кремния. При росте буферного слоя решетка CaF₂ повторяет решетку кремния, сохраняя направление [111], а плоскость поверхности (111) имеет симметрию третьего порядка. Дифракционные картины для буферного слоя в двух взаимно перпендикулярных азимутах с электронным лучом вдоль направлений [1-10] и [11-2] показаны на Рис. 3.1.

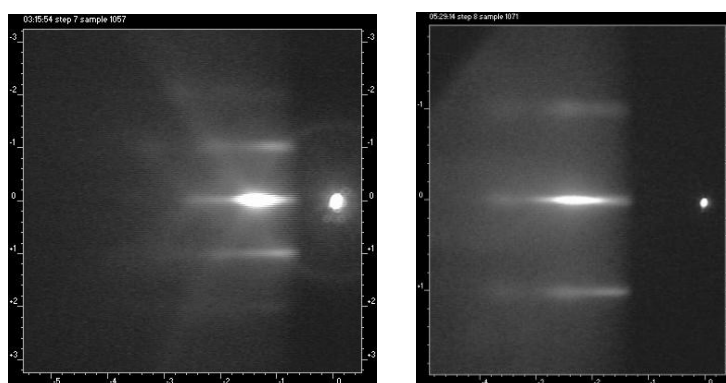


Рис. 3.1 Картины ДБЭ от буферного слоя CaF₂ в азимутах электронного луча [1-10] (слева) и [11-2] (справа)

Морфология поверхности CaF₂ в трех координатах, снятая на атомно-силовом микроскопе, показана на Рис. 3.2. На поверхности видны моноатомные

ступени и изогнутые террасы, а также прямые линии, находящиеся под углом 60° друг относительно друга, образование которых является следствием термической релаксации кристалла при охлаждении образца от высокой температуры роста до комнатной.

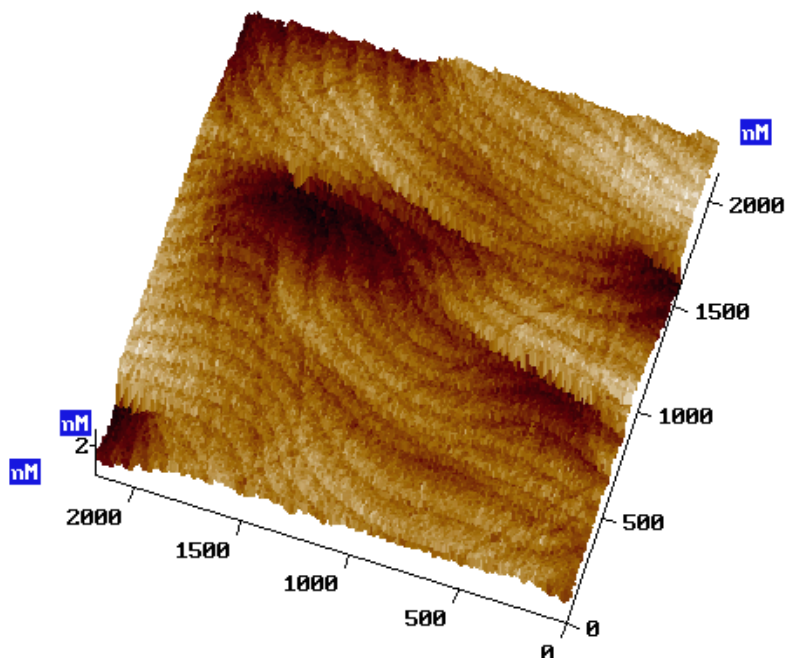


Рис. 3.2 Морфология поверхности буферного слоя CaF_2 толщиной 100 нм, сформированном на поверхности (111) кремния

Как видно, общий перепад высот составляет не более 2 нм при латеральном размере изображения 2 микрона, что свидетельствует о хорошей гладкости поверхности. Как видно, ширина террас варьируется от 50 до 200 нм. Для дальнейшего роста NiF_2 использовались буферные слои с поверхностью такого типа.

3.2 Эпитаксиальные соотношения на гетерогранице $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2(111)$

Эпитаксиальные слои NiF_2 выращивались при температурах и скоростях роста в диапазонах $350\text{-}450^\circ\text{C}$ и $1\text{-}5\text{ нм/мин}$, соответственно [93]. Такие условия роста пленки позволяют получать в ней монокристаллические домены. Как

отмечалось выше, буферный слой CaF_2 с ориентацией (111) имеет симметрию третьего порядка. Предполагая более общий случай, когда структура слоев NiF_2 имеет более низкую симметрию, которую можно условно обозначить фигурой со сторонами $a \neq b \neq c$, можно ожидать, как минимум, три различных положения кристалла NiF_2 относительно буферного слоя CaF_2 . В ростовых экспериментах не исключается случай сосуществования этих доменов.

На Рис. 3.3(слева) представлена картина ДБЭ, наблюдавшаяся после выращивания 100нм слоя NiF_2 при температуре 350°C в случае, когда направление $[1-10]_{\text{CaF}_2}$ буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$ параллельно электронному лучу. На картине видны четкие дифракционные рефлексы, указывающие на наличие эпитаксиального роста NiF_2 . Проиндексированными кружками на рисунке показаны расчетные положения рефлексов орторомбической фазы от слоев NiF_2 в ориентации, когда направление $[001]$ параллельно электронному лучу. Хорошее соответствие наблюдаемой и расчетной картин позволяет сделать вывод о том, что сторона c кристаллической решетки NiF_2 лежит параллельно падающему электронному лучу, т.е. перпендикулярно плоскости рисунка.

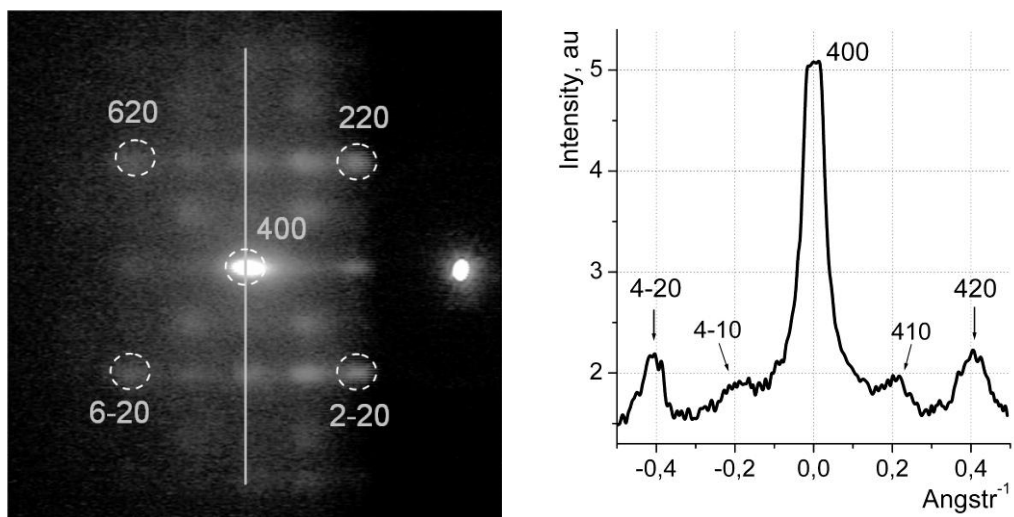


Рис. 3.3 Картина ДБЭ от слоя NiF_2 (100 nm при 350°C) в азимуте, когда направление $[1-10]_{\text{CaF}_2}$ параллельно падающему электронному лучу (слева); Распределение интенсивности дифрагированного электронного луча вдоль $[010]$ через рефлекс 400 от дифракционной картины при том же азимуте (справа)

На Рис. 3.3 (справа) показано распределение интенсивности дифракции в плоскости $(400)_{\text{NiF}_2}$ вблизи $[001]_{\text{NiF}_2}$, вдоль $[010]$, представленной в левой части Рис. 3.4. Кроме наиболее интенсивного центрального пика 400 наблюдаются отчетливые боковые максимумы, соответствующие рефлексам 420 и 4-20, а также более слабые особенности, обусловленные наличием рефлексов 410 и 4-10. Сопоставление наблюдаемой картины с картиной ДБЭ от буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$ позволило произвести оцифровку шкалы в обратном пространстве, показанную на оси абсцисс Рис. 3.3 (справа), а затем определить параметр **b** кристаллической решетки NiF_2 , который оказался равным $4.87\text{\AA} \pm 0.15\text{\AA}$. Это значение хорошо соответствует известным данным по NiF_2 для орторомбической фазы ($a=4.56 \pm 0.01\text{\AA}$, $b=4.77 \pm 0.01\text{\AA}$, $c=3.065 \pm 0.005\text{\AA}$). Из аналогичного профиля распределения интенсивности дифракции, измеренного при азимуте электронного луча вдоль $[11-2]_{\text{CaF}_2}$, представленного на Рис. 3.4, было получено, что параметр **c** составляет $2.99\text{\AA} \pm 0.10\text{\AA}$, что также хорошо соответствует известным данным для орторомбической фазы NiF_2 .

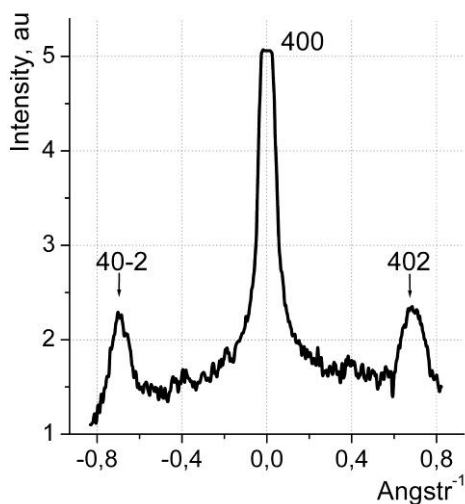


Рис. 3.4 Распределение интенсивности дифрагированного электронного луча вдоль $[001]$ через рефлекс 400 от дифракционной картины, когда направление $[11-2]_{\text{CaF}_2}$ параллельно падающему электронному лучу

Таким образом, анализ картин дифракции указывает на возможное наличие метастабильной орторомбической фазы NiF_2 в изучаемых эпитаксиальных пленках. Однако, точности метода ДБЭ, в используемой

методике определения параметров решетки недостаточно для надежной идентификации орторомбической фазы.

В отличие от слоев NiF_2 , описанных выше и выращенных при $350\text{-}400^\circ\text{C}$, слои, выращенные при 450°C , как показали измерения, дают другую картину дифракции в том же азимуте. На Рис. 3.5 представлена картина дифракции от слоя NiF_2 , выращенного при такой температуре. Как показано на левой картине, в изображении ДБЭ для CaF_2 направление $[1-10]_{\text{CaF}_2}$ параллельно дифракционному лучу, и в то же время на правой картине можно видеть, что направлению $[001]_{\text{NiF}_2}$ перпендикулярно электронному лучу. Таким образом, в случае роста NiF_2 при температуре 450°C реализуется вариант, показанный на правой части Рис. 3.5.

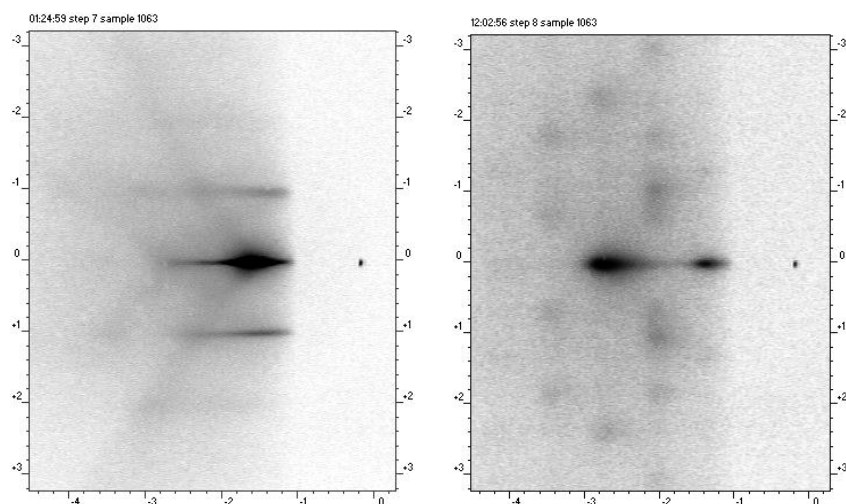


Рис. 3.5 Картины ДБЭ от слоя NiF_2 (100 нм при 450°C) в азимуте, когда направление $[1-10]_{\text{CaF}_2}$ параллельно падающему электронному лучу (слева); Электронный луч перпендикулярен направлению $[001]_{\text{NiF}_2}$ (справа)

Для более детального анализа ориентации кристаллитов и определения постоянных решетки в пленках NiF_2 были проведены рентгенодифракционные измерения. Это делалось по причине двух существенных преимуществ рентгеновских лучей: высокой (выше, чем у электронов) проникающей способности, а также более высокого разрешения. Таким образом, картины отображали дифракцию от всей пленки, а не только от ее верхних слоев, как это происходит при использовании электронной дифракции.

3.3 Рентгеновская дифрактометрия и идентификация метастабильной фазы

Выращенные в настоящей работе пленки фторида никеля подвергались рентгеноструктурному анализу в различных геометриях измерения, что позволило в геометрии отражения θ - 2θ с более высокой точностью, чем методом ДБЭ, определить постоянные решетки в слоях фторида никеля. Сканирование обратного пространства (h,k,l) позволило с еще большей точностью измерить все постоянные решетки в слоях фторида никеля и определить эпитаксиальные соотношения по взаимному расположению рефлексов от компонент гетероструктур в обратном пространстве.

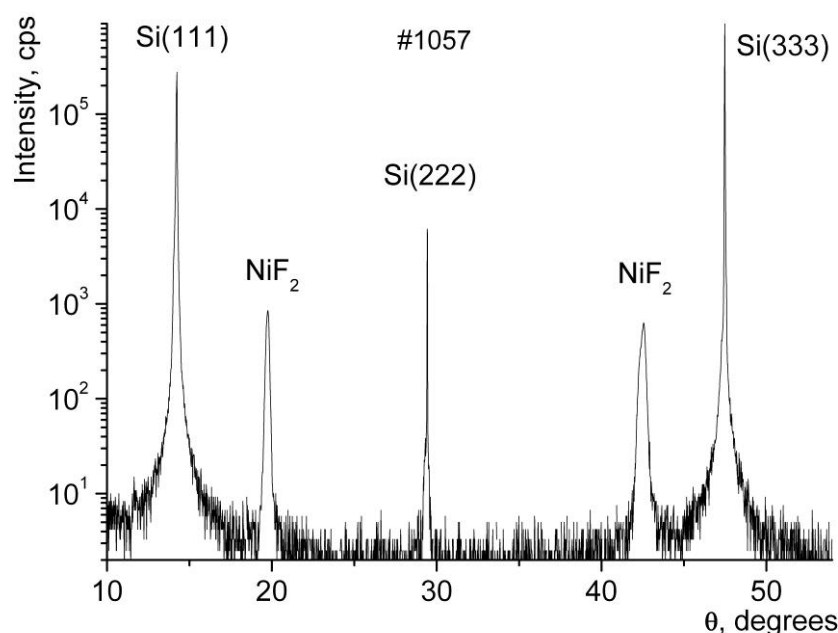


Рис. 3.6 Кривая рентгенодифракционного отражения в геометрии θ - 2θ слоя NiF_2 толщиной 100 нм, выращенного на поверхности $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}(111)$ при температуре 350°C

На Рис. 3.6. показана кривая дифракционного отражения в симметричной геометрии θ - 2θ от структуры толщиной 100нм и выращенной при 350°C . Кроме интенсивных рефлексов 111 и 333 и запрещенного рефлекса 222 от кремния, отчетливо наблюдаются два пика от слоя NiF_2 , при углах $\theta_{200}=19.72^\circ$ и $\theta_{400}=42.46^\circ$. В Таблице 3.1 представлены значения углов θ_{200} и θ_{400} для рефлексов от слоев NiF_2 различной толщины (100-900нм), выращенных при

разных температурах (350-450°C). В нижней части таблицы для сравнения приведены расчетные значения этих углов для тетрагональной [19.35; 41.50] и орторомбической [19.74; 42.50] фаз, соответствующих параметру решетки в кристалле NiF₂ (параметр **a** для орторомбической, **a** и **b** для тетрагональной фазы). Видно, что измеренные значения углов, практически одинаковые для всех выращенных структур, с высокой точностью совпадают с ожидаемыми значениями углов для орторомбической метастабильной фазы NiF₂ с параметром решетки **a**=4.560Å. Из сравнения приведенных в таблице значений для разных структур заключаем, что эффект стабилизации метастабильной фазы NiF₂ ярко выражен и повторяется для всего набора структур, выращенных при разной температуре и имеющих разную толщину.

Таблица 3.1 Условия роста, толщина пленок NiF₂. Измеренные и табличные данные РД для орторомбической и тетрагональной структур

Номер образца	Толщина, <i>nm</i>	Температура, °C	θ_{200}, град	θ_{400}, град
1057	100	350	19.72	42.46
1059	300	350	19.74	42.45
1061	300	400	19.72	42.43
1062	100	450	19.74	42.48
1067	900	350	19.72	42.43
Расчетные значения для двух фаз	<i>орторомбическая</i>		19.74	42.50
	<i>тетрагональная</i>		19.35	41.50

Необходимо отметить, что во всех структурах, выращенных при 350°C и 400°C, не обнаруживалось каких-либо рефлексов, присущих тетрагональной фазе. Однако слабые рефлексы, принадлежащие этой фазе, наблюдались на кривых θ -2 θ от структур, выращенных при 450°C. Это может быть объяснено

конкуренцией между процессами гетероэпитаксиальной стабилизации и образования кристаллической фазы, характерной для объемных кристаллов.

На основании полученных результатов можно сделать выводы об эпитаксиальных соотношениях на гетерогранице между фторидами никеля и кальция. В соответствии с рентгеновскими данными, плоскость $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$. Второе соотношение можно получить, используя картину ДБЭ, показанную на Рис. 3.3. Из неё следует, что $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1-10]_{\text{CaF}_2}$. Стоит упомянуть также, что вследствие симметрии третьего порядка поверхности $\text{CaF}_2(111)$ можно ожидать, что, как минимум три домена должны существовать в слое NiF_2 . Установленные эпитаксиальные соотношения относятся к одному структурному домену, а для остальных они должны быть аналогичными.

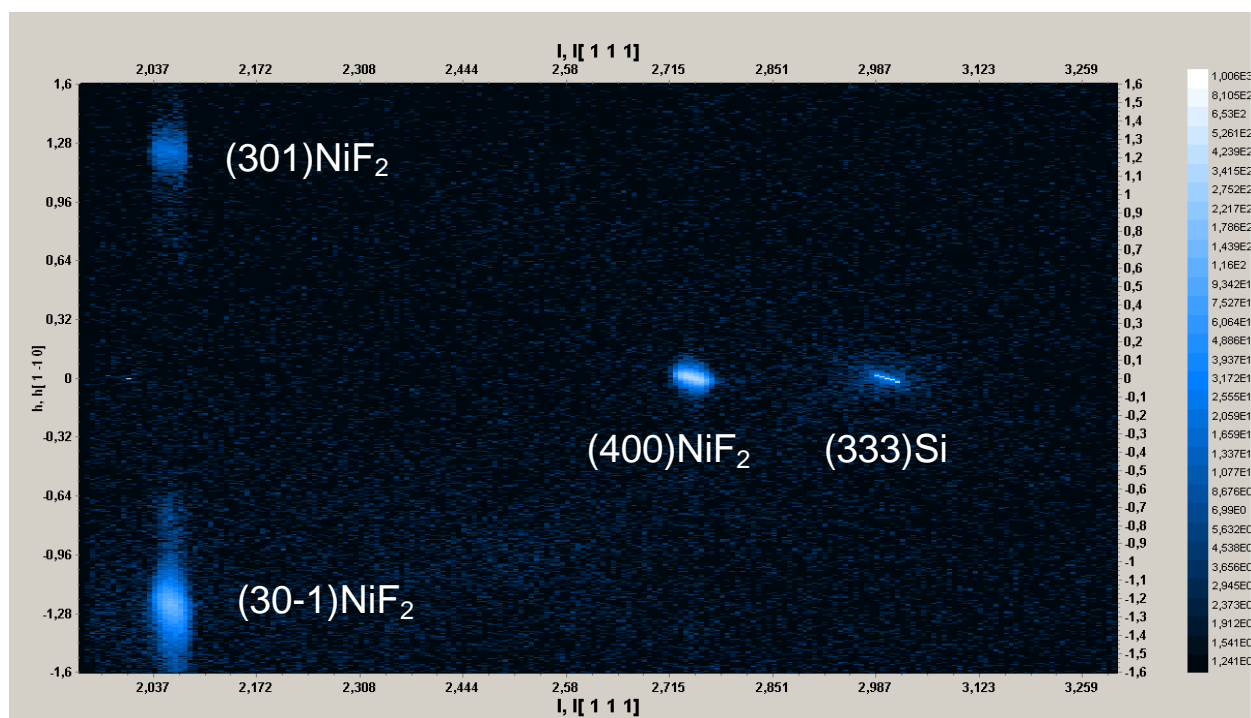


Рис. 3.7 Карта обратного пространства вблизи рефлекса $(333)_{\text{Si}}$

Наряду с измерениями в геометрии θ - 2θ и определением постоянной решетки a , производились измерения интенсивностей высокоиндексных рефлексов, через которые проводились сечения в обратном пространстве и были измерены с высокой точностью положения пиков и формы таких

рефлексов. Качественную информацию о положении и форме соответствующих рефлексов, записанных с широкими щелями, можно получать из карт обратного пространства, как на Рис. 3.7.

Однако, для нахождения постоянных решетки с высокой точностью необходимо более аккуратное сканирование с узкой щелью на нескольких рефлексах. В нашем случае прописывались 10 наиболее характерных рефлексов при θ и ω сканировании.

