

13,12

## Исследование структуры и люминесцентных свойств сверхрешеток $\text{CdF}_2\text{—CaF}_2:\text{Eu}$ на $\text{Si}(111)$

© 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

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

E-mail: xray@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2012 г.)

Проведено комплексное исследование сверхрешеток  $\text{CdF}_2\text{—CaF}_2:\text{Eu}$  с различной толщиной бислоя (2–17.5 nm), полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на  $\text{Si}(111)$ . Анализ данных рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии позволил оценить структурное совершенство слоев и интерфейсов сверхрешеток. Установлена возможность получения псевдоморфных короткопериодных сверхрешеток с периодом около 2 nm. При этом показано, что такие сверхрешетки характеризуются большей среднеквадратичной амплитудой шероховатости интерфейсов сравнительно со сверхрешетками с большим периодом. Рассмотрены особенности спектров катодолюминесценции в зависимости от периода сверхрешеток. Показано, что с уменьшением периода интенсивность собственной люминесценции фторидов увеличивается по отношению к интенсивности люминесценции, связанной с излучением примесных ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . При этом появляется несколько полос излучения  $\text{Eu}^{3+}$ . Продемонстрированы возможности рентгеноспектрального микроанализа для определения соотношения толщин отдельных слоев в короткопериодных сверхрешетках.

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт № 16.552.11.7002, соглашение № 8368 от 24 августа 2012.

### 1. Введение

Фториды кадмия ( $\text{CdF}_2$ ) и кальция ( $\text{CaF}_2$ ) являются широкозонными материалами с ширинами запрещенной зоны 8.0 eV и 12.1 eV соответственно и имеют одинаковую кубическую гранецентрированную структуру флюорита, которая близка к структуре Si [1]. Противоположные знаки несоответствия параметров решеток по отношению к постоянной решетки кремния Si (–0.8% для  $\text{CdF}_2$  и 0.6% для  $\text{CaF}_2$ ) дают возможность получения псевдоморфных сверхрешеток (СР) на Si подложках, так как напряжения, возникающие из-за этого несоответствия, в значительной мере компенсируются [2,3]. При этом наиболее подходящей ориентацией подложки для эпитаксиального роста слоев является ориентация (111) вследствие минимальной свободной энергии плоскости (111) в структуре флюорита. Высокая энергия связи молекул этих фторидов в газовой фазе обуславливает молекулярный характер их сублимации и позволяет, таким образом, существенно упростить технологические аспекты роста [4,5].

Оба фторида могут выступать в роли матрицы для внедрения редкоземельных активаторов. При этом наблюдается эффективная люминесценция, в которой проявляются необычные нестационарные эффекты, представляющие интерес для создания систем оптической записи информации [6,7].

Ранее методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в деталях была изучена структура псевдоморфных СР  $\text{CdF}_2\text{—CaF}_2$  с периодом более 7 nm,

выращенных на  $\text{Si}(111)$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), и было показано, что они обладают высоким структурным совершенством. При этом в СР с периодами более 15 nm отмечено присутствие дефектов, характерных для начальной стадии релаксации на гетерогранице с подложкой [2,3].

Целью данной работы является определение структурных параметров и исследование люминесцентных свойств короткопериодных сверхрешеток (с периодом 2–3 nm) в сравнении со сверхрешетками с большим периодом (15 и 17.5 nm).

### 2. Образцы и методика измерений

Исследованные образцы представляют собой многослойные структуры, основной частью которых являются СР  $\text{CdF}_2\text{—CaF}_2$ , имеющие различный период  $T$ . Образцы были выращены методом МЛЭ по технологии, описанной в [8]. В качестве подложек использовались пластины  $\text{Si}(111)$ , подвергнутые химической обработке с последующей высокотемпературной очисткой в вакууме. Для улучшения кристаллического качества структур перед выращиванием СР на поверхность кремния наносился буферный слой фторида кальция. На буфер при температуре 100°C осаждалась последовательность слоев  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , составляющих СР. В слои  $\text{CaF}_2$  добавлялась легирующая примесь европия. Параметры СР, заданные в технологическом процессе, приведены в табл. 1. Исследованные СР можно разделить на СР с большим периодом (3126), средним периодом (1879) и

**Таблица 1.** Параметры СР, заданные в технологическом процессе

Номер образца	Количество периодов	$t_{CdF_2}/t_{CaF_2}$ , 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 ( $1 \text{ ml} \approx 0.315 \text{ nm}$ ),  $T$  — период СР.

короткопериодные (1884, 1979, 1980). Сверху все СР, кроме 3126, зарастивались покрывающим слоем  $CaF_2$  толщиной  $\sim 4.7 \text{ nm}$ .

Определение структурных параметров образцов производилось с помощью высокоразрешающего рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker AXS, Германия). Источником рентгеновского излучения является трубка с вращающимся анодом мощностью 6 кВт. Параллельный пучок формируется зеркалом Гёбеля. После зеркала луч проходит через автоматический поглотитель и попадает в монохроматор Бартеля, который состоит из двух германиевых щелевых кристаллов-монохроматоров, установленных в схеме  $(+n; -n)$ . На каждом кристалле происходит двукратное симметричное отражение от плоскостей  $Ge(220)$ . Угловая расходимость отраженного луча в плоскости дифракции составляет  $0.003^\circ$ . Были получены кривые рентгеновской дифрактометрии (111) и (222) отражений в симметричной и (224) в асимметричной геометрии, а также кривые рентгеновской рефлектометрии.

Исследование люминесцентных свойств образцов и определение соотношений толщин в периоде сверхрешеток проводилось методами локальной катодолюминесценции (КЛ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе КАМЕБАКС, снабженном рентгеновскими и оптическими спектрометрами [9].

Эксперимент по КЛ проводился при облучении образца широким электронным пучком диаметром  $10-20 \mu\text{m}$  (для увеличения интенсивности излучения образца и снижения степени деградации под действием первичного электронного пучка) при энергии электронов  $10 \text{ keV}$  и токе пучка  $50 \text{ nA}$ . При таком возбуждении (энергия электронного пучка на несколько порядков превышает ширину запрещенной зоны  $CaF_2$  и  $CdF_2$ ) появляется „собственная“ люминесценция. Были получены спектры излучения образцов в диапазоне длин волн  $200-750 \text{ nm}$  в нескольких областях для каждого образца.

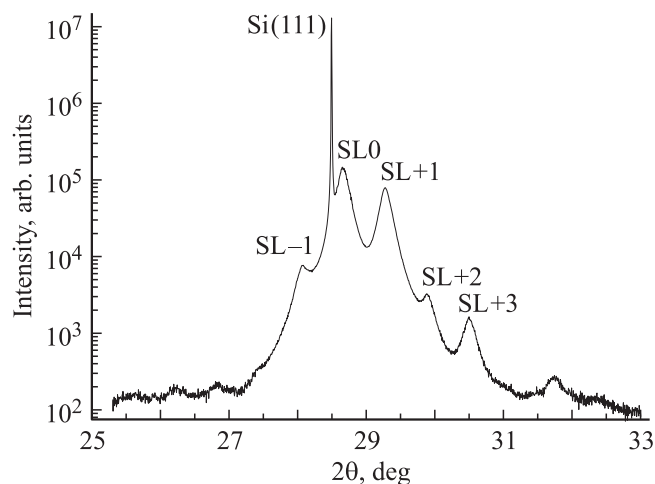
Методом РСМА измерялись относительные атомные концентрации элементов  $Ca$  и  $Cd$  по относительной интенсивности характеристического рентгеновского излучения. Для измерений были использованы следующие характеристические линии излучения:  $K_{\alpha 1} Ca$ ,  $L_{\alpha 1} Cd$ ,

$K_{\alpha 1} Si$ . Измерения проводились при энергии электронного пучка  $6 \text{ keV}$ . С одной стороны, эта энергия достаточна для возбуждения упомянутых характеристических линий, с другой стороны, при такой энергии электронов область генерации рентгеновского излучения сравнима с общей толщиной сверхрешеток ( $< 100-200 \text{ nm}$ ).