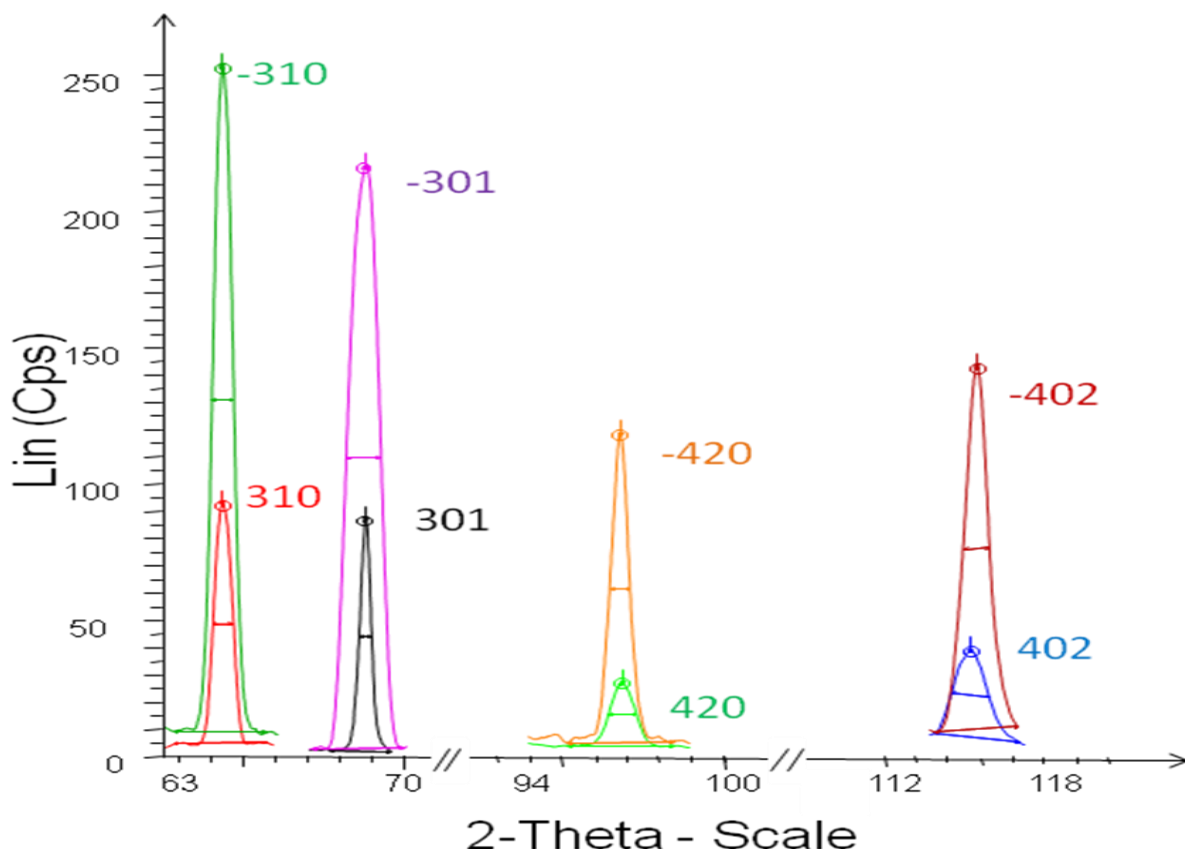


Рис. 3.8 Профили интенсивностей рефлексов с соответствующими индексами для структуры $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2$ 100нм 700°C/Si(111) толщиной 900нм при $T=350^\circ\text{C}$

На Рис. 3.8 представлены некоторые из профилей интенсивностей наиболее характерных рефлексов. Такие прецизионные измерения углов θ для характерных рефлексов при θ и ω сканировании, их интенсивности и ширины были использованы для вычисления постоянных решетки, а также для расчета погрешностей. В результате были получены значения для постоянных решетки NiF_2 : $a=4,5680(1)\text{\AA}$, $b=4,7566(3)\text{\AA}$, $c=3,0505(2)\text{\AA}$, что близко к значениям,

приведенным для метастабильной орторомбической фазы в поликристаллическом образце [81].

Представляет интерес рассмотреть вопрос, по какой причине может происходить сопряжение кристаллических решеток на интерфейсе $\text{NiF}_2(100)/\text{CaF}_2(111)$.

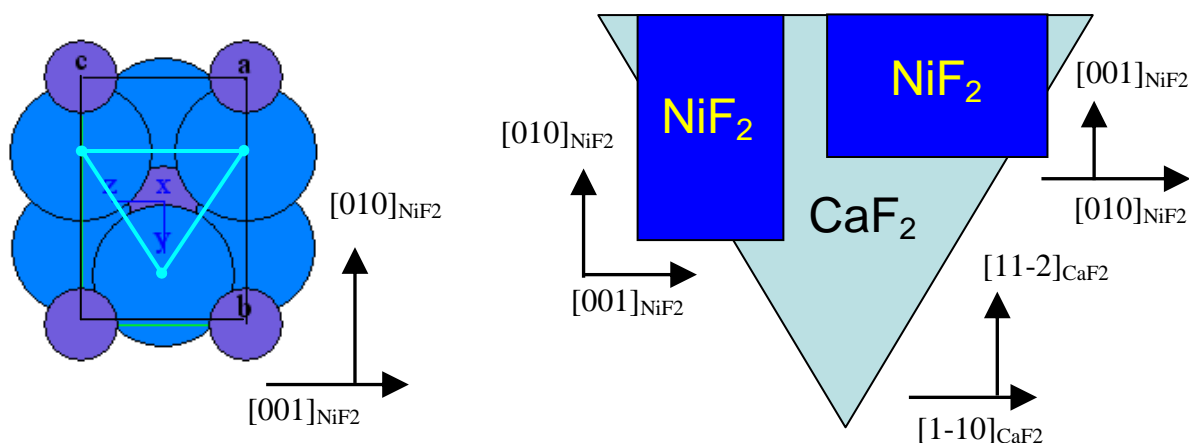


Рис. 3.9 Вид на элементарную ячейку NiF_2 вдоль направления $[100]$ (слева) и наиболее вероятные расположения домена NiF_2 на плоскости $\text{CaF}_2(111)$: $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1-10]_{\text{CaF}_2}$ или $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [11-2]_{\text{CaF}_2}$ (справа)

Кристаллохимическое подобие кубического CaF_2 и орторомбической модификации NiF_2 (структурный тип CaCl_2) просматривается в возможности представления обеих кристаллических решеток построениями из трехслойных пакетов атомов F-Me-F. В случае CaF_2 , атомы фтора и кальция имеют строго планарное и гексагонально-симметричное расположение в плоскостях (111). В случае же орторомбического NiF_2 атомы фтора занимают положения, близкие к плоскостям (100) и (010). При этом, как показано на левой части Рис. 3.9 (атомы фтора в элементарной ячейке NiF_2 обозначены большими голубыми кругами), наиболее близко к планарному и гексагональному расположению атомы фтора находятся в окрестности (100). Именно это обстоятельство является объяснением получаемого эпитаксиального соотношения $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$. Также, с учетом симметрии C_3 буферного слоя $\text{CaF}_2(111)$ и геометрии

приповерхностных атомов фтора в кристалле NiF_2 , при гетероэпитаксии наиболее вероятны два возможных взаиморасположения решеток NiF_2 и CaF_2 для каждого из доменов NiF_2 , которые показаны правой части на Рис. 3.9 (треугольником схематически показана плоскость $\text{CaF}_2(111)$, синим цветом обозначен домен фторида никеля). Однако, в случае рассматриваемых кристаллических решеток NiF_2 и буферного слоя CaF_2 не исключаются и другие варианты взаиморасположения в связи с сильным различием между постоянными решетки.

Таким образом, в настоящей главе изучены процессы роста фторида никеля на подложках $\text{Si}(111)$ с буферным слоем $\text{CaF}_2(111)$. Определены режимы роста, позволившие получать гладкие монокристаллические пленки фторида никеля, охарактеризованные АСМ и дифракционными методами (ДБЭ, РД), соответственно. Определено, что при температуре выше 400°C происходит разворот кристаллической решетки NiF_2 на 90° вокруг оси $[111]_{\text{CaF}_2}$. Предложен метод полуколичественного определения параметров решетки с помощью ДБЭ. Методом рентгеновской дифракции с использованием четырехкружного дифрактометра установлено, что на подложках кремния с буферным слоем фторида кальция в слоях толщиной около 1 микрона при температурах $350\text{--}450^\circ\text{C}$ формируется метастабильная орторомбическая фаза фторида никеля со структурой типа CaCl_2 , в отличие от стабильной тетрагональной фазы со структурой рутила, существующей в объеме. Измерены значения параметров решетки орторомбической фазы NiF_2 : **$a=4,5680(1)\text{\AA}$** , **$b=4,7566(3)\text{\AA}$** , **$c=3,0505(2)\text{\AA}$** , которые с высокой точностью совпадают с табличными значениями.

Глава 4. Особенности процессов эпитаксиального роста NiF_2 на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$

В этой главе будут рассмотрены процессы роста слоев NiF_2 , на поверхности гофрированного буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ с использованием двух различных подходов. В первом случае, описанном в разделе 4.1, выращивание слоя фторида никеля проводилось в одну стадию, при которой температура подложки фиксировалась на одном из значений в диапазоне $300\text{-}450^\circ\text{C}$. Во втором случае (раздел 4.2) процесс выращивания слоя был двухстадийным: на первой стадии при пониженной температуре (200°C) на поверхность гофрированного буферного слоя наносился относительно тонкий (25-30 нм) сплошной затравочный слой NiF_2 , затем производилась его рекристаллизация при 500°C . На второй стадии на поверхности рекристаллизованного затравочного слоя выращивался основной (обычно более толстый) слой NiF_2 при температурах $300\text{-}450^\circ\text{C}$.

Аналогично случаю с $\text{Si}(111)$, для предотвращения химической реакции NiF_2 с кремнием, перед нанесением слоя NiF_2 использовался буферный слой фторида кальция. На Рис. 4.1 показана измеренная с помощью электронного (слева) и атомно-силового (справа) микроскопов, соответственно, морфология поверхности структуры, полученной нанесением 50 нм CaF_2 на поверхность $\text{Si}(001)$ при температуре 770°C .

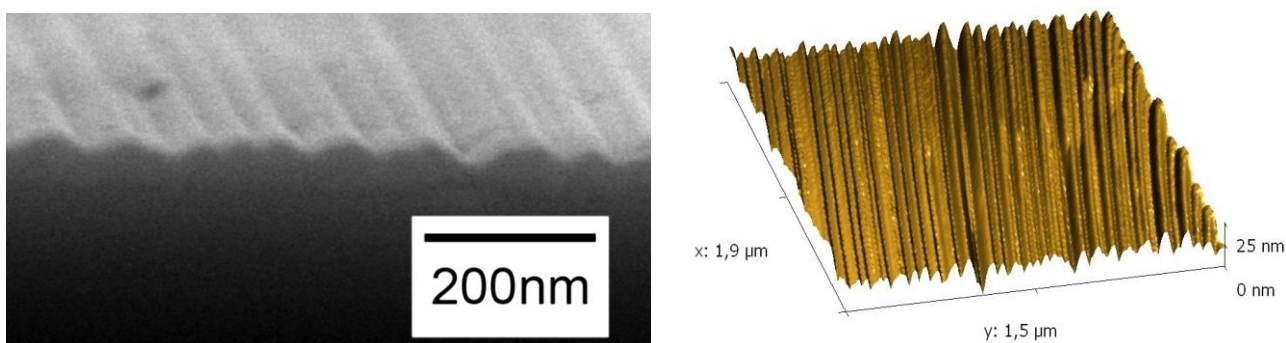


Рис. 4.1 Наноразмерные гофры $\text{CaF}_2(110)$, полученные при $T=770^\circ\text{C}$ и покрытии 50 нм: Вид скола в сканирующем электронном микроскопе (слева); Топографическое изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии (справа)

Как хорошо видно, на обоих рисунках, в результате роста буферного слоя образуются длинные тонкие гофры CaF_2 . Их длина достигает единиц микрон, а высота составляет 10-20 нм. Расстояние между вершинами соседних гофр, согласно данным АСМ, составляет 30-50 нм. Гофры направлены вдоль $[1-10]_{\text{CaF}_2}$, а их боковые склоны образованы плоскостями (111) и (11-1) фторида кальция, которые имеют наименьшую свободную энергию в структуре флюорита (см. п. 1.3.1).

4.1 Процессы монодоменизации структуры слоя NiF_2 при одностадийном росте

Наличие достаточно толстого буферного слоя фторида кальция позволило выращивать фторид никеля в широком температурном интервале, не опасаясь химической реакции с подложкой кремния. Кроме того, направленность гофр создает анизотропию буферного слоя, а это, в свою очередь, при нанесении NiF_2 , уменьшает количество двойников в пленке, что упрощает анализ. В разных структурах взаиморасположение гофр и электронного пучка ДБЭ менялось.

Эпитаксиальные слои NiF_2 выращивались при температурах и скоростях роста в диапазонах 250-450°C и 2-6 нм/мин, соответственно. Учитывая симметричность склонов гофр CaF_2 , можно предположить, что при падении молекул NiF_2 , на склонах будут образовываться два типа одинаковых доменов, как показано на Рис. 4.2.

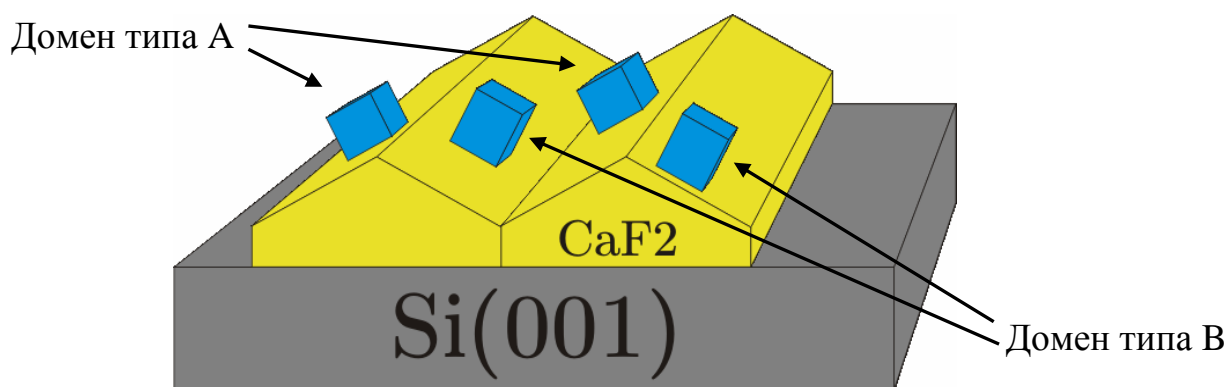


Рис. 4.2 Ожидаемое расположение доменов NiF_2 на поверхности гофров CaF_2

4.1.1 Начальные стадии роста и эволюция картин дифракции

На Рис. 4.3 представлены картины дифракции от поверхности пленок: буферного слоя CaF_2 , а также первых слоев NiF_2 , выращенных при температуре 300°C . На вкладке (a) можно видеть два набора косых гладких подвижных тяжей при изменении угла падения электронного луча, каждый из которых обусловлен дифракционным отражением от схожих склонов гофр CaF_2 с одним углом наклона. На картине проведена синяя и зеленая линии вдоль каждого из зеркальноотраженных тяжей, и угол наклона их относительно горизонтали, как уже упоминалось выше, равен углу наклона плоскостей склонов гофр относительно нормали к поверхности образца. На вкладке (b) показана картина дифракции от слоя NiF_2 толщиной около 5 нм, нанесенного непосредственно на CaF_2 . Видно, что на направлениях вдоль зеркальных тяжей появляются неподвижные рефлексы, что говорит о периодичности в данном направлении и можно грубо вычислить период. Стоит отметить, что в плоскости рисунка вне линий отсутствуют явные рефлексы, что говорит о периодичности только в одном из двух возможных направлений.

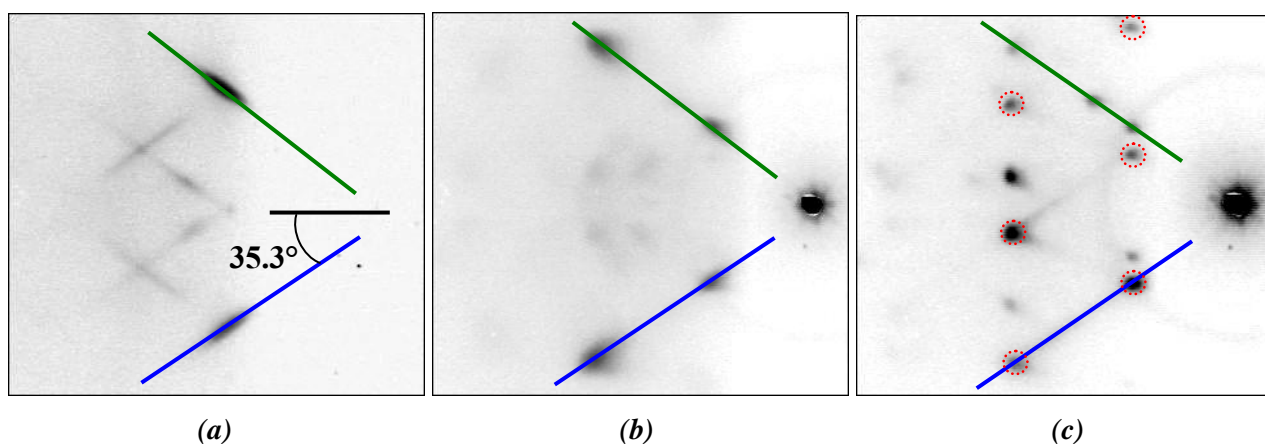


Рис. 4.3 Картины ДБЭ от (a) – буферного слоя CaF_2 , (b) – начальной стадии роста пленки NiF_2 , (c) – пленки NiF_2 толщиной 100 нм

После нанесения более толстого слоя NiF_2 (порядка 100 нм), дифракционная картина, как показано на вкладке (c), заметно меняется: возникают отчетливые рефлексы вне линии симметричного отражения, что уже

говорит о формировании четко ориентированной кристаллической решетки. Как уже было показано выше, поверхность буферного слоя CaF_2 гофрирована, а значит не однородна в макромасштабе, и поэтому есть большая вероятность образования нескольких типов доменов кристаллической решетки NiF_2 . Проведя детальный анализ дифракционной картины, можно предположить, что общая дифракционная картина состоит из двух зеркальносимметричных относительно горизонтали картин соответственно от двух доменов, находящихся на разных склонах гофр. На Рис. 4.4 показана расчетная картина дифракции от NiF_2 в плоскости (010) от одного из доменов, которая хорошо совпадает с экспериментальной: точки на расчетной картине совпадают с рефлексами, обведенными красным пунктирным кружками на Рис. 4.3(с).

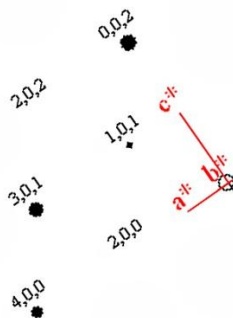


Рис. 4.4 Расчетная картина дифракции от кристалла NiF_2 в плоскости с ориентацией (010), наклоненного на 35°

В процессе дальнейшего роста пленки NiF_2 замечено изменение картины дифракции: между тем, как один набор рефлексов возрастает по интенсивности, другие рефлексы затухают с увеличением толщины исследуемой пленки, как показано на Рис. 4.5. Синим и зеленым кружками показаны рефлексы, интенсивность которых меняется по-разному: если при толщине пленки 100нм их интенсивность сравнима, то при 300нм «зеленый» рефлекс уже сильно меньше, и при 700нм его практически не видно. Напротив, «синий» только увеличивает свою интенсивность.

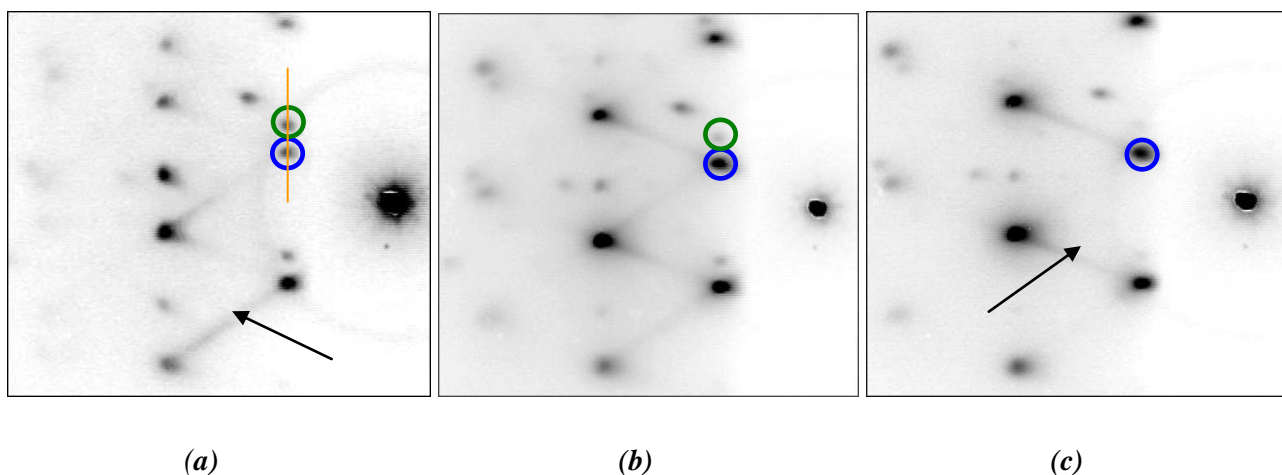


Рис. 4.5 Картины ДБЭ от пленки NiF_2 толщиной: (a) 100нм, (b) 300нм, (c) 700нм

Профили этих интенсивностей в относительных единицах, снятые по вертикали вдоль профиля по оранжевой линии (Рис. 4.5(a)), показаны на Рис. 4.6. Точно так же, с увеличением толщины пленки, затухают другие рефлекссы, которые являются зеркальносимметричными относительно горизонтали к незатухающим. Это подтверждает предположение о наличии на поверхности двух типов доменов кристаллической решетки NiF_2 .

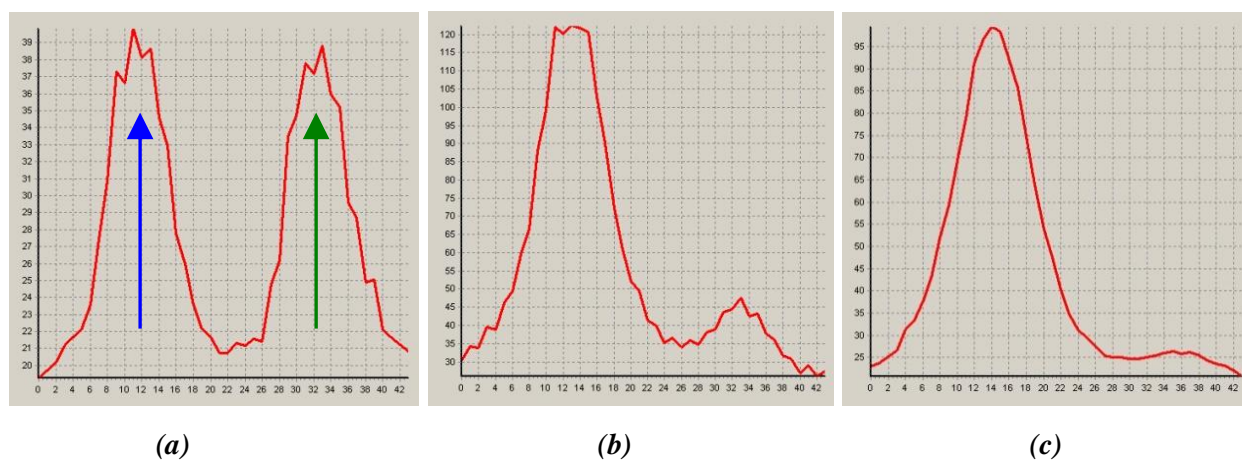


Рис. 4.6 Профили интенсивности рефлекссов от двух разных доменов при толщине пленки NiF_2 а) 100нм, б) 300нм, в) 700нм

Причины изменения интенсивностей доменов будет рассмотрены ниже.

4.1.2 Кристаллическая структура и морфология поверхности

Как было показано в предыдущей главе, на неискаженной поверхности $\text{CaF}_2(111)$ может существовать 3 наиболее вероятных расположения доменов. Однако, в случае наличия направленных в плоскости механических напряжений в решетке CaF_2 , теряется симметрия C_3 поверхности и, вследствие этого, можно ожидать образования доменов с преимущественной ориентацией. В случае подложек $\text{Si}(001)$ и образования гофрированного буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ имеет место именно такой случай. В результате, как будет показано ниже, на фасетках CaF_2 , являющихся плоскостями типа (111) растет NiF_2 , ориентация кристаллической решетки которого определяется с одной стороны ориентацией (111) фасеток гофр, а с другой стороны наличием одноосной анизотропии на поверхности слоя $\text{CaF}_2(110)$.

Рентгенодифракционный анализ имеет более высокую точность по сравнению с ДБЭ и дает количественные сведения об ориентации доменов, фазе и эпитаксиальных соотношениях.

С помощью рентгенодифракционных синхротронных измерений был исследован слой NiF_2 толщиной 1000 нм, выращенный на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$. Путем измерения профилей и поиска максимумов по трем координатам в обратном пространстве были получены положения брэгговских рефлексов $\text{NiF}_2(200)$, $\text{NiF}_2(400)$, $\text{NiF}_2(002)$, $\text{NiF}_2(1-10)$, $\text{NiF}_2(2-11)$. На основании этих рефлексов была построена матрица ориентации решетки NiF_2 относительно подложки кремния, а также вычислены постоянные решетки NiF_2 – $a=4.634\text{\AA}$, $b=4.644\text{\AA}$, $c=3.078\text{\AA}$, соответствующие стабильной тетрагональной фазе NiF_2 .

Имея в виду, что дифракция быстрых электронов ранее показала наличие второго более слабого зеркального домена NiF_2 , развернутого на 180 градусов относительно нормали к подложке, предпринимались усилия по поиску рефлексов от этого домена с помощью рентгеновской дифракции. Были

найжены рефлексы $\text{NiF}_2(2-11)$, $\text{NiF}_2(200)$ и $\text{NiF}_2(002)$ и построена матрица ориентации решетки NiF_2 во втором домене.

Из анализа построенных матриц можно заключить, что ось $[200]_{\text{NiF}_2}$ в обоих доменах лишь приблизительно перпендикулярна плоскости (111) на склоне гофр CaF_2 . В первом «более сильном» домене ось $[200]_{\text{NiF}_2}$ находится под углом 34.77° к нормали, а во втором «более слабом» домене под углом 32.57° к нормали. Для сравнения ось $\text{CaF}_2(111)$ наклонена на угол 35.26° относительно нормали. Таким образом, в доменах NiF_2 ось $[200]$ оказывается отклонена на 0.5° и 2.7° от нормали к грани $\text{CaF}_2(111)$ в «сильном» и «слабом» доменах, соответственно. Также из измерений интегральной интенсивности одноименных рефлексов можно оценить, что объемы двух доменов соотносятся, как 1:11.

Были также приложены усилия к нахождению других возможных ориентаций решетки NiF_2 относительно подложки. В подобном исследовании принципиальным условием является измерение интенсивности рентгеновского рассеяния в как можно большей области обратного пространства. Для такого исследования была применена методика трехмерного картографирования с помощью большого по площади 2D детектора, расположенного на малом расстоянии от подложки (см. описание экспериментальных методик). На базе серии двумерных картин, снятых при дискретно меняющемся угле поворота подложки вокруг нормали, были построены стереографические проекции сечений обратного пространства сферами различного радиуса. На Рис. 4.7 показаны стереографические проекции, соответствующие длинам векторов $\text{NiF}_2 [200]$ (a) и $\text{NiF}_2 [310]$ (b).

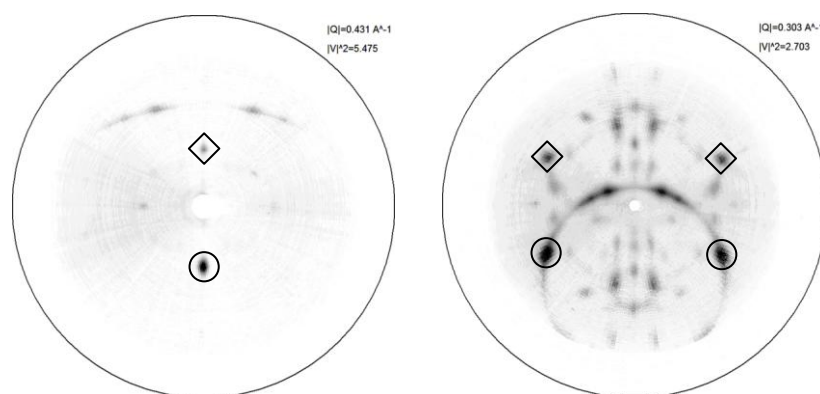


Рис. 4.7 Стереографические проекции векторов обратного пространства на плоскость от слоя NiF_2 в диапазонах длин вблизи векторов: (а, слева) – $[200]$; (b, справа) – $[310]$. Внешняя окружность соответствует полярному углу наклона плоскостей, равному 90° . Более интенсивные рефлексы (обведены кружками) соответствуют домену с большей занимаемой площадью

В данном случае плоскость структуры расположена в плоскости рисунка, а направление гофр CaF_2 горизонтально. Из Рис. 4.7(а) следует, что существует два направления $[100]$ кристаллитов NiF_2 . Как упоминалось ранее, эти направления перпендикулярны (приблизительно) противоположным склонам гофр CaF_2 . На Рис. 4.7(б), отображающем распределение ориентаций векторов обратного пространства $[310]_{\text{NiF}_2}$ видно, что в каждом из доменов ориентация неоднозначна, на что указывает наличие дуг. Моделирование этих дуг подтверждает, что в каждом из доменов существуют развороты кристаллической решетки вокруг нормали к плоскости $(200)_{\text{NiF}_2}$. При этом, приоритетным остается ориентация кристаллитов осью $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [11-2]_{\text{CaF}_2}$. Рефлексы, соответствующие такому положению, обведены. Следует отметить, что кроме приоритетной ориентации, существует также ориентация, полученная из приоритетной поворотом на 120 градусов вокруг $[200]_{\text{NiF}_2}$.

Результаты измерений на АСМ, проведенных на слоях NiF_2 , выращенных при разных температурах, представлены на Рис. 4.8. На поверхности кристаллиты NiF_2 при более низких температурах роста имеют направленность расположения на гофрах, см. Рис. 4.8(а). Видно, что с ростом температуры размеры кристаллитов увеличиваются, что объясняется увеличением длины диффузии молекул NiF_2 на поверхности растущего слоя. Характерные размеры

кристаллитов меняются, от ~ 70 нм, Рис. 4.8(a), до ~ 150 нм, Рис. 4.8(c). Кристаллиты имеют огранку, однако из-за недостаточного разрешения прибора идентифицировать их грани было затруднительно.

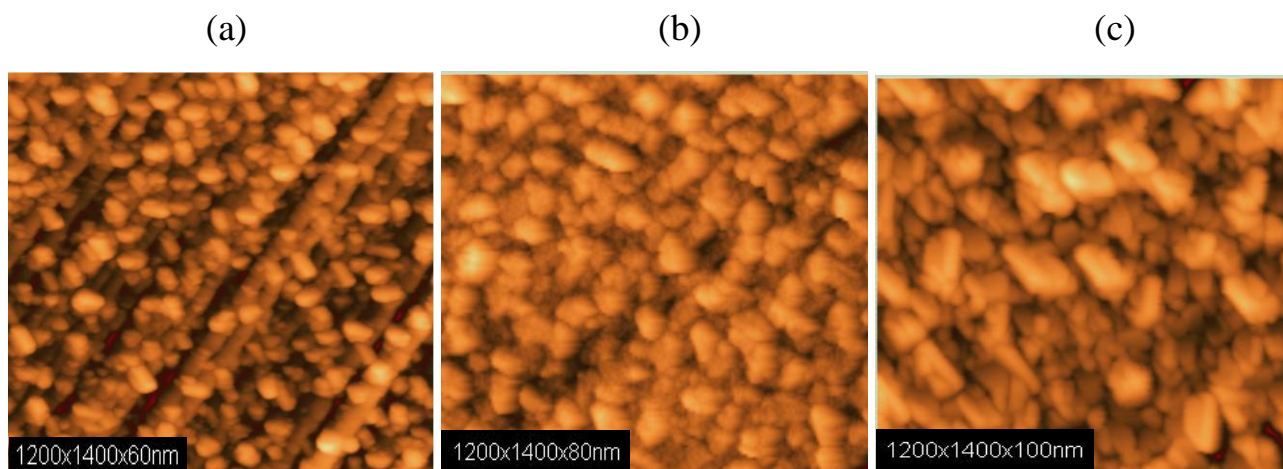


Рис. 4.8 Картины АСМ от выращенных при 250°C – (a), 300°C – (b), 400°C – (c) слоев NiF_2

4.1.3 Моделирование процессов роста и монодоменизации структуры

По полученным данным также были проведены теоретические исследования, и была построена модель роста слоев NiF_2 на фасетированной поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$.

В модели рассматривались гофры CaF_2 высотой 100 нм с гранями, образованными плоскостями типа (111). Угол при основании граней равнялся $\theta=35.3^{\circ}$. Латеральная длина гофров оценивалась несколькими микронами, что позволяло рассматривать последующий рост NiF_2 , как двумерный. Проекция угла падения молекулярного пучка NiF_2 на плоскость образца была перпендикулярна направлению гофр, а сам угол выбирался равным $\delta=20^{\circ}$ к нормали.

На основании данных картин ДБЭ в зависимости от толщины выращенного слоя NiF_2 высчитывалось отношение интегральных по площади интенсивностей рефлексов 301, Рис. 4.9. В связи с аддитивным свойством ДБЭ делалось предположение о пропорциональности отношения площадей доменов

и отношения интегральных интенсивностей рефлексов. Таким образом, оценивалась эффективная площадь каждого из доменов на поверхности образца.

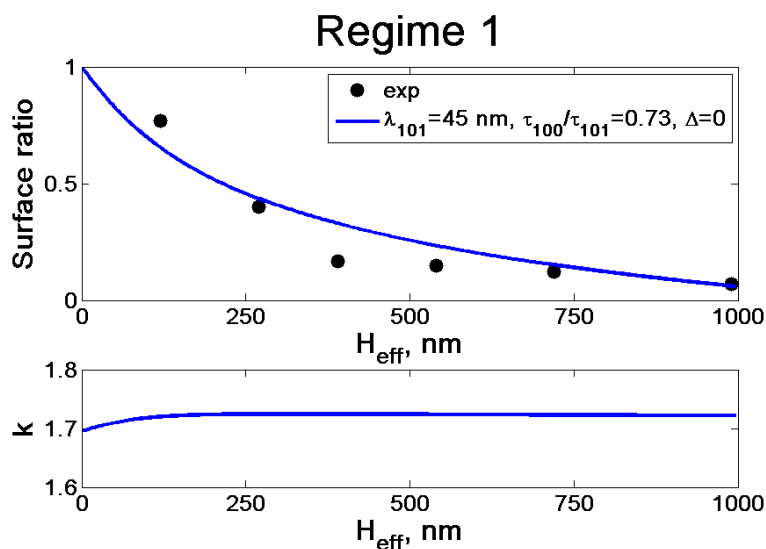


Рис. 4.9 Соотношение интегральных по площади интенсивностей рефлексов 301

Из анализа ДБЭ видно, что в начальные моменты роста NiF_2 на поверхностях кристаллитов присутствуют плоскости (100), а в конце роста – плоскости (101) (Рис. 4.5). Как можно видеть, на конечных этапах роста прослеживаются плоскости только от доминантного домена. Такой вывод следует из картин ДБЭ, где видны четкие тяжи по соответствующим направлениям в кристалле. Учитывая эти данные, и строилась модель для расчета параметров роста. Кроме того, в модели допускалась диффузия молекул между гранями одного домена и не допускалась между разными доменами.

В модели, как показано на Рис. 4.10, были введены следующие параметры: ширины x_1 (соответствует грани (100) доминантного домена), x_2 и x_3 (соответствуют граням (101) и (10-1) доминантного домена), y_1 (соответствует грани (100) рецессивного домена), y_2 (соответствуют грани (101) рецессивного домена). В начальный момент присутствуют только грани x_1 и y_1 , однако впоследствии могут возникать и исчезать и другие грани. В каждый момент времени форма поверхности пленки может быть описано точками А,В,С, и D. Для каждой грани были введены коэффициенты, равные

отношению скоростей роста: $\kappa_x=V_{x1}/V_{x2}$, $\kappa_y=V_{y1}/V_{y2}$, $k=V_{x1}/V_{y1}$, что полностью определяет движение и геометрию поверхности пленки. Здесь значения V_j соответствуют скоростям роста граней, которые зависят от многих параметров: коэффициента диффузии, времени встраивания молекул, поверхностной энергии и т.д.

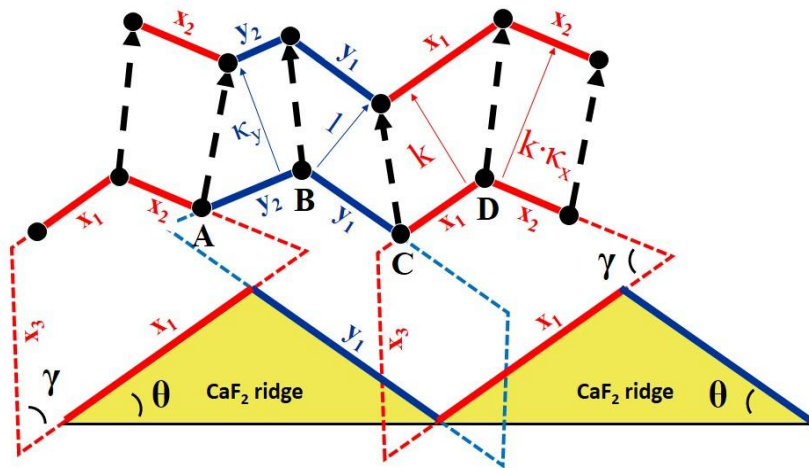


Рис. 4.10 Схематическое расположение гофрированной поверхности CaF_2 и пленки NiF_2 с введенными параметрами роста

Для учета наличия диффузии между гранями решались диффузионные уравнения:

$$D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} + J_i - V_i = 0; V_i = \frac{\max n_i}{\tau_i}; i = 1, 2;$$

где D_i – коэффициенты диффузии, n_i – концентрации молекул, J_i – приходящие потоки молекул, V_i – скорости роста, τ_i – время встраивания молекул.

После чего получают значения для скоростей роста граней:

$$V_1 = \frac{n_1(0)}{\tau_1} = J_1 + J_1 \frac{\frac{J_2 \tau_2}{J_1 \tau_1} - a}{a + \Delta \frac{l_1}{\tau_1} + \frac{\tau_2 l_1}{\tau_1 l_2} \left(1 + \frac{l_2^2}{\lambda_2^2}\right)}$$

$$V_2 = \frac{n_2'}{\tau_2} = J_2 - J_2 \frac{1 - a \frac{J_1 \tau_1}{J_2 \tau_2}}{1 + \frac{l_2^2}{\lambda_2^2} + \Delta \frac{l_2}{\tau_2} + a \frac{l_2 \tau_1}{l_1 \tau_2}}$$

где $n_1(0)$ – концентрация молекул в месте смыкания граней, n_2' – концентрация молекул на свободном краю грани x2.

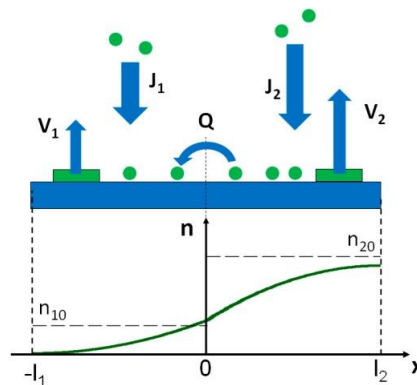


Рис. 4.11 Схематическое изображение роста кристалла, прихода и обмена молекул между гранями

Выбор значений $n_1(0)$ и n_2' и направление потока диффундирующих молекул определяется геометрией поверхности в данной модели, максимально приближенной к экспериментальным результатам. Далее определяются значения κ_x , κ_y и k

Из геометрии модели следуют уравнения для определения изменения ширины граней:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta l_{x1} = \delta h_{y1} \cdot \frac{k \kappa_x \sin 2\theta - \sin \gamma + k \sin(2\theta + \gamma)}{\sin \gamma \cdot \sin 2\theta} \\ \delta l_{x2} = \delta h_{y1} \cdot \frac{k \sin(2\gamma - 2\theta) - \kappa_y \sin \gamma + k \cdot \kappa_x \sin(2\theta - \gamma)}{\sin \gamma \cdot \sin(2\gamma - 2\theta)} \\ \delta l_{y1} = \delta h_{y1} \cdot \frac{\kappa_y \sin 2\theta - k \sin \gamma - \sin(2\theta - \gamma)}{\sin \gamma \sin 2\theta} \\ \delta l_{y2} = \delta h_{y1} \cdot \frac{\sin(2\gamma - 2\theta) - k \kappa_x \sin \gamma + \kappa_y \sin(2\theta - \gamma)}{\sin \gamma \sin(2\gamma - 2\theta)} \end{array} \right.$$

где h_{y1} – высота грани $y1$, l_{xi} и l_{yi} – высоты соответствующих граней двух доменов

Из этих уравнений, аппроксимируя кривую отношения площадей доменов по экспериментальным значениям для этого отношения, получаются итоговые значения для характерной длины диффузии для грани (101) – $\lambda_{101} = 45\text{nm}$ и отношения времен встраивания молекул в кристалл для граней (100) и (101) = $\tau_{100}/\tau_{101} = 0.73$.

4.2 Формирование однодоменной структуры при двухстадийном росте

Известно, что высокая температура в веществе повышает кинетическую энергию составляющих его атомов, позволяет им преодолевать все большие энергетические барьеры в кристалле, находить энергетически более выгодные положения, что делает кристалл структурно более совершенным. А улучшенное кристаллическое качество структуры приводит к улучшению некоторых физических параметров, важных для использования этих материалов в микроприборах, а также лучше проявляет свойства исследуемых кристаллических веществ. Данное явление было положено в основу исследования, проводившегося в рамках этой части.

4.2.1 Эволюция картины ДБЭ при формировании затравочного слоя

В разделе 4.1 был рассмотрен случай, когда рост слоев NiF_2 происходит при фиксированной температуре. В данном разделе описывается метод, позволивший получить более совершенные структуры со слоями NiF_2 . С этой целью при 200°C на буфер наносился тонкий (25-30 нм) затравочный слой NiF_2 , затем в течение 10 мин он отжигался при 500°C . После этого на рекристаллизованном затравочном слое выращивался основной (обычно более толстый) слой NiF_2 при температурах $300\text{-}450^\circ\text{C}$.

На Рис. 4.12(a) показана картина ДБЭ на начальных стадиях роста NiF_2 . Аналогично ДБЭ от слоев NiF_2 при температуре роста 300°C , появляются неподвижные рефлекссы, которые лежат только на линиях, совпадающих с направлениями тяжей от буферного слоя CaF_2 . Разница лишь в том, что для более низкотемпературного роста боковые рефлекссы не возникают, что говорит о худшем кристаллическом качестве слоя. Кроме того (как будет показано в следующем параграфе), учитывая ориентацию гофр CaF_2 , можно выяснить эпитаксиальные соотношения на гетерогранице NiF_2 и CaF_2 .

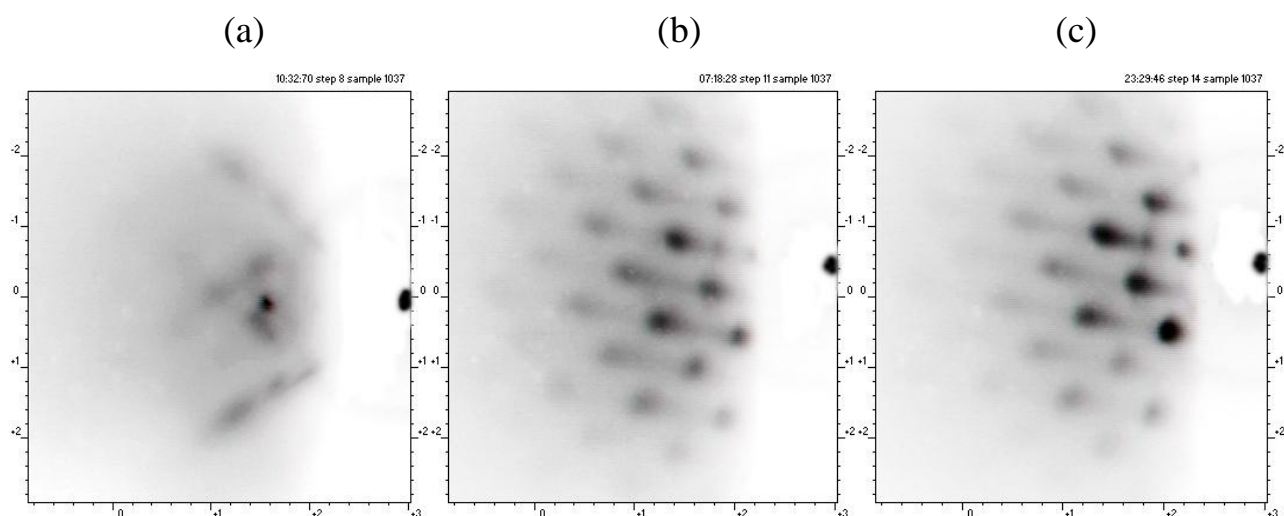


Рис. 4.12 Картины ДБЭ: (а) от выращенного при 200°C NiF_2 ; (б) после отожженного при 500°C за 10мин слоя NiF_2 толщиной 25нм; (с) от NiF_2 толщиной 100нм, выращенного при 300°C после отжига

На Рис. 4.12(b) показан результат термического отжига при 500°C и в течение 10 мин на слой NiF_2 . Произошла рекристаллизация, на что указывает сетка рефлекссов. Они располагаются в вершинах квадратов с диагоналями, повернутыми на угол около 10° относительно горизонтальной оси. При изменении угла падения электронов в методе ДБЭ рефлекссы остаются неподвижными. Причины, по которым решетка развернута относительно горизонтали и величина угла имеет такое значение будут описаны в следующих параграфах.