### 3. Результаты рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии

Для определения структурных параметров СР, таких как период, толщина всей структуры, соотношение толщин слоев, среднее рассогласование параметров решеток вдоль оси роста (в направлении перпендикулярном базовой плоскости (111)) использовался метод рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 1 представлена типичная дифракционная кривая (111) отражения для СР со средним периодом (образец 1879). На кривой наблюдается узкий интенсивный пик подложки  $Si$ , а также несколько пиков-сателлитов (SL), возникающих благодаря хорошей периодичности СР. Пик  $SL_0$ , так называемый нулевой сателлит или пик среднего состава, отвечает средней деформации СР вдоль оси роста. Видно, что сателлиты со стороны больших углов относительно пика подложки намного интенсивнее. Это объясняется сильным различием структурных факторов (111) отражения для слоев  $CdF_2$  и  $CaF_2$ . Подобная особенность более выражена для (222) отражения (не представленного в настоящей работе), характеризующегося еще большим различием структурных факторов. Также на дифракционной кривой, приведенной на рис. 1, наблюдается перераспределение интенсивности сателлитов, сателлиты  $SL_{+2}$  и  $SL_{+3}$  имеют практически одинаковую интенсивность. Причиной такого перераспределения является значительное различие структурных факторов при определенном соотношении толщин слоев [10]. Интересно отметить за-



**Рис. 1.** Дифракционная кривая (111)-отражения, образец 1879. Сверхструктурные сателлиты обозначены как SL.

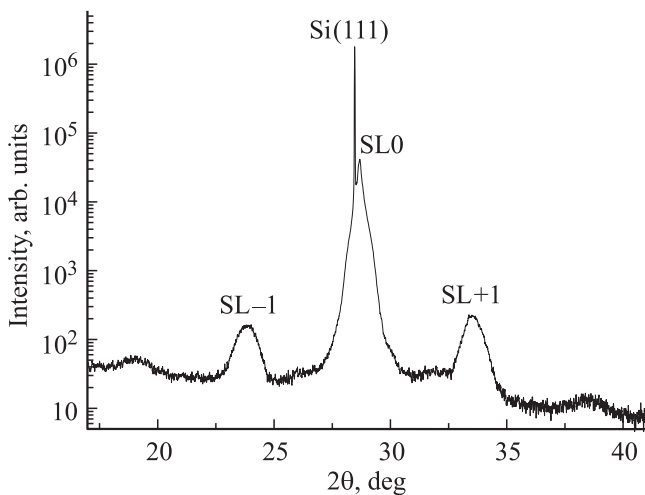


Рис. 2. Дифракционная кривая (111)-отражения, образец 1979. Сверхструктурные сателлиты обозначены как SL.

метное подавление интенсивности пика среднего состава для СР, обладающей наибольшим периодом (3126). Действительно, такая СР в меньшей степени представима как один слой, являющийся „смесью“  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ , т.е. характеризующийся усредненным рассогласованием (составом).

На рис. 2 приведена типичная дифракционная кривая (111) отражения для одного из образцов с короткопериодной СР (1979). На кривой отчетливо видны только пик SL0 и сателлиты первого порядка (SL-1 и SL+1) приблизительно равной интенсивности. При этом пик среднего состава значительно более интенсивный, т.е. короткопериодные СР в большей степени могут быть представлены как один слой, характеризующийся усредненным составом. Заметное разделение пиков SL0 и подложки Si свидетельствует о неравенстве толщин слоев  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ . Так, на кривой для образца 1979 пик среднего состава находится со стороны больших углов относительно пика Si, из чего можно заключить, что толщина слоя  $\text{CdF}_2$  больше толщины  $\text{CaF}_2$  для этого образца.

На рис. 3 приведена типичная кривая асимметричного отражения (224) (образец 1884). Отметим, что по оси абсцисс отложен угол падения  $\omega$ . На кривой асимметричного отражения отсутствует пик подложки. Это связано с особым типом интерфейса, получаемым в результате формирования границы  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  при высокой температуре [8]. В результате кристаллическая решетка пленки оказывается развернутой на  $180^\circ$  относительно нормали к границе раздела. Наличие на дифракционной кривой, приведенной на рис. 3, сателлитов является дополнительным подтверждением хорошей периодичности, проявляющейся даже для короткопериодных СР.