Продолжение роста при 300°C после формирования термически отожженного слоя не внесло существенных изменений в картину дифракции,

что отражает Рис. 4.12(с). Это может означать, что в процессе роста при 300°C с увеличением толщины слоя до 100 нм структурное качество не меняется и кинетические процессы на поверхности NiF₂ также не видоизменяют растущий кристаллический слой.

Появление такой картины дифракции качественно можно объяснить тем, что при отжиге молекулы NiF₂ под действием температуры, преодолевая потенциальные барьеры и находя более низкое по энергии состояние, образуют поверхность с определенной, энергетически наиболее выгодной структурой. В дальнейшем, для формирования такого типа поверхности уже не требуется иметь настолько высокую энергию, и рост пленки происходит, повторяя тип этой поверхности.

4.2.2 Особенности процессов роста NiF₂ на затравочном слое при различных температурах

На Рис. 4.13 представлены картины дифракции от поверхности полностью сформированных эпитаксиальных структур. Изменение температуры в диапазоне 150°C приводит к существенным изменениям в картине ДБЭ. Уже при 400°C, как показано на Рис. 4.13(b), на линиях между рефлексами появляются тяжи, которые окончательно формируются при 450°C. Рефлексы вытягиваются, становясь гладкими, и двигаются при изменении угла падения электронного пучка. Это объясняет то, что отражающая способность поверхности кристаллитов с увеличением температуры роста значительно улучшается. Это явление не является чем-то особенным, наблюдается в большинстве пленок, выращиваемых при различных температурах, и объясняется способностью молекул более динамично двигаться по поверхности кристалла, заполняя вакансии с максимальным количеством свободных связей, тем самым эффективнее понижая энергию кристалла.

На Рис. 4.13(b) обращает внимание факт на появления косых тяжей, расположенных между неподвижными рефлексами вдоль направления, показанного пунктирной линией. Пунктирная линия на дифракционной картине

соответствует направлению $[100]$ в кристалле NiF_2 . Таким образом, можно утверждать, что на поверхности пленки появляется серия плоскостей с ориентацией (100) , имеющих достаточную суммарную площадь для возможности детектирования тяжей на дифракции.

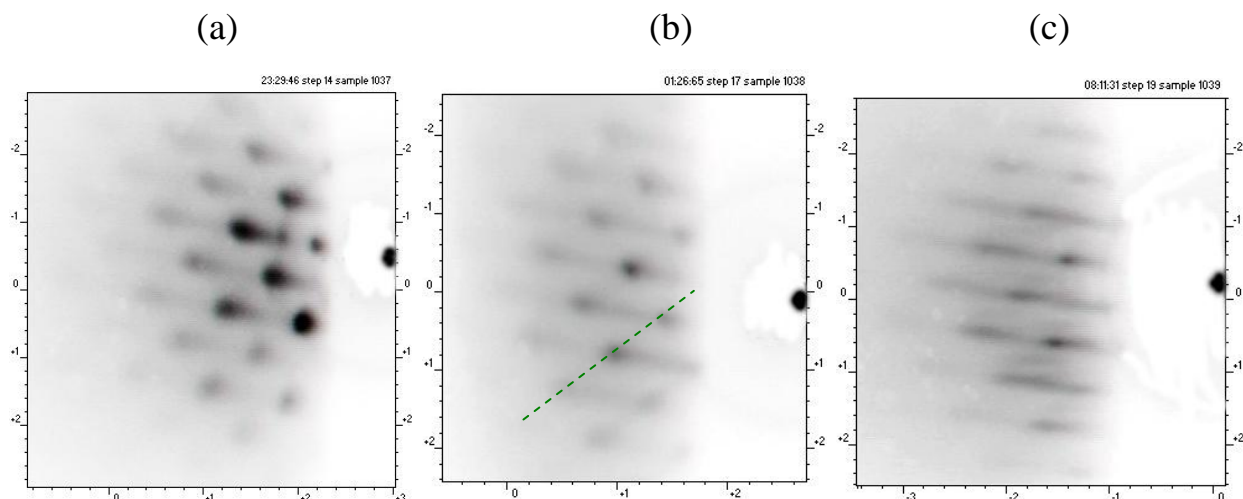


Рис. 4.13 Картины ДБЭ от выращенных после отжига слоев NiF_2 толщиной 100нм: а) при 300°C, б) при 400°C, с) при 450°C

Кроме наклонных тяжей, с повышением температуры роста, как можно заметить на Рис. 4.13(с), возникают еще тонкие горизонтальные тяжи, указывающие на появление на поверхности пленки гладких горизонтальных участков, по-видимому, вызванных появлением еще одного домена, об ориентации которого сложно сказать ввиду слабой интенсивности тяжей.

Размер же неподвижных рефлексов с ростом температуры уменьшается. Это еще раз подтверждает, что кристаллическое качество с ростом температуры улучшается.

4.2.3 Анализ картин ДБЭ

Еще раз рассмотрим дифракционную картину от поверхности слоя NiF_2 , выращенного после отжига при 500°C, она показана на Рис. 4.14(а). Обратившись к аналитическому пакету программ «Carine», можно построить обратную решетку, взяв, как показано на Рис. 4.14(б), такой срез, что ось \mathbf{c}^* направлена перпендикулярно плоскости рисунка. Учитывая то обстоятельство,

что в тетрагональной фазе оси **a** и **b** имеют одинаковые значения, а в орторомбической – близкие, и дифракция электронов не в состоянии количественно их различить, то для качественной оценки результатов допускается их менять местами. Для наглядности на Рис. 4.14(b) показана ячейка NiF_2 плоскостью (001), сориентированная в соответствии с дифракцией и расчетной картиной.

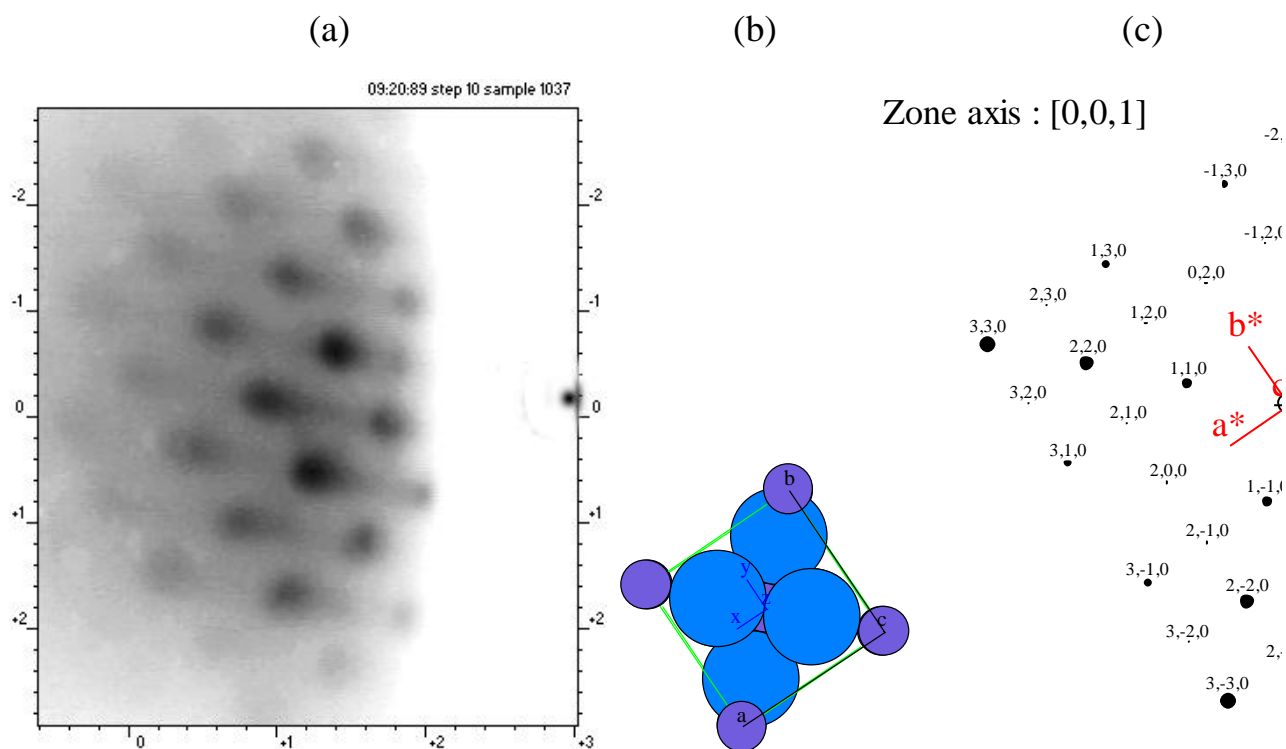


Рис. 4.14 (a) – экспериментальная картина ДБЭ, (b) – ячейка NiF_2 ; (c) – расчетная картина обратной решетки с координатными осями орторомбического NiF_2

Сопоставляя расчетную и экспериментальную картину дифракции, можно сделать вывод о том, что плоскость (110) в решетке NiF_2 развернута относительно плоскости поверхности образца приблизительно на 10° вокруг оси **c**. Для более точного вывода об угле наклона и о расположении осей **a** и **b** ниже будет рассмотрена картина дифракции рентгеновских лучей.

4.2.4 Зависимость морфологии поверхности от угла падения молекулярного пучка

В работе были проведены важные эксперименты по изучению роста слоев NiF_2 при различных углах падения молекулярного пучка на подложку. Оказывается, что топография поверхности в разных структурах, выращенных при разных углах падения молекул NiF_2 , существенно различается. Выращивались слои NiF_2 с падением пучка под углом 20 градусов к поверхности образца вдоль и поперек гофр CaF_2 . В результате получились картины, отличающиеся топографией поверхности. На левой части Рис. 4.15 показана трехмерная картина топографии поверхности образца, где проекция направления пучка молекул NiF_2 на плоскость подложки была параллельна гофрам. Виден пирамидальный рельеф. Отсутствует однозначная направленность склонов пирамид. Напротив, на правой части Рис. 4.15 показана топография поверхности, где проекция направления пучка молекул NiF_2 на плоскость подложки была перпендикулярна гофрам. Поверхность образца имеет явно выраженную несимметрию склонов и в отличие от предыдущей структуры, рельеф представляет собой уже ступени.

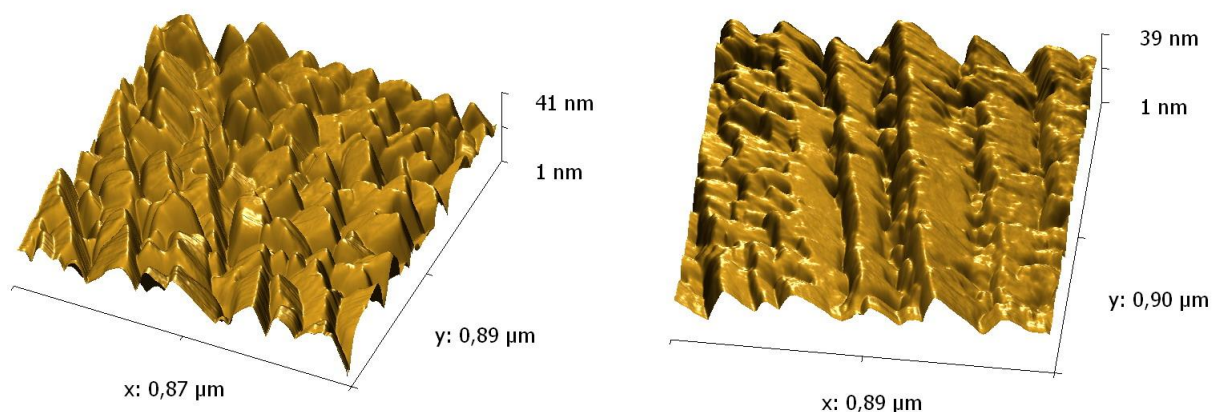


Рис. 4.15 АСМ изображение от пленки NiF_2 , выращенной при направлении гофров: совпадающем с проекцией молекулярного пучка на плоскость образца (слева); перпендикулярном проекции молекулярного пучка на плоскость образца (справа)

Воспользовавшись пакетом программ «Gwyddion» по обработке АСМ изображений, рассчитаем двумерное распределение количества точек на

структурах по углам наклонов граней. На Рис. 4.16 показано распределение по углам для топографий на Рис. 4.15 соответственно. Видно, что на первом изображении присутствует два пика, равноудаленные от центра координат. На втором же присутствует только один пик.

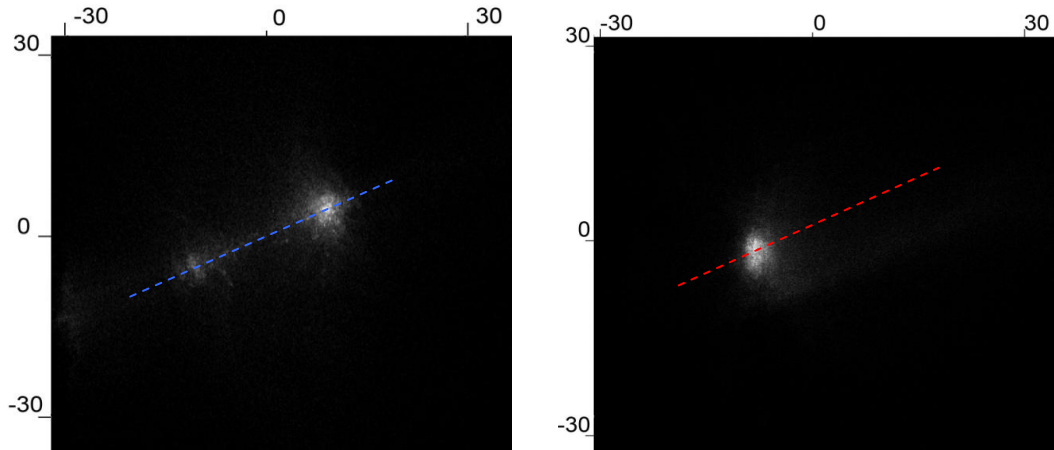


Рис. 4.16 Распределение по полярным углам наклона от поверхности структуры с: симметричными склонами (слева); несимметричными склонами (справа)

Построив графики зависимостей интенсивности от угла наклона граней (пунктирными линиями на исходных рисунках показано вдоль какого направления идет сканирование), получаем изображения на Рис. 4.17. Отсюда видно, что в отличие от синего графика, красный график имеет всего один пик, что говорит о формировании только одного набора плоскостей с углом наклона $\sim 10^\circ$.

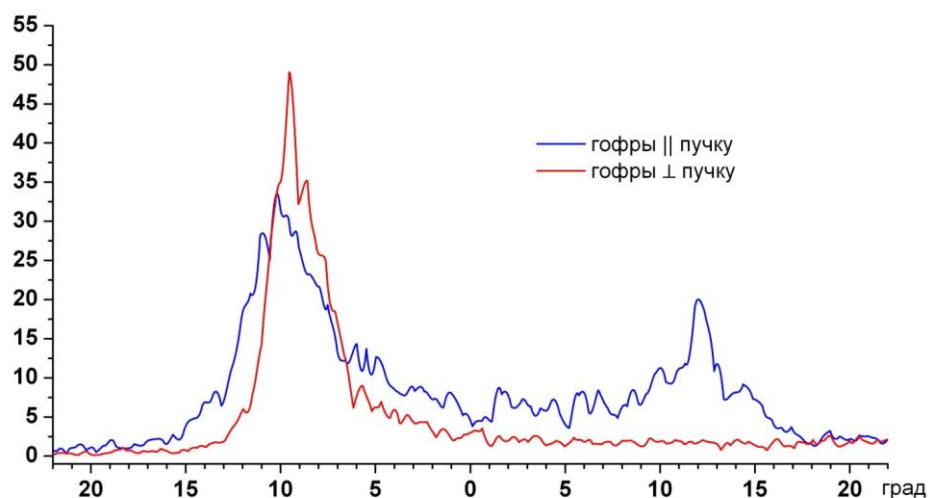


Рис. 4.17 Графики зависимостей количества точек с определенным наклоном от угла наклона

Данное явление можно объяснить превалированием одних доменов над другими. На Рис. 4.18 в разрезе показана картина гофр CaF_2 с доменами NiF_2 на них. Из дифракции электронов известно, что эпитаксиальные соотношения имеют вид: $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1-10]_{\text{CaF}_2}$, $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$, образующей боковые склоны гофр. Таким образом, исходя из этой модели, можно сделать вывод, что угол наклона грани (110) у NiF_2 будет около 10 градусов.

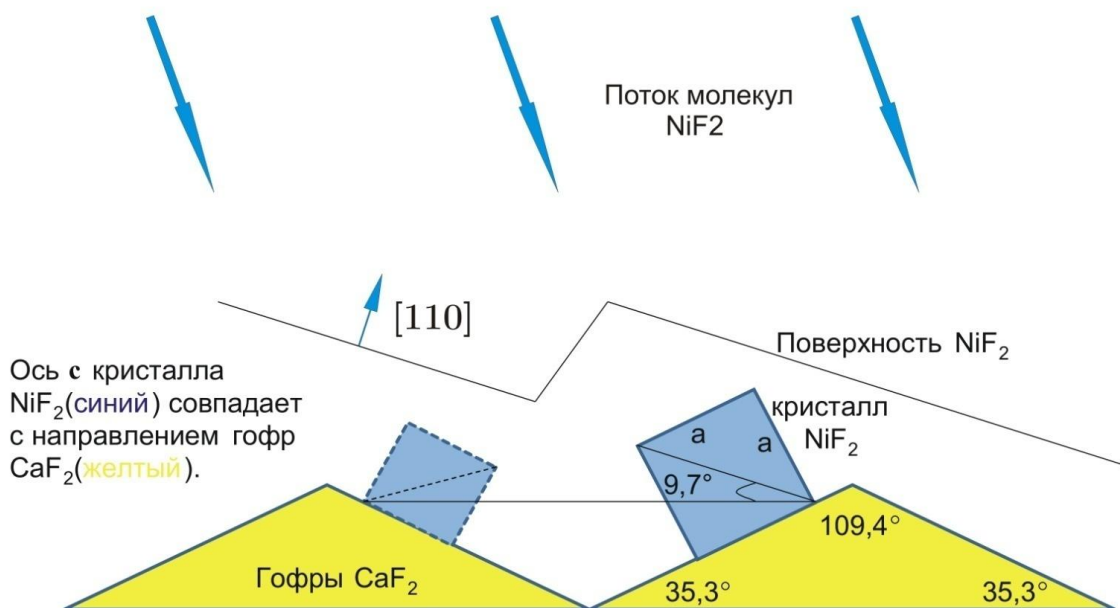


Рис. 4.18 Схематическое изображение гофр CaF_2 в продольном разрезе с расположенными на них доменами NiF_2

Для более явного проявления эффекта были подготовлены специально вырезанные подложки, где направление $[1-10]_{\text{CaF}_2}$ имеет угол $\sim 40^\circ$ по отношению к дифракционному пучку. На Рис. 4.19. представлен этот случай. Здесь показаны три по-разному вырезанных типа подложек, где черные тонкие линии соответствуют направлению вдоль гофр. Жирной желтой стрелкой схематически показано направление электронного луча. На второй части рисунка можно видеть случай, когда угол между пучком и гофрами приблизительно равен 40° . При этом возможно было установить любой угол падения пучка молекул NiF_2 и поэтапно снимать дифракцию *in-situ*. Таким

образом, возможно было проследить, как меняется картина дифракции и насколько сильно один домен превалирует над вторым на каждой стадии роста.

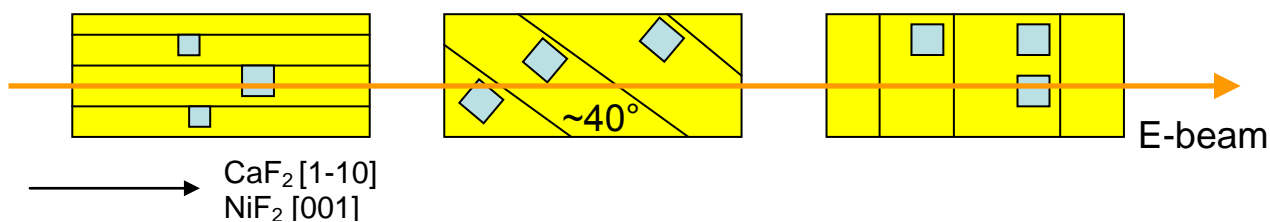


Рис. 4.19 Взаимное расположение направления гофр и электронного луча в трех вариантах по-разному вырезанных подложек

На Рис. 4.20 показаны картины дифракции от слоев при разных углах падения молекул: слева – при угле падения пучка к вертикали около 35° , справа – при угле падения равном нулю. Обе картины сняты от слоев толщиной около 80 нм. Слева видна явная асимметрия картины относительно горизонтали, тогда, как справа картина более симметрична. Это подтверждает гипотезу о том, что угол падения влияет на доменную структуру кристалла. В центре для сравнения показана расчетная картина дифракции в данной ориентации от одного домена, и видно ее хорошее соответствие с левой картиной дифракции.

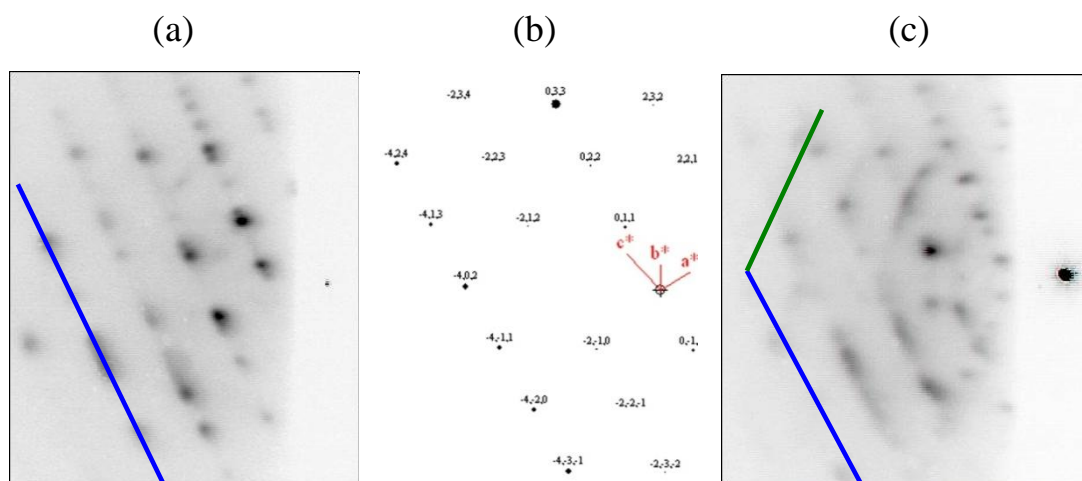


Рис. 4.20 Картины ДБЭ от структур: (a) – падение молекулярного пучка под углом 35° , (b) – расчет, (c) – падение молекулярного пучка по нормали к плоскости подложки

Эти данные непосредственным образом подтверждают предположение о том, что угол падения пучка молекул NiF_2 влияет на доменную структуру кристалла.

4.2.5 Рентгенодифракционные исследования

Аналогично структурам, описанным в третьей главе, для точного установления кристаллических фаз фторида никеля, были выполнены рентгенодифракционные измерения структур со слоями NiF_2 , выращенными по двухстадийной методике. Поскольку картины ДБЭ (см. Рис. 4.12) указывают на то, что низкоиндексные плоскости заметно отклонены от плоскости подложки, было произведено рентгеновское картографирование обратного пространства в достаточно широкой области. На Рис. 4.21. представлены результаты этих измерений вместе с геометрическими построениями, необходимыми для корректной интерпретации данных.

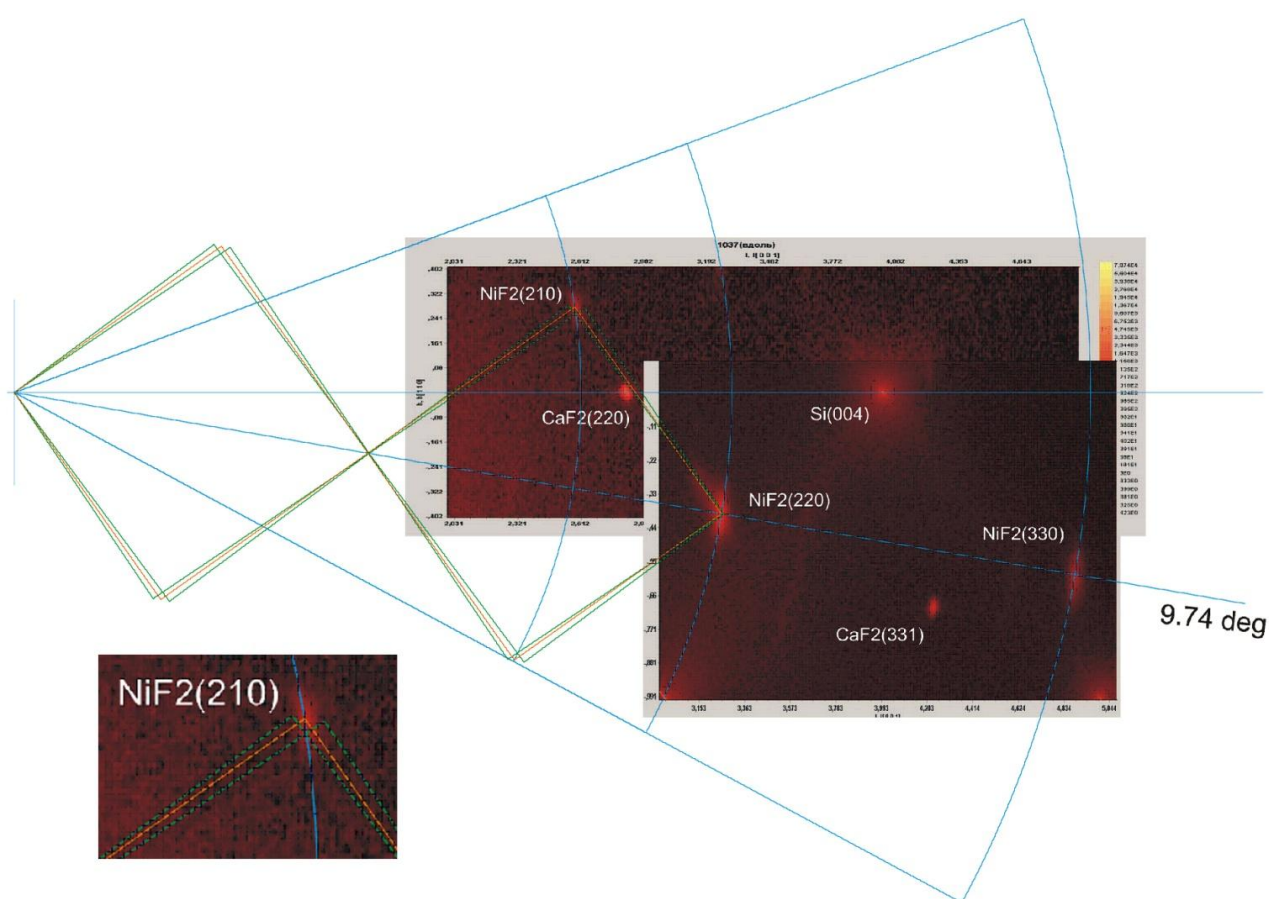


Рис. 4.21 Дифракция рентгеновских лучей от слоя NiF_2 с теоретическими геометрическими построениями. Слева внизу – увеличенное изображение рефлекса 210 от NiF_2

На этом рисунке нормаль к поверхности подложки $\text{Si}(001)$ направлена горизонтально, а направление гофров слоя CaF_2 перпендикулярно плоскости рисунка. Помимо отчетливых рефлексов от подложки 004_{Si} и буферного слоя

220_{CaF_2} и 331_{CaF_2} можно уверенно идентифицировать рефлексы от эпитаксиального слоя фторида никеля: 210_{NiF_2} , 220_{NiF_2} и 330_{NiF_2} . Оказалось, что луч, проведенный из начала обратного пространство через центры рефлексов, отклонен от нормали к поверхности подложки на 9.74° . Эта величина в точности совпадает с разностью углов между плоскостями (100) и (110) в тетрагональной структуре NiF_2 и плоскостями (111) и (110) в кубической структуре CaF_2 . Как показано на Рис. 4.22, совместив картину дифракции и схематическое изображение слоя NiF_2 , усеченного по плоскости (110), можно понять каким образом происходит отклонение рентгеновского луча при прохождении поверхностных слоев образца. Отсюда непосредственно следует одно из эпитаксиальных соотношений – $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$. Второе эпитаксиальное соотношение очевидным образом также может быть получено из представленных на этом рисунке данных: $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [1-10]_{\text{CaF}_2}$.

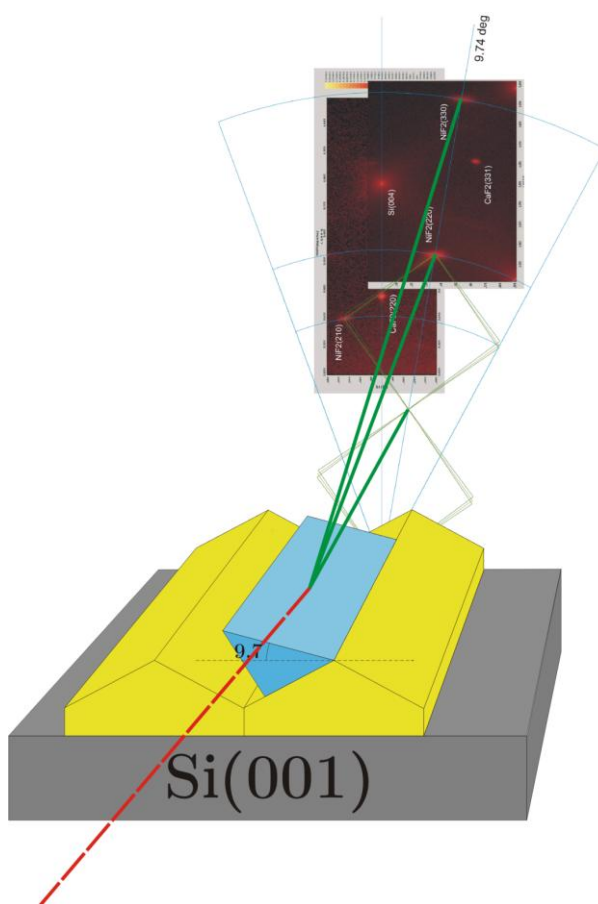


Рис. 4.22 Схематическое изображение отражения рентгеновского луча от слоя NiF_2 , усеченного по плоскости (110). Отклонение от вертикали луча на угол равный наклону плоскости

В связи с тем, что в метастабильной орторомбической фазе параметр кристаллической решетки a на 2% меньше этого значения по сравнению со стабильной тетрагональной, а параметр b на 2,5% больше, угловые положения рефлексов 220_{NiF_2} и 330_{NiF_2} в обеих фазах близки и их трудно использовать для идентификации той или иной фазы. Поэтому для определения кристаллической фазы слоя NiF_2 в этой структуре было проанализировано положение рефлекса 210_{NiF_2} . Увеличенное изображение близкой к нему области обратного пространства показано в левом нижнем углу Рис. 4.21. Точка, в которой пересекаются дуга синего цвета и две прямые оранжевого цвета соответствует ожидаемому положению рефлекса от полностью релаксированного слоя стабильной тетрагональной фазы. Точки, в которых пересекаются зеленые прямые, соответствуют двум возможным ориентациям решетки слоя орторомбической фазы. Можно видеть, что наблюдаемое положение рефлекса 210_{NiF_2} точно совпадает с ожидаемым для стабильной тетрагональной фазы фторида никеля.

Этот результат находит вполне естественное объяснение. Во время термического отжига выращенного при низкой температуре затравочного слоя NiF_2 создаются условия для перехода из метастабильной (в случае, если она формировалась за счет гетероэпитаксии) в термодинамически стабильную фазу, имеющую тетрагональную структуру рутила.

Глава 5. Процессы роста, кинетика и оптические свойства гетероструктур со слоями CaF_2 и CdF_2

В данной главе рассмотрены гетероструктуры со слоями CdF_2 на буфере $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, особенности их роста, дифракция быстрых электронов, кинетические явления на поверхности в зависимости от ряда параметров, сравнения возможность использования в более сложных системах. Рассмотрены процессы роста гетероструктур на основе сверхрешеток, их структурные особенности, различные типы сверхрешеток, наиболее оптимальные условия роста. Также будет описано явление оптического сдвига линий фотолюминесценции интерфейсного центра Eu^{3+} .

5.1 Эпитаксиальные структуры $\text{CdF}_2 - \text{CaF}_2$

Выбор слоев CdF_2 в качестве объекта для изучения сделан не только в связи с изучением роста сверхрешеток, но и с некоторыми преимуществами, возникающими при совместном использовании слоев CaF_2 и CdF_2 в гетероструктурах на подложке кремния. Выигрышным является тот факт, что постоянные решетки CaF_2 и CdF_2 находятся по разные стороны от постоянной решетки Si . Чередую слои CaF_2 и CdF_2 , можно добиться того, что они будут компенсировать друг друга, поддерживая среднюю постоянную решетки близкой к Si и препятствуя тем самым срыву когерентного роста.

Срыв когерентного роста происходит, если напряжение деформации, которое накапливается в объеме пленки, растущей с чужой постоянной решетки, станет столь высоким, что сила, приложенная к интерфейсу, превысит некоторую предельную величину. Тогда происходит релаксация, в пленку встраиваются дислокации, и общая энергия системы понижается. В случае сверхрешеток увеличивается суммарная площадь интерфейсов, к которым приложено напряжение, и тем самым снижается нагрузка на каждый из них.

Это позволяет выращивать когерентные сверхрешетки с общей толщиной, сильно превышающей толщину когерентности как для CaF_2 , так и для CdF_2 .

5.1.1 Начальные стадии роста слоев CdF_2

В отличие от предыдущих экспериментов [94], в которых в качестве подложек были использованы монокристаллические пластинки из фторида кальция, в настоящей работе удавалось использовать подложки из кремния. С целью с одной стороны предотвратить реакцию CdF_2 с Si, а с другой получить достаточно совершенную структуру, для роста слоев CdF_2 была выбрана температура 300°C , что является лучшим по сравнению с предыдущими экспериментами, где было невозможно получить температуру роста более 100°C [94]. Такую температуру удалось использовать благодаря дополнительно введенной прослойке CaF_2 между буфером и слоем CdF_2 , выращенной при температуре 300°C . Эта прослойка с одной стороны позволяет предотвратить возможные дефекты на поверхности из-за термических релаксаций, вызванных понижением температуры после роста буфера. С другой стороны она создает шероховатую поверхность, на которой в некоторых случаях удобно выращивать гладкие слои CdF_2 .

На левой части Рис. 5.1 показана картина дифракции от слоя CdF_2 толщиной 30 нанометров. Так же, как и от CaF_2 видны тяжи, однако они имеют некоторые утолщения, которые являются началом неподвижных точек. Это показывает, что на поверхности CdF_2 начинают образовываться небольшие неровности, вследствие чего частично имеет место объемная дифракция. Таким образом, при увеличении толщины слоя CdF_2 происходит постепенное закругление поверхности. Известно, что поверхностная дифракция имеет место при высоте неровностей не более 10 монослоев или же в случае фторидов не более 3 нанометров. Следовательно, в данном случае высота неровностей достигает 3 нанометров.

Уже при толщине слоя CdF_2 200 нанометров можно видеть полностью трехмерную дифракцию, как показано на правой части Рис. 5.1, что говорит о

достаточно большой высоте неровностей и о том, что локальные участки поверхности имеют ориентацию, отличающуюся от направления (111).

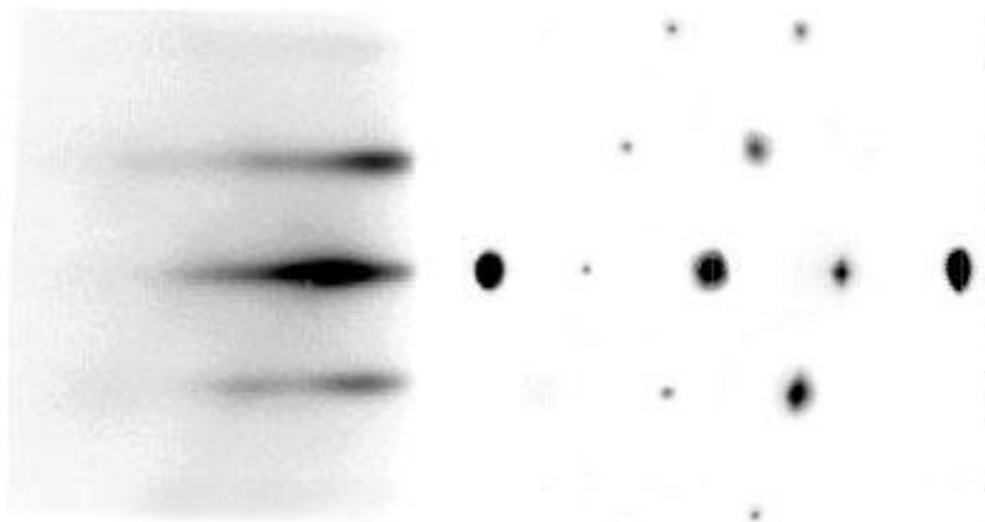


Рис. 5.1 Картина ДБЭ в азимуте [1-10] от поверхности слоя CdF_2 , выращенного при температуре 300°C толщиной 30 нм (слева) и 200 нм (справа)

Однако уже при введении между буферным слоем CaF_2 и слоем CdF_2 дополнительного слоя CaF_2 , выращенного при температуре 300°C , можно видеть принципиальное различие между картинками дифракции от поверхности CdF_2 . На Рис. 5.2 видны тяжи, что говорит о гладкости исследуемой поверхности. Объяснение данному явлению будет дано ниже.



Рис. 5.2 Картина ДБЭ от поверхности слоя CdF_2 толщиной 200 нанометров, выращенного на низкотемпературном буферном слое

Типичная толщина буферного слоя – 200 нанометров. Поверх него выращивались слои CdF_2 . На Рис. 5.3 показана топография поверхности слоя CdF_2 толщиной 200 нанометров, выращенного при температуре 300°C . Предполагается, что это наиболее предпочтительная температура роста CdF_2

для получения сверхрешеток, так как с одной стороны молекулы имеют некоторую энергию для возможности образовать кристаллически-совершенную решетку, а с другой – не такая высокая, чтобы в будущей сверхрешетке не происходила диффузия молекул между слоями.

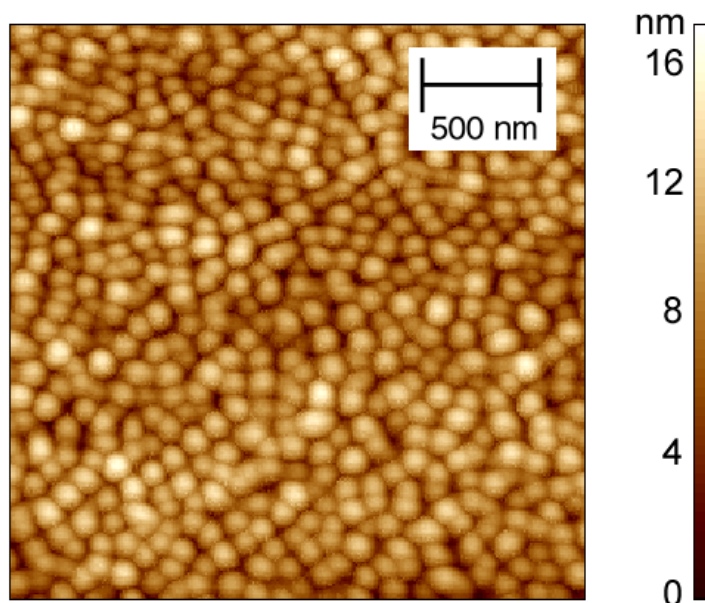


Рис. 5.3 Топография поверхности слоя CdF_2 , выращенного на высокотемпературном буферном слое

На рисунке можно видеть небольшие холмики, которые покрывают всю поверхность. Как уже говорилось выше, они образуются из-за того, что молекулы имеют не достаточно большую энергию, необходимую для преодоления барьера Швёбеля. Уже при температуре роста 400°C поверхность становится гладкой [94].

Интересный момент возникает, когда между буферным слоев CaF_2 и слоем CdF_2 вводится прослойка CaF_2 , выращенная при температуре 300°C . Толщина прослойки соответствовала нескольким десяткам нанометров. На Рис. 5.4 показана топография поверхности прослойки. Видны маленькие холмики, покрывающие всю поверхность. Таким образом, локальные участки поверхности имеют кристаллографическое направление отличное от кристаллографического направления плоскости поверхности.

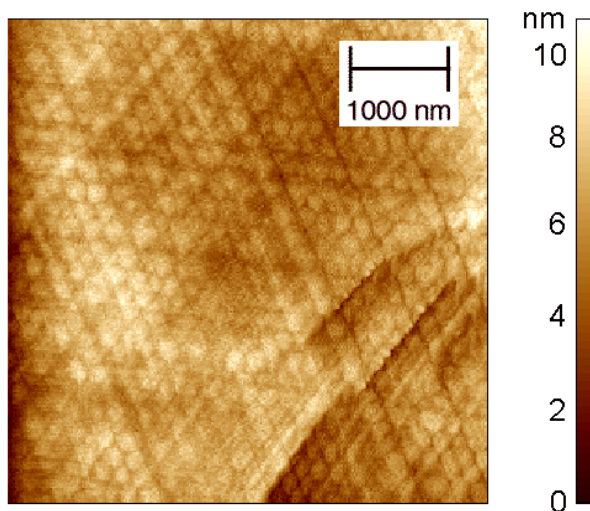


Рис. 5.4 Топография поверхности буферного слоя CaF₂, выращенного при температуре 300°C

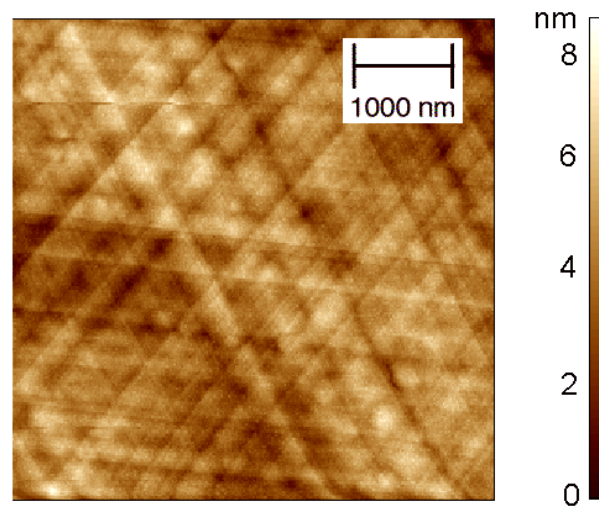


Рис. 5.5 Топография поверхности CdF₂, выращенного на низкотемпературном буферном слое

При дальнейшем росте CdF₂, как показано на Рис. 5.5, наблюдается относительно гладкая поверхность с кристаллографическим направлением (111). Это, возможно, происходит из-за того, что когда CdF₂ осаждается на развитую поверхность CaF₂, то размеры атомно-гладких террас оказываются меньше длин диффузии адсорбирующихся молекул. Сравнивая картины ДБЭ для этого случая и случая с холмистой поверхностью CdF₂ (Рис. 5.3), также можно заметить существенное различие.

Производя дальнейший рост CaF₂ на поверхности CdF₂, как показано на Рис. 5.6 и Рис. 5.7, можно видеть, что поверхность слоя CaF₂ является гладкой. Это может объясняться двумя причинами. Во-первых, морфология поверхности CdF₂ является достаточно развитой, и слой CaF₂ растет с кристаллографическим направлением локальных участков поверхности (111), возникающими при сращивании холмиков исходной поверхности CdF₂. С другой стороны известно, что молекулы CaF₂ имеют большую длину диффузии на поверхности CdF₂, чем если бы они осаждались на поверхность CaF₂.

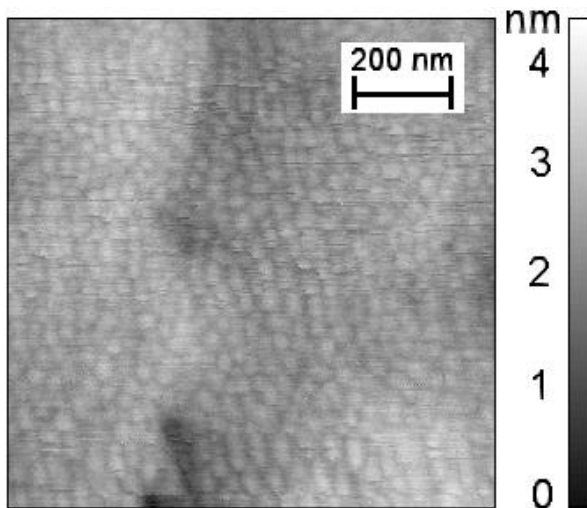


Рис. 5.6 Топография поверхности CdF_2 , выращенного на высокотемпературном буферном слое

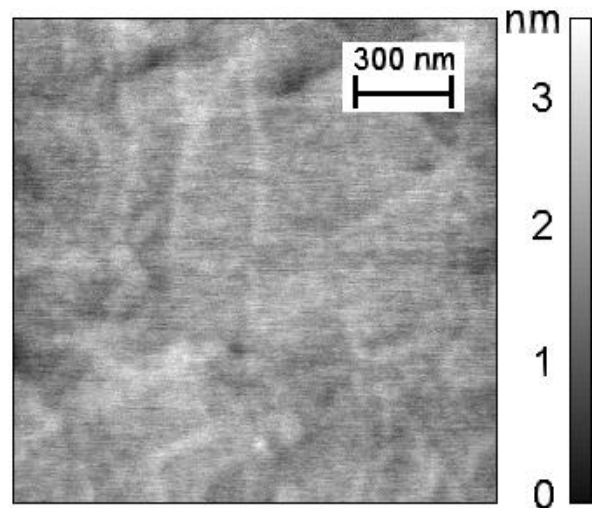


Рис. 5.7 Топография поверхности CaF_2 , выращенного поверх слоя CdF_2

5.1.2 Кинетические явления при формировании поверхности CdF_2

В работах Швёбеля [95] и Эрлиха [96] была независимо указана важная роль барьеров вблизи атомных ступеней в кинетике роста на ступенчатых поверхностях. Из-за наличия этих барьеров встраивание в ступени диффундирующих по террасам атомов или молекул происходит более эффективно с нижних (по отношению к ступеням) террас, т.е. $k_+ \gg k_-$, Рис 5.8.