Типичная кривая рентгеновской рефлектометрии приведена на рис. 4 (образец 1879). На кривой наблюдаются ярко выраженные пики-сателлиты, отвечающие периоду СР. Кроме того, видны осцилляции второго ранга, прояв-

ление которых обусловлено интерференцией на полной толщине многослойной структуры. Из рис. 4 видно также, что происходит наложение пиков-сателлитов и осцилляций второго ранга на третью систему максимумов с большим периодом. Эта дополнительная модуляция отвечает толщине покрывающего слоя. Резкий спад интенсивности наблюдается начиная с угла полного внешнего отражения ( $2\alpha_c \approx 0.5^\circ$ ). Изменение характера спада (переход от более резкого к пологому при больших углах) позволяет судить о шероховатости интерфейсов.

Непосредственно из дифракционных кривых симметричных отражений были определены периоды СР (по расстоянию между сателлитами) и среднее рассогласование вдоль оси роста (по угловому положению SL0 относительно пика отражения подложки). Из значения рассогласования и толщины бислоя в предположении об отсутствии релаксации было определено отношение толщин отдельных слоев внутри бислоя ( $t_{\text{CdF}_2}/t_{\text{CaF}_2}$ ).

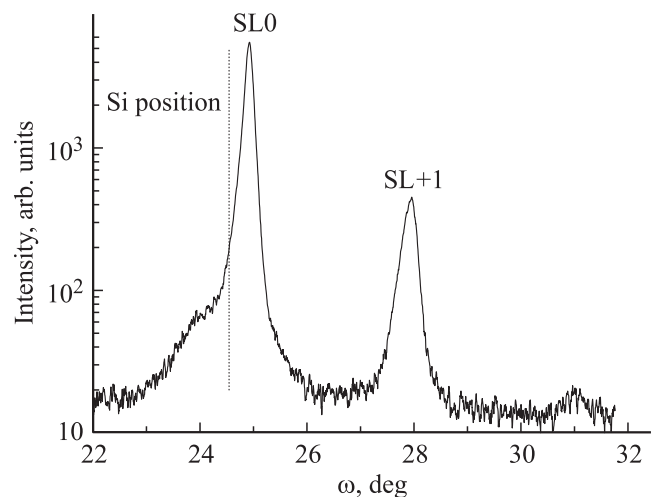


Рис. 3. Дифракционная кривая (224)-отражения, образец 1884. Сверхструктурные сателлиты обозначены как SL. Пунктиром показано теоретическое положение пика подложки Si.

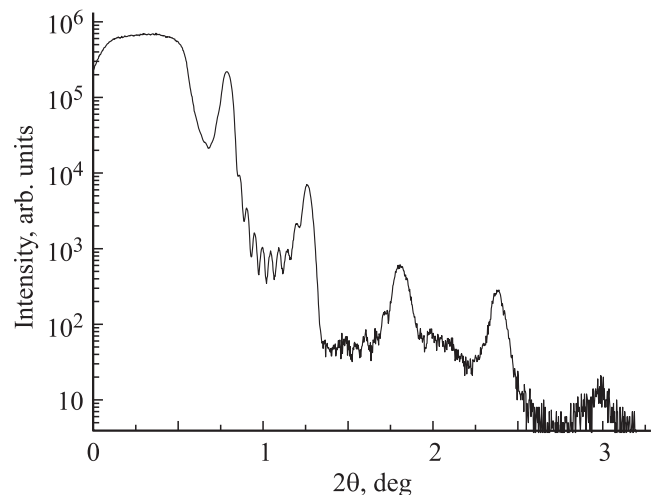


Рис. 4. Кривая рентгеновской рефлектометрии, образец 1879.

Таблица 2. Структурные параметры СР

Номер образца	3126	1879	1884	1979	1980
Дифрактометрия					
Период $T$ , nm	17.3	14.9	2.6	1.9	1.8
Отношение толщин слоев $t_{CdF_2}/t_{CaF_2}$ (дифрактометрия)	0.9	1.3	0.8	1.8	0.4
Отношение толщин слоев (РСМА)	0.7	0.8	0.7	1.8	0.4
Отношение толщины слоев (данные технологов)	1	1	0.9	2	0.5
Рефлектометрия					
Период $T$ , nm	17.3	15.0	2.6	1.9	
Толщина всей структуры, nm	90	187	128	107	
Оценка плотности верхнего слоя, $g/cm^3$	$2.7 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.1$	
Оценка толщины „покрывающего“-слоя, nm	—	4.6	8.0	4.6	
Оценка $\sigma$ , nm	1	2	3	3	

Использование асимметричной геометрии (224) наряду с симметричной позволило оценить степень релаксации СР относительно подложки. При этом значение брэгговского угла подложки  $Si(111)$  было рассчитано теоретически исходя из параметра решетки  $Si$ . В результате для образца 1884 оцененное значение степени релаксации составляет всего 0.08, что подтверждает предположение о псевдоморфности СР.