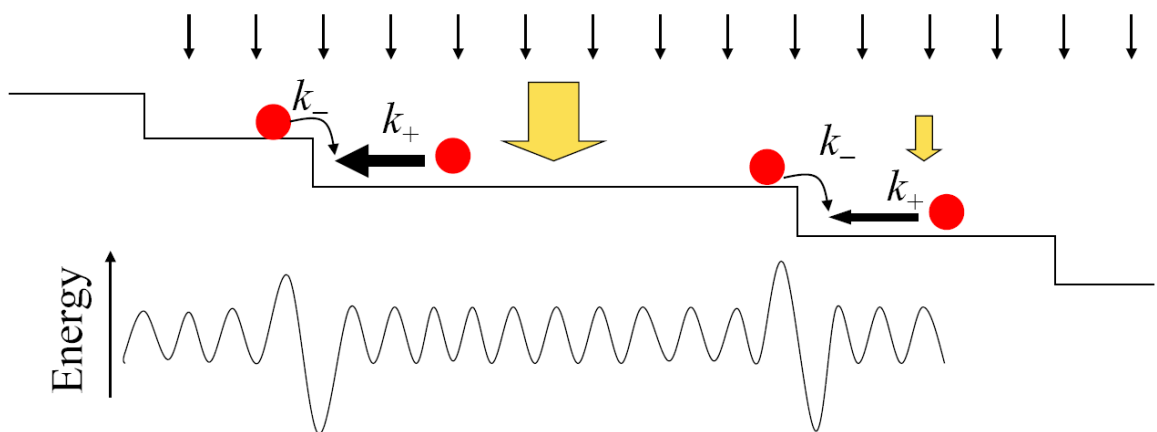


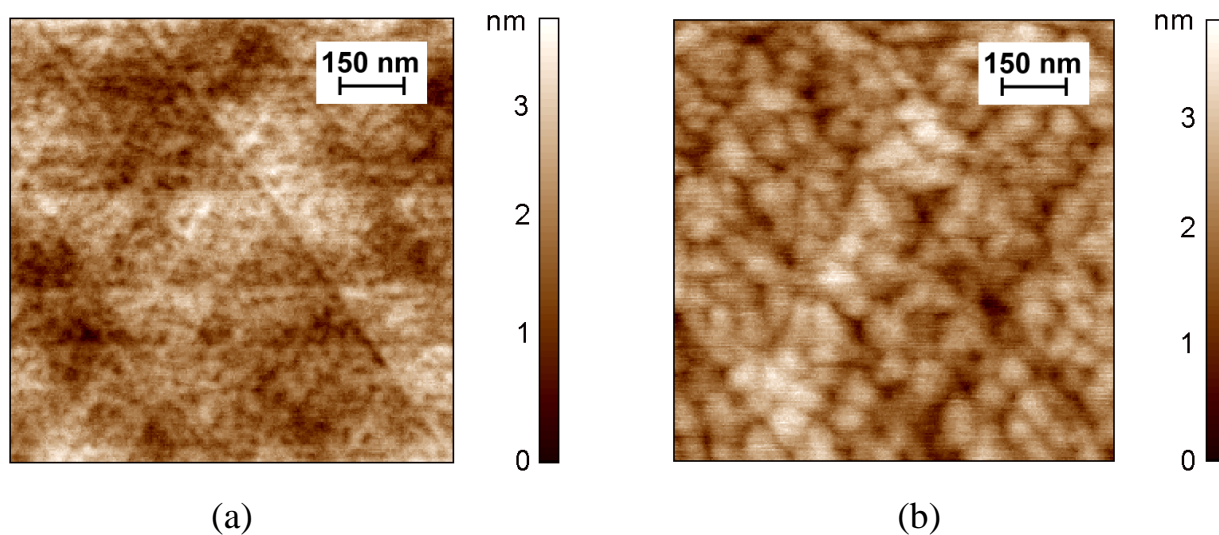
Рис. 5.8 Роль барьеров Швёбеля в кинетике роста на ступенчатой поверхности

В результате широкие террасы становятся уже, а узкие – шире, таким образом стабилизируется послойной рост. В работах [97] и [98] были измерены

величины барьеров Швёбеля в системах Ag/Ag(111) и Ag/Ag-island/Pt(111). Они оказались близкими к 120 и 30 meV соответственно.

Дальнейшим этапом изучения структур Si-CaF₂-CdF₂ стало исследование топографии поверхности CdF₂ различной толщины. Как уже говорилось, при росте слоев CdF₂ на высокотемпературном CaF₂, на поверхности образуются небольшие холмики – пирамидки, происхождение которых описывалось выше. Однако интересным фактом является то, что размер этих пирамидок зависит от толщины слоя CdF₂.

На рисунках Рис. 5.9 (a,b,c,d) показана топография поверхностей слоев CdF₂ с толщинами 7, 30, 50 и 200 нанометров соответственно. Видны треугольные образования – пирамидки, а также линии сдвигов вдоль трех кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. Можно видеть, что размеры пирамидок с ростом толщины слоя растут, однако их величина не прямо пропорциональна толщине слоя. Также с ростом толщины слоя растет и угол наклона. Например, у структуры, где толщина CdF₂ составляет 200 нанометров, угол наклона приближается к 8°.



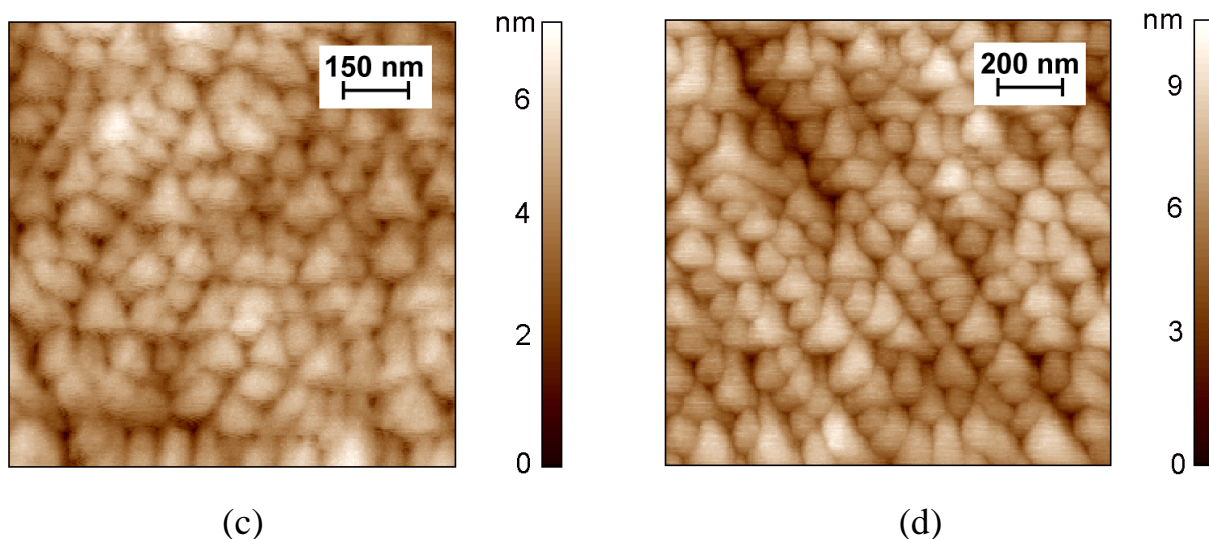


Рис. 5.9 Топография поверхности слоя CdF₂: (a) – 7нм, (b) – 30нм, (c) – 50нм, (d) – 200нм

Существует теория Зигерта и Плишке [99], по которой размеры образований на поверхности выращиваемых структур зависят по определенному закону от толщины выращенного слоя.

Используя уравнение диффузии, в [99] был сделан вывод, что размеры образований на поверхности зависят от толщины слоя как:

$$\langle r(t) \rangle \sim t^n$$

где $\langle r(t) \rangle$ - средний размер образований, t – толщина слоя выращенного вещества, а $n=0.25$ в случае рассмотрения тетраэдрического рельефа поверхности.

Для проверки применимости данной теории к нашему эксперименту, с помощью метода, разработанного в лаборатории оптики твердого тела А. Кржижановским, оценивался латеральный размер пирамидок для каждой из вышеперечисленных структур. На Рис. 5.10 в логарифмическом масштабе показана зависимость среднего размера пирамидок от толщины слоя. Видно, что точки почти ложатся на прямую, а значит имеет место показательная зависимость. Необходимо найти показатель.

Используя исходную формулу, можно записать:

$$\langle r(t) \rangle = k \cdot t^n$$

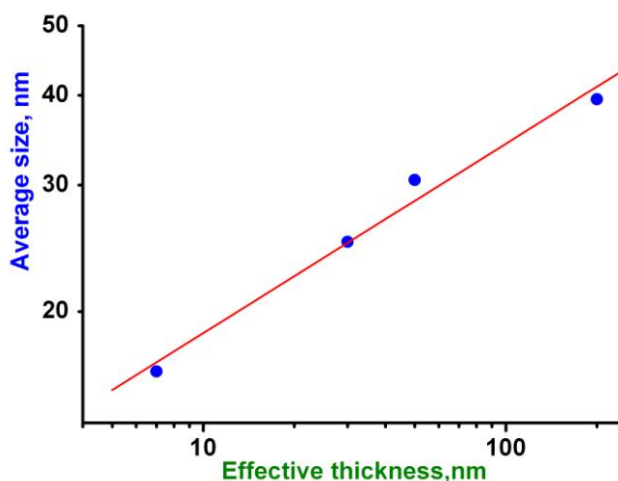


Рис. 5.10 Зависимость среднего размера пирамидок на поверхности CdF_2 от толщины выращенного слоя

А далее, используя исходные данные, и производя вычисления, получаются n и k : $n=0.27\pm 0.02$ $k=9.5\pm 0.8$, что хорошо соответствует теоретическим значениям для случая с тетраэдрическим рельефом поверхности.

Была проведена также серия экспериментов по выращиванию слоев CdF_2 с различной скоростью осаждения вещества. Остальные условия также поддерживались одинаковыми. Толщина выращиваемого слоя была около 200nm, температура роста равнялась 300°C.

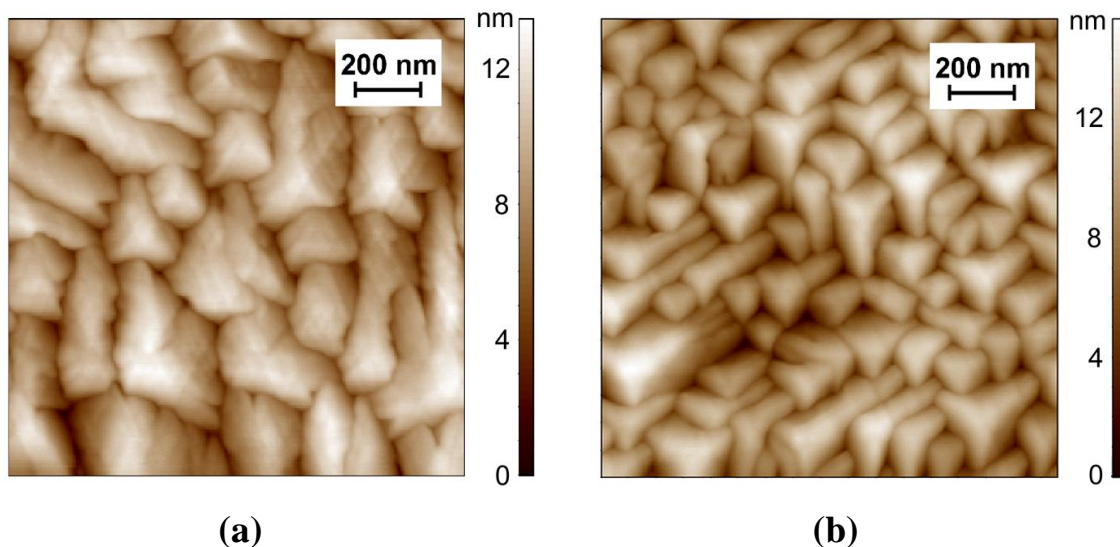
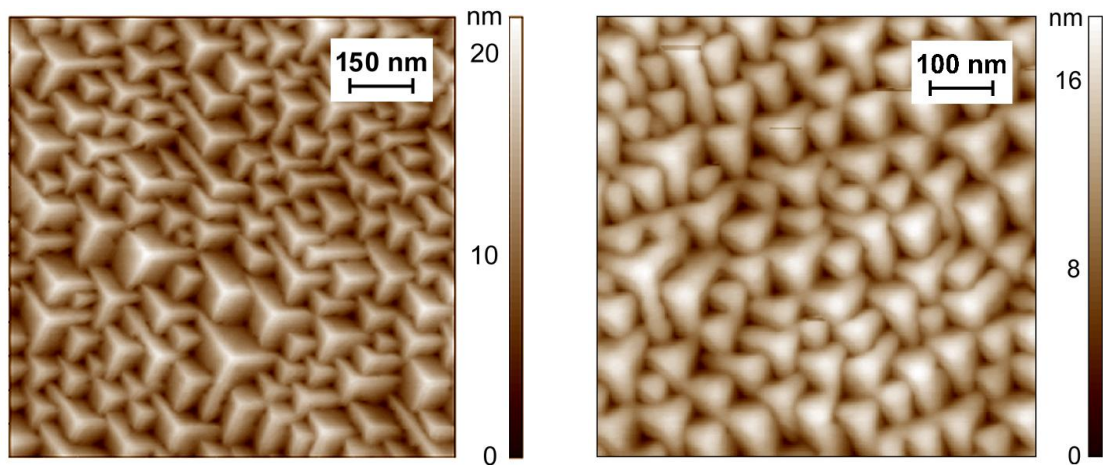


Рис. 5.11 Топография поверхности слоя CdF_2 , выращенного при скорости роста: (a) – 0,039 nm/s; (b) – 0,156 nm/s



(a)

(b)

Рис. 5.12 Топография поверхности слоя CdF_2 , выращенного при скорости роста (a) – 0,345 nm/s; (b) – 0,556 nm/s

На рисунках Рис. 5.11 (a,b), Рис. 5.12 (a,b) показана топография поверхностей слоев CdF_2 выращенных при скоростях роста 0,039, 0,156, 0,345, 0,556 нанометров в секунду соответственно. Измеряя наклоны пирамид, видно, что они увеличиваются с увеличением скорости роста пленок (Рис. 5.13), причем зависимость почти линейная. Также видно, что с увеличением скорости роста размер образований уменьшается.

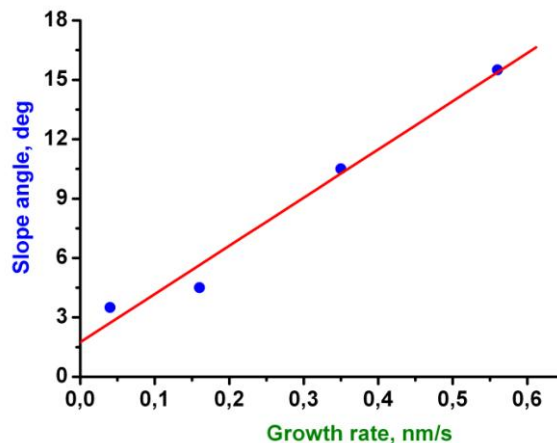


Рис. 5.13 Зависимость угла наклона граней пирамидок на поверхности CdF_2 от скорости роста пленки

Наблюдаемая экспериментальная зависимость угла наклона граней пирамидок на поверхности CdF_2 от скорости роста пленки может быть объяснена

наличием барьера Швёбеля вблизи атомных ступеней на поверхности растущего слоя. В отличие от упомянутых выше систем Ag/Ag(111) и Ag/Ag-island/Pt(111), в которых отчетливое влияние барьеров Швёбеля наблюдалось только низких температурах роста (60-130K), в исследуемой в настоящей работе системе CdF₂/CdF₂(111) влияние этих барьеров оказывается важным вплоть до температур 600-700K, что указывает на значительно большую их величину, которая может быть оценена как несколько десятых eV.

5.2 Структурная и морфологическая характеристика сверхрешеток

В основе систем оптической записи информации лежат различные эффекты, которые можно изучать на модельных объектах, какими являются сверхрешетки с внедренными редкоземельными активаторами. К кристаллическому качеству таких объектов предъявляются высокие требования, что в свою очередь, инициирует создание бездефектных короткопериодных сверхрешеток. Очевидно, что ростовым методам в этой тематике исследований может принадлежать решающая роль, равно как и методам характеристики сверхрешеток, какими могут быть рентгеновская дифрактометрия и рефлектометрия. В работе было проведено комплексное исследование сверхрешеток CdF₂ – CaF₂: Eu с различной толщиной бислоя (2 – 17.5 нм), Таблица 5.1

Таблица 5.1 Параметры сверхрешеток, заданные в технологическом процессе

Номер образца	Количество периодов	$t_{\text{CdF}_2}/t_{\text{CaF}_2}$, ml	T , nm
3126	5	32/32	20.2
1879	10	16/16	10.1
1884	40	3/3.5	1.9
1979	42	4/2	1.9
1980	50	2/4	1.9

Примечание. ml — толщина отдельных слоев в монослоях (1 ml \approx 0.315 nm), T — период СР.

Анализ дифракционных и рефлектометрических кривых позволил заключить, что исследованные образцы являются сверхрешетками с наноразмерными слоями. Получены параметры сверхрешеток: периоды и толщины отдельных слоев, сделана оценка плотности верхнего слоя и среднеквадратичной амплитуды шероховатости интерфейсов σ . Показано, что σ увеличивается с уменьшением периода сверхрешетки. Оцененное значение степени релаксации для короткопериодной сверхрешетки составляет 0.08, что позволило сделать заключение о псевдоморфности сверхрешеток.

Анализ спектров катодолуминесценции позволил судить о механизмах оптических переходов в сверхрешетках. Оказалось, что сверхрешетки с периодом, большим 15 нм, ведут себя как объемный материал (хорошее встраивание Eu^{2+} , собственный пик автолокализованных экситонов в CdF_2). При уменьшении периода сверхрешетки интенсивность линии Eu^{2+} значительно уменьшается (за счет механизмов передачи возбуждения через валентную зону CdF_2 и туннелирования электронов), появляются интенсивные линии Eu^{3+} , появляется смешанный пик "собственной" люминесценции среднего состава. Продемонстрирована возможность получения сверхрешеток с толщиной бислоя около 2 нм. Несмотря на то, что для таких сверхрешеток можно ввести понятие об общем слое со средним составом, они обладают ярко выраженной периодичностью [100].

5.3 Оптические эффекты в сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$

5.3.1 Кинетические явления и спектроскопия центров Eu^{3+}

Как уже упоминалось выше, в сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$ при возбуждении лазерным излучением примесного центра Eu^{2+} за счет туннелирования электрона в зону проводимости CdF_2 происходит уменьшение концентрации ионов Eu^{2+} и увеличение концентрации Eu^{3+} . В подтверждение этого был проведен эксперимент, в котором область сверхрешетки, где уже была снижена люминесценция Eu^{2+} , облучались лазером с $\lambda=525$ нм. При этом

наблюдалась возрастающая ФЛ на длине волны, соответствующей оптическому переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ электронов 4f оболочки [67] иона Eu^{3+} (Рис. 5.14).

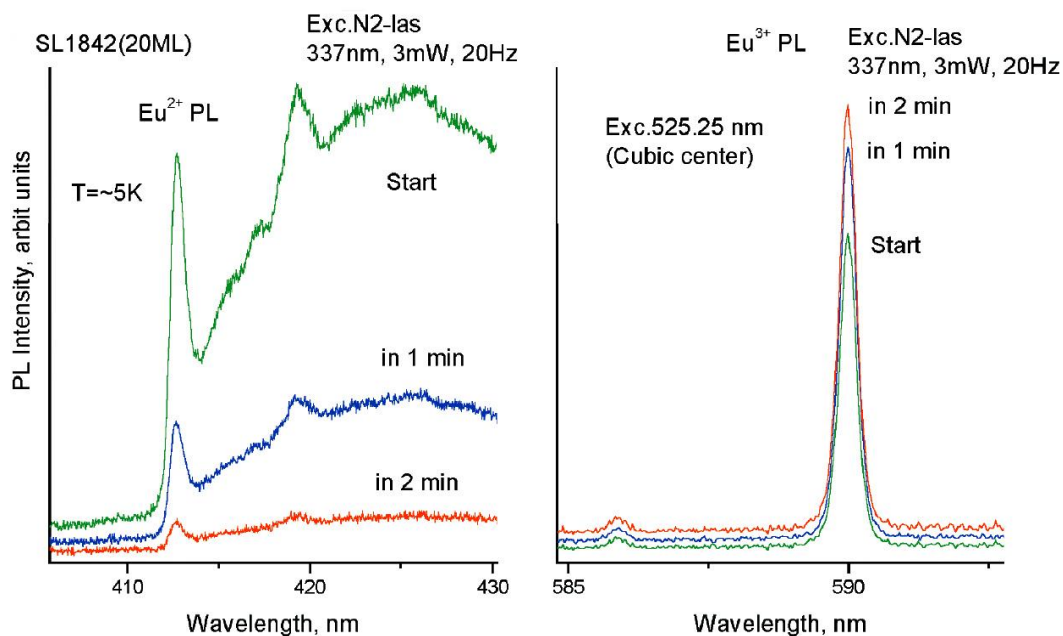


Рис. 5.14 Возрастание фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в результате тунелирования электронов в зону проводимости CdF_2

На Рис. 5.15 представлены комбинированные спектры возбуждения и фотолюминесценции (CEES) центра Eu^{3+} от трех образцов при температуре 5К: объемный кристалл, сверхрешетка 20/20 монослоев и сверхрешетка 3/3 монослоя [101]. Для объемного кристалла видны острые пики ФЛ, соответствующие оптическим переходам для центров с тетрагональным (А – центр) и кубическим (О – центр) окружением, причем более сильным является пик от А – центра. Это может быть объяснено (рис (б)) близким нахождением в междоузлии иона-компенсатора F^- для большинства центров Eu^{3+} в кристалле [102, 103]. Кроме того, даже при температуре 300К подвижность ионов F^- довольно высока для возможности оказаться в близком окружении иона Eu^{3+} [104]. В сверхрешетке с периодом 20/20 монослоев возникает интенсивный пик ФЛ, соответствующий центру с кубическим окружением в объемном кристалле, и дополнительно присутствует относительно слабый пик ФЛ для центра с тетрагональным окружением.

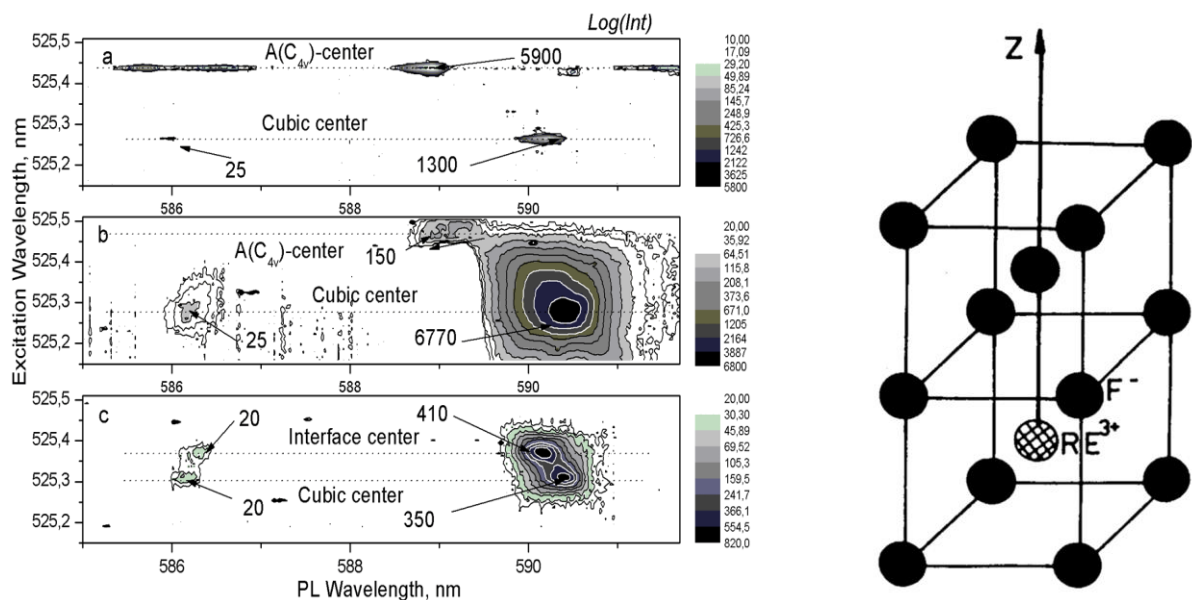


Рис. 5.15 Комбинированные спектры возбуждения и фотолюминесценции переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (область 590 нм) центра Eu^{3+} трех образцов при температуре 5К: объемный кристалл (а), сверхрешетка 20/20 монослоев (б) и сверхрешетка 3/3 монослоя (с) (слева) [98]. Схематическая модель А – центра с симметрией C_{4v} (справа)

Резкая смена интенсивностей пиков ФЛ объясняется, как уже было сказано выше, образованием в результате туннельной ионизации центров Eu^{3+} из Eu^{2+} , которые изначально находились в кубическом окружении. Так как электроны, появившиеся в результате ионизации, находятся в зоне проводимости CdF_2 , то ион Eu^{3+} также оказывается в кубическом окружении. Уширение пика ФЛ в данном случае будет неоднородным и его можно объяснить наличием в сверхрешетке неоднородных механических напряжений из-за различия в постоянных решетки Si и CaF_2 при температуре измерения.

При уменьшении толщины слоя CaF_2 на фоне пика ФЛ О – центра отчетливо возникает второй пик, смещенный относительно исходного ориентировочно на 0.05 нм по возбуждению в красную сторону и на 0.24 нм по излучению в синюю.

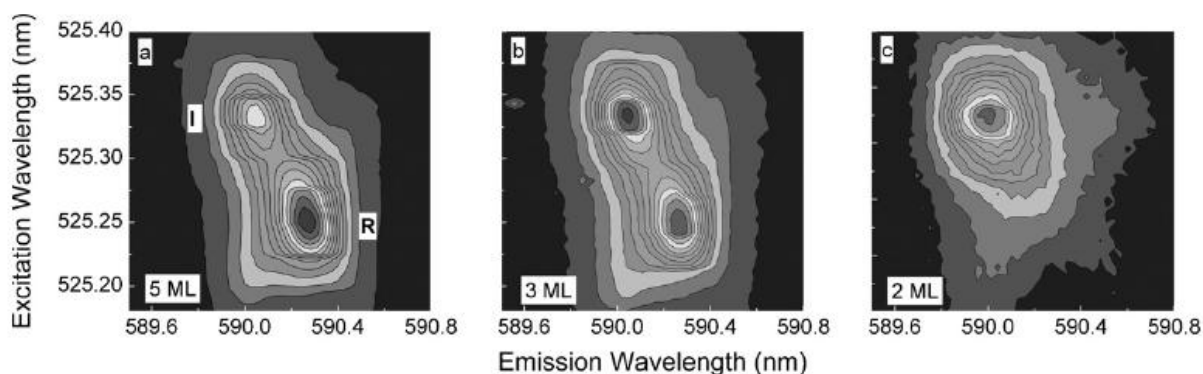


Рис. 5.16 Спектры CEEES распределения интенсивности фотолюминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего света для образцов с толщиной CaF_2 : (a) – 5, (b) – 3 и (c) – 2 монослоя

На Рис. 5.16 показаны спектры CEEES распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждающего света для образцов с толщиной CaF_2 5, 3 и 2 монослоя. Видно, что с уменьшением толщины слоя интенсивность второго рефлекса возрастает и становится даже большей первого. А для структуры с толщиной CaF_2 в 2 монослоя первый пик практически исчезает.

Учитывая то, что в СР с малым периодом почти все ионы Eu^{3+} находятся в приинтерфейсной зоне, следует связать появление второго пика ФЛ с этими ионами. Таким образом, можно разделить ионы Eu^{3+} в слое CaF_2 на 2 типа: R – центры, находящиеся в глубине слоя и I – центры, находящиеся вблизи интерфейса со слоем CdF_2 .

5.3.2 Структура R – и I – центров в сверхрешетках

В решетках типа флюорита катионы окружены 12-ю катионами такого же типа и 8-ю анионами фтора. В случае отсутствия возмущений центр Eu^{3+} находится в кубическом окружении и имеет O_h симметрию, что приводит к трехкратному вырождению ряда термов. Расположение уровней Eu^{3+} 4f оболочки в кубическом окружении и характерные оптические переходы

показаны на Рис. 5.17(a). При понижении симметрии имеет место снятие вырождения триплетных термов.

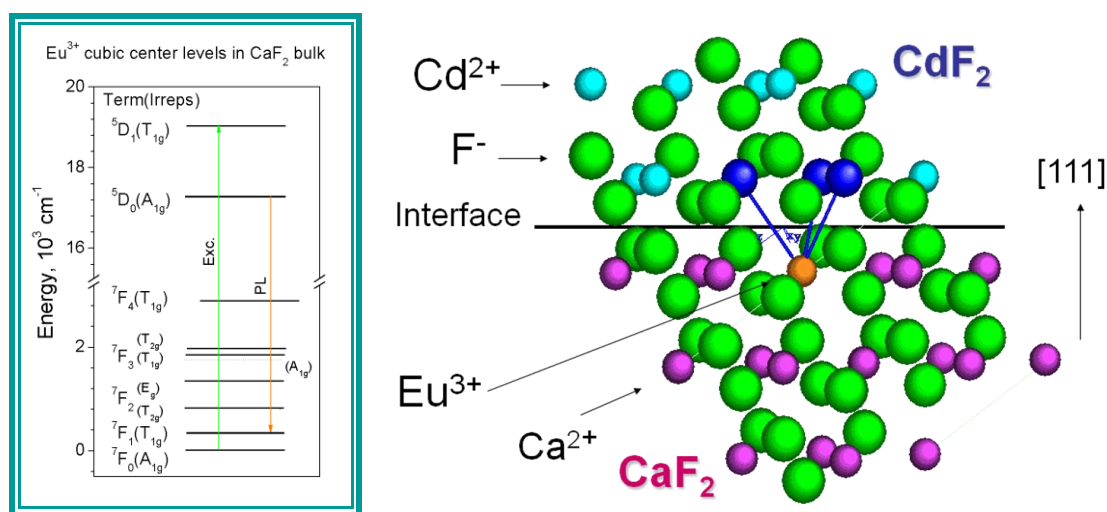


Рис. 5.17 (а – слева) – термы 4f оболочки иона Eu^{3+} в кубическом окружении в объемном кристалле и характерные переходы в оптическом диапазоне; (b – справа) – атомная структура I – центра Eu^{3+} для сверхрешетки

В сверхрешетках $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$ в виду того, что ростовая плоскость подложки Si имеет ориентацию (111) с симметрией поверхности C_3 , а чередующиеся слои CaF_2 и CdF_2 растут когерентно, R – центры Eu^{3+} оказываются в окружении с локальной симметрией C_{3h} . Однако, интерфейсные центры испытывают возмущение со стороны соседнего слоя CdF_2 , что понижает симметрию их окружения до C_{3v} с осью симметрии $[111]$. Атомная структура интерфейсного центра Eu^{3+} и его окружения показана на Рис. 5.17(b). Здесь видно, что из 12-ти близлежащих катионов, 3 представляют собой атомы другого типа, в данном случае это Cd^{2+} , ионный радиус которого меньше радиуса Ca^{2+} , что и приводит к возмущениям.

Поскольку локальная симметрия R – и I – центров ниже кубической, следует ожидать расщепление триплетных термов. Для оценки их расщепления 4f оболочки центра Eu^{3+} были проведены детальные наблюдения пиков ФЛ, соответствующих R – и I – центрам. Возвращаясь к Рис. 5.16, уже можно видеть, что область пиков имеет небольшое плечо, сдвинутое по возбуждению на 0.08нм в коротковолновую сторону относительно интерфейсного рефлекса.

Измерения ФЛ, проводимые в данной работе, также показали, что с ростом температуры образцов, пик, соответствующий I – центрам, уменьшается по интенсивности вплоть до нуля. Ввиду того, что с ростом температуры не происходит исчезновения механических напряжений в слоях $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, то данное наблюдение позволяет предположить существование другой причины появления пика I – центров. Для выяснения природы I – центра был проведен эксперимент по воздействию ультрафиолетовой подсветки с $\lambda=337$ нм на область образца, откуда наблюдалась ФЛ. Оказалось, что при воздействии УФ подсветки интенсивность ФЛ I – центра существенно ослабевала при одновременном возрастании ФЛ R – центра (Рис. 5.18(a)).

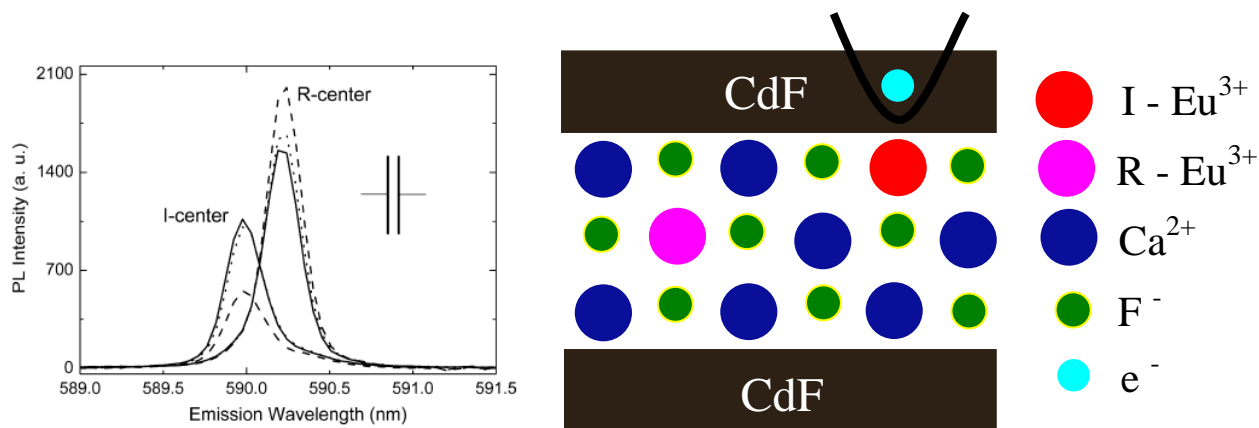


Рис. 5.18 (а – слева) – фотолюминесценция R – и I – центров для 5-ти монослойной CP до (сплошная линия), во время (штрихи) и после (точки) воздействия УФ подсветки. (b – справа) – схематическое изображение локализации электрона в слое CdF_2 , в области иона Eu^{3+} I – центра

Поскольку при возбуждении иона Eu^{2+} возникает электрон, локализующийся в зону проводимости CdF_2 , естественно предположить наличие кулоновского взаимодействия между электроном и ионом Eu^{3+} . Наиболее сильно это взаимодействие проявляется для интерфейсных ионов Eu^{3+} . Модель интерфейсного центра с локализованным электроном показана на Рис. 5.18(b). Результаты экспериментов по воздействию УФ и температуры свидетельствуют в пользу этой модели.

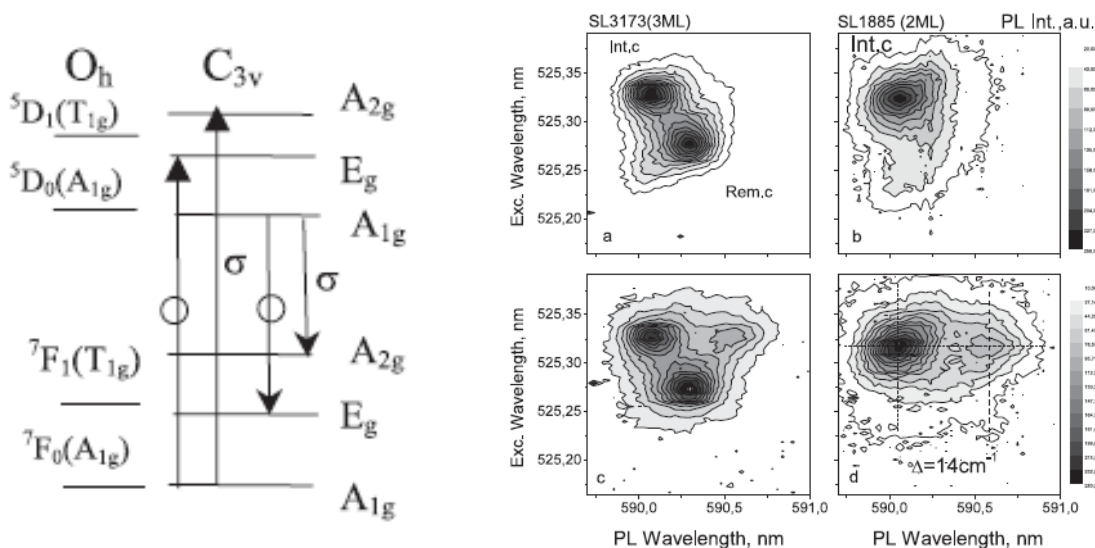


Рис. 5.19 Схема энергетических уровней основного состояния 7F_J и нижних возбужденных 5D_J для I – центра ($J=0,1$); (b) фотолюминесценция CEES для 3-х (слева) и 2-х (справа) монослойных сверхрешеток с возбуждением в σ - поляризации и излучением в π - поляризации (сверху) и с возбуждением в π - поляризации и излучением в σ - поляризации (снизу)

Величины расщепления термов 5D_1 и 7F_1 для R – и I – центров были измерены с использованием линейно-поляризованного света в π - и σ -поляризациях относительно оси симметрии [111]. Схема уровней для I – центра схематически представлено на Рис. 5.19(a). Поляризационные измерения R – центра представлены на Рис. 5.19. Видно, что расщепление триплетных уровней 5D_1 и 7F_1 для R – и I – центров оказывается противоположным.

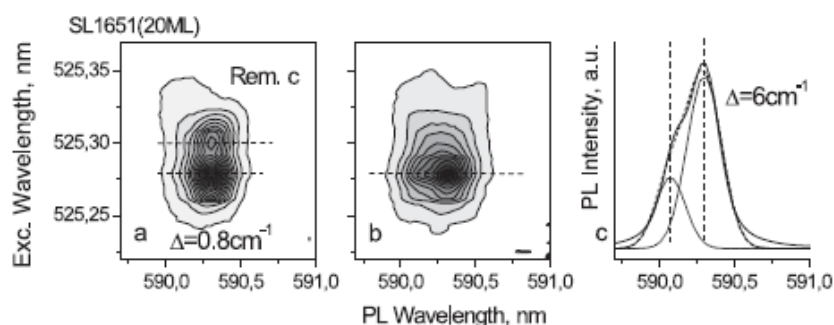


Рис. 5.20 Спектр CEES для R – центра в 20-ти монослойной сверхрешетке

Проводились компьютерные расчеты расщеплений 5D_1 и 7F_1 термов для R – и I – центров в рамках модернизированной теории кристаллического поля [105], которые показали хорошее согласие с результатами эксперимента для I – центра в случае локализации электрона на 3-х ближайших катионах Cd^{2+} в слое CdF_2 в области ближайших к интерфейсному Eu^{3+} и R – центра с учетом деформации слоя CdF_2 .

Основные результаты и выводы

- Детально исследованы эпитаксиальные слои NiF_2 на буфере CaF_2/Si . Оптимизированы их ростовые параметры, найдены условия, при которых NiF_2 растет с хорошим кристаллическим качеством. Определены кристаллические фазы в каждом случае, а также эпитаксиальные соотношения по отношению к буферу CaF_2 для всех вариантов кристаллических пленок на подложках, использованных в данной работе.
- Установлено, что для слоев NiF_2 на буфере $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ имеет место стабилизация метастабильной орторомбической фазы NiF_2 , не наблюдавшейся ранее в кристаллах NiF_2 при нормальных условиях. Определена точка по температуре, при которой рост пленки сопровождается ее разворотом относительно нормали к поверхности на 90° .
- Также с помощью различных методов изучены слои NiF_2 на буфере $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$. Показано, что в процессе роста на фасетированной поверхности CaF_2 образуется два основных типа доменов NiF_2 , каждый из которых имеет небольшой наклон оси $[100]_{\text{NiF}_2}$ по отношению к нормали фасетки CaF_2 . Имеет место явное доминирование, в виде увеличения площади покрытия структуры, одного домена над другим по мере увеличения толщины слоя NiF_2 , причем более сильный домен расположен на фасетке, обращенной в сторону источника осаждаемого вещества. Построена теоретическая модель для данного явления и вычислены параметры, влияющие на кинетические процессы на поверхности NiF_2 .
- В результате экспериментов по термическому отжигу структур $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ был обнаружен факт перекристаллизации пленки NiF_2 , вследствие чего образовывался монокристаллический слой NiF_2 , кристаллографические оси которого получались разворотом на 90° осей сильного домена вокруг нормали к его фасетке.

- Продемонстрировано влияние явлений кинетики на формирование поверхности эпитаксиальных слоев CdF_2 . Установлено, что размеры треугольных пирамидальных образований, на поверхности $\text{CdF}_2(111)$ имеют степенную зависимость с показателем $\frac{1}{4}$ от толщины выращенного слоя, а угол наклона пирамидальных образований прямо пропорционально зависит от скорости осаждения вещества на поверхность. Используя теорию Зигерта и Плишке, были проведены расчеты и вычислены коэффициенты для формулы зависимости размера образований от толщины выращенного слоя.
- Было установлено, что фасетирование поверхности CdF_2 является определяющим фактором в формировании границ раздела в сверхрешетках $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, что было подтверждено данными по малоугловому рассеянию.
- Изучена структура и свойства центров Eu^{3+} в гетероструктурах на основе сверхрешеток $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$. Показано, что в сверхрешетках, в отличие от объемного кристалла, ионы Eu^{3+} имеют, в основном, окружение с кубической симметрией. Это является следствием того, что в сверхрешетках Eu^{3+} образуются в результате ионизации Eu^{2+} с кубическим окружением и исчезновения электрона из ближайшего окружения. Для образцов с толщиной слоя менее 10 монослоев вблизи интерфейса сверхрешетки был обнаружен другой тип центра Eu^{3+} с тригональным окружением. Было показано, что существует возмущение и оно связано с наличием на интерфейсном слое в зоне проводимости CdF_2 электрона, появившегося там в результате ионизации Eu^{2+} . Возникающая пониженная симметрия центра также объясняется расщеплением на 2.5 см^{-1} терма 5D_1 4f оболочки для этого центра. Проведенные теоретические расчеты, подтверждают данное явление.

В заключении автор выражает благодарности:

Своему научному руководителю, **Н.С.Соколову** за внимательное отношение к проводимым в данной работе исследованиям, за конструктивные беседы в отношении осмысления результатов, а также за переданные автору опыт и знания, как в непосредственной научной деятельности, так и общежизненном плане.

Старшему коллеге, **А.Г.Банщикову** за помощь в проведении экспериментов, за ценные советы во всех аспектах жизни, а также за неизменную моральную поддержку и отзывчивость.

Старшему коллеге, **С.В.Гастеву** за проводимые оптические измерения и обсуждения результатов.

Товарищу и коллеге, **С.М.Сутурину** за серьезную поддержку в программном обеспечении, за проводимые рентгенодифракционные измерения, за продуктивные обсуждения по материалам работы, а также за интересные беседы в общенаучном плане.

Старшему коллеге из дружественной группы, **В.П.Улину** за полезные советы в области кристаллохимии и замечания по результатам работы.

Младшим коллегам из научной группы автора, **Д.А.Баранову**, **К.В.Кошмаку**, **В.В.Федорову** и **А.М.Коровину** за помощь в научной деятельности, отзывчивость и интерес к данной работе.

Другим коллегам по лаборатории и институту, которые всегда дадут полезный совет и окажут необходимую помощь.

Список работ, вошедших в диссертацию

Тезисы конференций:

1. A.V.Krupin, S.M.Suturin and N.S.Sokolov. **Surface faceting on MBE-grown CdF₂ (111) layers**, Abstracts 2nd Intern. Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2003), Singapore, Dec. 7-12, 2003, p.649
2. S.V.Gastev, A.V.Krupin, N.S.Sokolov, K.R.Hoffman, R.J. Reeves, S.J.Choi. **Laser spectroscopy of Eu³⁺ ions in CdF₂-CaF₂:Eu superlattices**, Workshop LNanophotonics, N.Novgorod, 2-6 May 2004, p.349-352
3. R.J.Reeves, K.R.Hoffman, S.J.Choi, S.V.Gastev, A.V.Krupin, N.S.Sokolov. **Luminescence of Eu³⁺ centers in CdF₂-CaF₂:Eu superlattices studied by laser spectroscopy**, Proceedings of 12th Int. Symp. Nanostructures:physics and technology. St. Petersburg, Russia, 2004, p.276-277
4. S.V.Gastev, R.J.Reeves, S.J.Choi, K.R.Hoffman, A.K.Krupin, N.S.Sokolov, **Cubic and novel interface Eu³⁺ centers in CdF₂-CaF₂:Eu epitaxial superlattices on Si(111)**, Abstracts of the 15-th International Conference on defects in insulating materials ICIDIM-2004, July 11-16, 2004, Riga, Latvia, p.66
5. S.V.Gastev, R.J.Reeves, S.J. Choi, K.R. Hoffman, A.K.Krupin, N.S.Sokolov, **Luminescence of Eu³⁺ centers in CaF₂:Eu - CdF₂ epitaxial superlattices on Si(111)**, Abstracts of XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Ekaterinburg v Zarechnyi, Russia, September 22-25, 2004, p.82
6. R.J.Reeves, S.V.Gastev, S.J.Choi, K.R.Hoffman, A.V.Krupin, N.S.Sokolov, **Luminescence of rare earth ions in epitaxial fluoride superlattices**, Abstracts of AMN-2 International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Queenstown, New Zealand, 6-11 February, 2005, p.25
7. R.J.Reeves, S.V.Gastev, S.Choi, K.R.Hoffman, A.V.Krupin, and N.S.Sokolov, **Luminescenc of Eu ions in epitaxial fluoride superlattices**, Abstracts of 15th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'05), Shanghai, China, August 1 -5, 2005, oral, FRA1
8. С.В.Гастев, А.В.Крупин, Р.Н.Кютт, Й.Охтаки, Р.Дж.Ривс, Н.С.Соколов, Дж.К.Чой, **Структурные исследования сверхрешеток CaF₂ - CdF₂ на кремнии**, Тезисы доклада на V Национальной Конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования Наноматериалов и Наносистем, 14-19 ноября, 2005, Москва, с.195
9. Н.С.Соколов, С.В.Гастев, А.В.Крупин, А.Г.Банщиков, А.К.Кавеев, Б.Б.Кричевцов и др., **Изучение процессов роста и свойств магнито-упорядоченных эпитаксиальных гетероструктур на полупроводниках**, Программа фундаментальных исследований Президиума РАН " Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред", сборник результатов, 2005, с.22

10. R.J.Reeves, S.V.Gastev, J.K.Choi, K.R.Hoffman, A.V.Krupin, and N.S.Sokolov, **Luminescence of Eu ions in epitaxial fluoride superlattices**, 7th Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy, Rotorua, New Zealand, 5-9 December 2005, TuA2
11. R.J.Reeves, J.K.Choi, S.V.Gastev, A.V.Krupin, N.S.Sokolov, "Laser spectroscopy of **Eu centers in CaF₂:Eu-CdF₂ superlattices**", Proc. ICFE6 6-th International Conference on f-elements, Wroclaw, Poland, September 4 -9, 2006, p. BO 22
12. С.В.Гастев, А.В.Крупин, Р.Дж.Ривс, Н.С.Соколов, Дж.К.Чой, «**Спонтанное туннелирование электронов через интерфейсы в эпитаксиальных сверхрешетках на кремнии**», XIII Всероссийская конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 2007, Тезисы докладов с.64
13. S.V.Gastev, A.V. Abrosimov, V.A.Chernyshev, J.K.Choi, A.V.Krupin, A.E.Nikiforov, R.J.Reeves, S.M.Suturin, N.S.Sokolov, **Eu³⁺ center in epitaxial CaF₂:Eu layers and CaF₂:Eu-CdF₂ superlattices on silicon**, XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals. Irkutsk 2007, Book of Abstracts p.40
14. V.A.Chernyshev, A.V.Abrosimov, S.V.Gastev, A.V.Krupin, A.E.Nikiforov, R.J.Reeves, J.K.Choi, S.M.Suturin, N. S.Sokolov, "**Exchange charge model calculations of interface Eu³⁺ center in CaF₂:Eu-CdF₂ superlattices on Si**". XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals. Irkutsk 2007, Book of Abstracts p.24
15. M.V.Baidakova, S.G.Konnikov, R.N.Kyutt, A.V.Krupin, and N.S.Sokolov, **X-ray diffraction characterization of MBE-grown CaF₂-CdF₂ superlattices on Si(111)**, 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, 9 - 13 September 2007, Book of Abstracts, p.92
16. М.В.Байдакова, Г.А.Вальковский, А.В.Крупин, Р.Н.Кютт, Н.С.Соколов, М.А.Яговкина, **Короткопериодные сверхрешетки CaF₂-CdF₂/Si(111)**, выращенные молекулярно- пучковой эпитаксией, VIая Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ – 2007), Москва 12-17 ноября, тезисы докладов, с.238
17. Chernyshev Vladimir , Nikiforov Anatoliy , Gastev Sergey, Krupin Andrey, Choi Scott, Reeves R, Suturin Sergey, Sokolov Nicholas, **Calculation of Eu³⁺ optical spectra in CdF₂ - CaF₂:Eu superlattices on silicon**, ICL'08, Lyon, France, 7 – 11 July 2008, Book of Abstracts, p.311
18. М.В. Байдакова, Г.А. Вальковский, А.В. Крупин, Р.Н. Кютт, Н.С. Соколов, С.М.Сутурин, М.А. Яговкина, **Изучение короткопериодных сверхрешеток CaF₂-CdF₂/Si(111), выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией, методами рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния**, Четвертый международный научный семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)» Великий Новгород, 6–11 сентября 2008 г., сборник тезисов, стр. 64
19. M.V. Baidakova, G.A. Valkovsky, S.G. Konnikov, R.N.Kyutt, A.V.Krupin, N.S.Sokolov, S.M. Suturin, M.A. Yagovkina, **X-ray diffraction and reflectivity study of MBE-grown CaF₂-CdF₂ superlattices on Si(111)**, Abstracts of 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP), 15-19 September 2008, Linz (Austria), p.100

20. Соколов Н.С., Банщиков А.Г., Крупин А.В., Сутурин С.М., Улин В.П., Яговкина М.А., “**Процессы роста и структура эпитаксиальных слоев фторида никеля на $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$** ”, Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования Наносистем и Материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2009), 16-21 ноября **2009**, Москва, с. 241
21. K.V. Koshmak, A.G. Banshchikov, A.V. Krupin, N.S. Sokolov, S.M. Suturein, V.P. Ulin, M.A. Yagovkina, **Molecular beam epitaxy growth and structural studies of NiF_2 layers on (111) and (110) fluorite surfaces**, III International Forum Rusnanotech - 2010.
22. A.V. Krupin, A.G. Banshchikov, I.V. Golosovsky, K.V. Koshmak, M.A. Yagovkina, M. Tabuchi, T. Kawase, and N.S. Sokolov, **Epitaxial stabilization of nickel fluoride orthorhombic phase in $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2$ heterostructures**, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 2011), October 3-7, 2011, St.Petersburg, Russia

Статьи:

1. O.V.Anisimov, A.G.Banshchikov, A.V.Krupin, M.M.Moisseeva, N.S.Sokolov, V.P. Ulin, N.L. Yakovlev. **Manganese Fluoride Epitaxial Growth on Si(111)**, Thin Solid Films, 367 (2000) 199
2. V.A.Chernyshev, A.V.Abrosimov, S.V.Gastev, A.V.Krupin, A.E.Nikiforov, R.J.Reeves, S.M.Suturein, N. S.Sokolov, **Energy structure of Eu^{3+} centres in $\text{CdF}_2\text{-CaF}_2$: Eu superlattices on silicon**, J Physics: Cond. Matter, 19 (2007) 395023.
3. R.J.Reeves, J.K.Choi, S.V.Gastev, A.V.Krupin, K.R.Hoffman, N.S.Sokolov, **Laser Spectroscopy of Eu^{3+} Centers in $\text{CaF}_2\text{:Eu-CdF}_2$ Superlattices**, J. Alloys and Compounds, 451 (2008) 84.
4. А.Г. Банщиков, К.В. Кошмак, А.В. Крупин, Н.С. Соколов. **Стабилизация орторомбической фазы NiF_2 в эпитаксиальных гетероструктурах на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$** . Письма в ЖТФ, 38 (2012) 61
5. Г.А. Вальковский, М.В. Дурнев, М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.В. Крупин, А.В. Мороз, Н.С. Соколов, А.Н. Трофимов, М.А. Яговкина. **Исследование структуры и люминесцентных свойств сверхрешеток $\text{CdF}_2\text{-CaF}_2\text{:Eu}$ на $\text{Si}(111)$** , ФТТ 55 (2013) 1396

Список цитируемой литературы

- ¹ R.F.C.Farrow, P.W.Sullivan, G.M.Williams, G.R.Jones and D.C.Cameron., *J.Vac.Sci.Technol.* 19(3) (1981) 415
- ² L.J.Schowalter, R.W.Fathauer, *J.Vac.Sci.Technol.* A4(3), (1986) 1026
- ³ J.M.Phillips, J.M.Gibson, *Mat.Res.Soc. Symp.Proc.* 25, (1984) 381
- ⁴ A.Munoz-Yague, C.Fontain, *Surf.Sci.* 168(1-3) (1986) 626
- ⁵ L.J.Schowalter, R.W.Fathauer, *CRC Crit.Rev. in Solid State and Mater.Sci.(USA)* 15(4) (1989) 367
- ⁶ А.А.Величко, С.К.Ноак, Структура и свойства эпитаксиальных пленок фторидов, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. - М.-ЦНИИ “Электроника”, (1988) (Обзоры по электронной технике. Серия 3. Вып. 7)
- ⁷ M.Sugiyama, M.Oshima, *Microelectronics Journal* 27 (1996)361
- ⁸ Б.В.Синицин, Т.В.Уварова, Фториды щелочноземельных элементов (Обзор литературы. - М.), ГИРЕДМЕТ, 51 (1973)
- ⁹ N.S.Sokolov, S.V.Gastev, N.L.Yakovlev, A.Izumi, S.Furukawa, *Appl.Phys.Lett.* 64(22) (1994) 2964
- ¹⁰ S.V.Gastev, J.C.Alvarez, V.V.Vitvinsky, N.S.Sokolov, A.Yu.Khilko, *SPIE* 2706, 67 (1995)
- ¹¹ R.P.Khosla, *Phys.Rev.* 183, 3, (1969) 695
- ¹² T.Langer, B.Krukowska-Fulde, J.M.Langer, *Appl.Phys.Lett* 34(3) (1979) 216
- ¹³ J.M.Langer, T.Langer, B.Krukowska-Fulde, *Appl.Phys.* 12 (1979)
- ¹⁴ Erickson R.A., *Phys. Rev.*, 90 (1953) 779
- ¹⁵ E.Catalano, J.W.Stout, *J.Chem.Phys.* 23 (1955) 1284
- ¹⁶ L.M.Mattarrese, J.W.Stout, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1792
- ¹⁷ Р.А.Алиханов, *ЖЭТФ*, 37 (1959) 1145
- ¹⁸ R.G.Shulman, *Phys.Rev.* 121 (1961) 125
- ¹⁹ Т.Moriya, *Phys. Rev.* 117 (1960) 635
- ²⁰ R.J.Joenk, R.M.Bozorth, *Proc. Int. Mag. Conf., Nottingham*, 493 (1964)
- ²¹ К.Наефнер, Н.Дачс, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2910
- ²² К. Наефнер and J.W. Stout, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 449
- ²³ С. Кабалкина, Л. Верещагин, Л. Литягина, *ФТТ*, 11 (1969) 1040
- ²⁴ Farrow R.F.C., Sullivan P.W., Williams G.M., Jones G.R., Cameron D.C. - *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981) 415
- ²⁵ Phillips J.M., et al. *Thin Solid Films*, 107 (1983) 217
- ²⁶ Т. Asano, Н. Ishiwara, N. Kaifu, *J. Appl. Phys.*, 22 (1983) 1474
- ²⁷ Schowalter L.J., Fathauer R., Goehner R.P., Turner L.B., DeBlois R.W., Hashimoto S., Peng J.L., Gibson J.M., Krusius J.P., *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 302
- ²⁸ Sullivan P.W., Cox T.I. Farrow R.F.C., Jones G.R., Gasson D.B., Smith.S.S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (1982) 731
- ²⁹ L.Pfeiffer, J.M.Phillips, T.P.Smith III, W.M.Augustyniak, K.W.West, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985) 947
- ³⁰ Т.Асано, Н.Ишивара, С.Фурुकawa, *J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 1193
- ³¹ R.W.Fathauer, L.J.Schowalter, *Appl. Phys.Lett.*, 45 (1984) 519
- ³² Т.Асано and Н.Ишивара, *Appl. Phys.Lett.*, 42 (1983) 517
- ³³ Н.У.Лиу and С.С.Чо, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 221 (1991) 111
- ³⁴ С.С.Чо, Н.У.Лиу, В.Е.Гнаде, Т.С.Ким and У.Нисиока, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (1992) 769
- ³⁵ Н.Мизуками, К.Тсутсуи and С.Фурукawa, *J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 3349
- ³⁶ S.Ohmi, K.Tsutsui and S.Furukawa, *J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 1121

-
- ³⁷ S.Hashimoto, J.-L. Peng and W.M.Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 1071
- ³⁸ G.C.L.Wong, D.Loretto, Eli Rotenberg, M.A.Olmstead and C.A.Lucas, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 5716
- ³⁹ N.S. Sokolov, S.M.Suturin, V.P.Ulin, L.Pasquali, G.Selvaggi, S.Nannarone, *Appl. Surf. Sci.* 234 (2004) 480
- ⁴⁰ L. Pasquali, S.M. Suturin, V.P.Ulin, N.S.Sokolov, G.Selvaggi, A.Giglia, N.Mahne, M. Pedio, S.Nannarone, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 045448
- ⁴¹ A.Izumi, K.Kawabata, K.Tsutsui, N.S.Sokolov, S.V.Novikov, A.Yu.Khilko. - *Appl.Surf.Sci.*, 104/105 (1996) 417
- ⁴² T.Kojima, N.J.Kawai, T.Nakagawa, K.Ohta, T.Sakamoto, M.Kawashima, *Appl.Phys.Lett.*, 47(3) (1985) 286
- ⁴³ N.S.Sokolov, N.N.Faleev, S.V.Gastev, A.Izumi, K.Tsutsui, N.L.Yakovlev. - *J.Vac.Sci.Techn. A*, 13(6) (1995) 2703
- ⁴⁴ A.Yu.Khilko, R.N.Kyutt, G.N.Mosina, N.S.Sokolov, Yu.V.Shusterman, L.J.Showalter. *Thin Films - Structure and Morphology. Symposium*, 5 (1997) 457, Material Research Society, Pittsburgh, PA, USA
- ⁴⁵ J. Noguees, I. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203
- ⁴⁶ V. Jaccarino, A. King, D. Lederman, M. Lui, C. Ramos, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 221, 3 (1991)
- ⁴⁷ M. Lui, J. Drucker, A. King, J. Kotthaus, P. Hansma, V. Jaccarino, *Phys. Rev. B*, 33 (11) (1986) 7720
- ⁴⁸ A.K.Kaveev, O.V.Anisimov, A.G.Banshchikov, N.F.Kartenko, V.P.Ulin, N.S.Sokolov, *J.Appl.Phys.*, 98 (2005) 013519
- ⁴⁹ J.K.Lawson, S.A.Payne, *J.Opt.Soc.Am.* B8(7) (1991) 1404
- ⁵⁰ J.F.Owen, P.B.Dorain, T.Kobayasi, *J.Appl.Phys.* 52 (3) (1981) 1216
- ⁵¹ N.S.Sokolov, E.Vigil, S.V.Gastev, S.V.Novikov, N.L.Yakovlev, *ФТТ* 31(2) (1989) 75
- ⁵² N.S.Sokolov, N.L.Yakovlev, J.Almejda, *Solid State Commun.* 76, (1990) 883
- ⁵³ N.S.Sokolov, S.V.Novikov, N.L.Yakovlev, *Proc. of Insulating Films on Semiconductors conf.* 203 (1991)
- ⁵⁴ P.P.Feofilov, *Opt.Spectrosc.(USSR)* 12 (1965) 4262
- ⁵⁵ B.Welber, *J.Chem.Phys.* 42(12) (1965) 4262
- ⁵⁶ W.Mou, D.S.McClure, *Phys.Rev.* B47(17) (1993) 11031
- ⁵⁷ R.L.Fuller, D.S.McClure, *Phys.Rev.* B43(1) (1991) 27
- ⁵⁸ S.A.Payne, L.L.Chase, *J.Opt.Soc.Am.B.* 9, (1986) 1181
- ⁵⁹ S.V.Gastev, J.C.Alvarez, V.V.Vitvinsky, N.S.Sokolov, A.Yu.Khilko, *SPIE* 2706, 67, (1995)
- ⁶⁰ V.V.Afanas'ev, S.V.Novikov, N.S.Sokolov, N.L.Yakovlev, *Microel.Engineer.* 15 (1991) 139
- ⁶¹ N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, R.N. Kyutt, S.M. Suturin, M.V.Zamoryanskaya, *J. Crys. Growth* 201/202 (1999) 1053
- ⁶² N.S.Sokolov, S.V.Gastev, A.Yu.Khilko, S.M.Suturin, I.N.Yassievich, J.M.Langer, A.Kozanecki, *Phys. Rev. B*, 59, 4, (1999)
- ⁶³ S.M.Suturin, S.A.Basun, S.V.Gastev, J.M.Langer, R.S.Meltzer, N.S.Sokolov, *App. Surf. Sci.* 162/163 (2000) 474
- ⁶⁴ Б.П.Захарченя, И.Б.Русанов, *ФТТ*, 8 (1966) 41
- ⁶⁵ R.J. Hamers, J.R. Wietfeld, J.C. Wright. *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 683
- ⁶⁶ K.M. Cirillo-Penn, J.C. Wright. *Phys. Rev. B* 49, 15, 10799 (1990)
- ⁶⁷ J.P. Jouart, M. Bouffard, G. Klein, G. Mary. *J. Lumin.* 50 (1991) 273
- ⁶⁸ C.B.Гастев, J.K.Choi, R.J.Reeves, *ФТТ*, 51 (2009) 43

- ⁶⁹ V.A. Chernyshev, A.V. Abrosimov, S.V. Gastev, A.V. Krupin, A.E. Nikiforov, J.K. Choi, R.J. Reeves, S.M. Suturin, N.S. Sokolov. *J. Phys.: Cond. Matter.* 19 (2007) 395023
- ⁷⁰ H.N.Pandey, *Phys. Status Solidi*, 11 (1965) 743
- ⁷¹ M.E.Striefler, G.R.Barsch, *Phys. Status Solidi B*, 64 (1974) 613
- ⁷² Л. Литягина, С. Кабалкина, Л. Верещагин, *ЖЭТФ*, 62 (2) (1972) 669
- ⁷³ С. Кабалкина, Л. Верещагин, Л. Литягина, *ФТТ*, 11 (1969) 1040
- ⁷⁴ П. Федоров, М. Саттарова, Л. Ольховая, А. Матков, Б. Соболев, Д. Икрами, *Высокоч. в-ва*, 3 (1991) 191
- ⁷⁵ L. Azzaria and F. Dachele, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 889
- ⁷⁶ K. Seifert, *Fortschr. Miner.*, 45 (1968) 214
- ⁷⁷ R. McQueen, J. Jamison, S. Marsh, *Science*, 155 (1967) 1401
- ⁷⁸ S.-Y. Chen, P. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 89(9) (2002) 096106-1
- ⁷⁹ F. Dachele, R. Roy, *Nature*, 186, 34 (1960).
- ⁸⁰ M. Buerger. *Crystallographic aspects of phase transformations. Phase transformations in solids*, New York, (1951) 183
- ⁸¹ A.E.Austin, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 1285
- ⁸² A.Y.Wu, *Phys. Lett. A.*, 60 (1977) 260
- ⁸³ J.C.Jamison, A.Y.Wu, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 4573
- ⁸⁴ J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson, *J.Appl.Phys.* A34(2) (1984) 179
- ⁸⁵ T.Sakamoto, N.J.Kawai, T.Nakagawa, K.Ohta, T.Kojima, *Appl.Phys.Lett.* 47(6) (1985) 617
- ⁸⁶ T.Yao, H.Taneda et al, *Jpn.J.Appl.Phys.* 25(12), L952 (1986)
- ⁸⁷ P.Chen, J.Y.Kim, A.Madhukar, N.M.Cho, *J.Vac.Sci.Technol.* B4(4) (1986) 890
- ⁸⁸ P.J.Dobson, J.H.Neave, B.A.Joyce, J.Zhang, *J.Cryst.Growth* 81(1) (1987) 13
- ⁸⁹ W.Kern, *J.Electrochem.Soc.* 137 (1990) 1887
- ⁹⁰ A.Ishizaka, Y.Shiraki, *J.Electrochem.Soc.* 133(4) (1986) 666
- ⁹¹ G.W.Trucks, K.Raghavachari, G.S.Higashi, Y.J.Chabal, *Phys.Rev.Lett* 65 (1990) 504
- ⁹² S.S.Iyer, M.Arienza, E.Fresart, *Appl.Phys.Lett.* 57 (1990) 893
- ⁹³ А.Г.Баншиков, К.В.Кошмак, А.В.Крупин, Н.С.Соколов, *ПЖТФ*, 38, (2012) 61
- ⁹⁴ N.S. Sokolov, S.M. Suturin, *Thin Solid Films*, 367 (2000) 112
- ⁹⁵ Schwoebel, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 614
- ⁹⁶ G. Ehrlich, F. G Hudda, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1039
- ⁹⁷ K. Bromann et al. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 677
- ⁹⁸ К. Куно et al. *Surf. Sci.* 383, L766 (1997)
- ⁹⁹ M. Siegert, M. Plischke, *Phys.Rev.E*, 53 (1996) 307
- ¹⁰⁰ Г.А. Вальковский, М.В. Дурнев, М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.В. Крупин, А.В. Мороз, Н.С. Соколов, А.Н. Трофимов, М.А. Яговкина, *ФТТ* 55 (2013) 1396
- ¹⁰¹ R.J. Reeves, J.K. Choi, S.V. Gastev, A.V. Krupin, K.R. Hoffmann, N.S. Sokolov, *J.Alloy Comp.* 451 (2008) 84
- ¹⁰² R.J. Hamers, J.R. Wietfeldt, J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 683
- ¹⁰³ J.P.R. Wells, R.J. Reeves, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 035102
- ¹⁰⁴ S.P. Jamison, R.J. Reeves, *J. Lumin.* 66–67 (1995) 169.
- ¹⁰⁵ V.A.Chernyshev, A.V.Abrosimov, S.V.Gastev, A.V.Krupin, A.E.Nikiforov, J.K.Choi, R.J.Reeves, S.M.Suturin, N.S.Sokolov, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, (2007) 395023 (9pp)