Из кривых рентгеновской рефлектометрии были также определены периоды СР. Кроме того, сделана оценка толщины всей многослойной структуры и покрывающего слоя, а также плотности верхнего слоя образца исходя из величины  $\alpha_c$  [11].

При определенном угле  $\alpha_r$  экспоненциальный закон спада интенсивности  $I \propto \exp[-q^2\sigma^2]/q^4$  сменяется степенным  $I \propto q^{-4}$ , где  $q$  — компонента волнового вектора в направлении нормали к поверхности,  $\sigma$  — среднеквадратичная амплитуда шероховатости интерфейсов. При этом  $\sigma$  выражается через значение этого угла следующим образом [12]:  $\sigma = 1/k\alpha_r$ , где  $k = 2\pi/\lambda$  — модуль волнового вектора падающего света. Таким образом, по  $\alpha_r$  можно сделать оценку величины  $\sigma$ .

Результаты описанных выше расчетов по данным рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что период СР, определенный методами рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии, совпадает с точностью до 0.1 nm. Использование этих методов позволило определить также отношение толщин слоев, полную толщину многослойной структуры, толщину покрывающего слоя. Видно, что плотность верхнего слоя, оцененная методом рефлектометрии, практически одинакова и совпадает в пределах погрешности с плотностью  $CaF_2$  ( $\approx 3.2 g/cm^3$ ) для образцов, которые зарастались сверху покрывающим слоем. Для образца 3126, не покрытого дополнительным слоем, эта плотность заметно меньше. Можно предположить, что в случае этой СР происходит деградация верхнего слоя  $CaF_2$ . Из табл. 2 следует также, что амплитуда шероховатости  $\sigma$  увеличивается с уменьшением периода

СР. Этот результат согласуется с данными дифракции быстрых электронов, из которых следует, что при росте СР требуется по крайней мере 10 ml ( $\sim 3$  nm)  $CaF_2$ , чтобы зарастить собственную „фасеточную“ морфологию  $CdF_2$  [8].

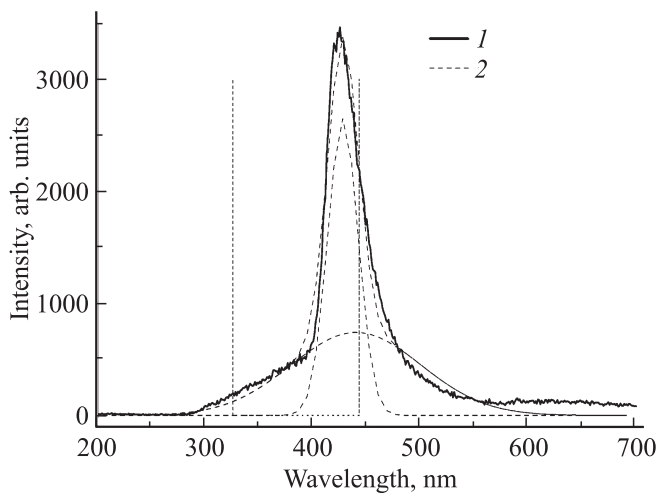
#### 4. Результаты катодолюминесцентных исследований и рентгеноспектрального микроанализа

Для исследования механизмов люминесценции СР  $CdF_2-CaF_2$  с различным периодом по сравнению со спектрами объемных кристаллов использовался метод КЛ. Ранее было показано, что на спектрах люминесценции объемных  $CaF_2$  и  $CdF_2$  наблюдаются максимумы „собственной“ люминесценции при энергиях 3.8 eV (326 nm) и 2.8 eV (442 nm) соответственно [6,7]. Авторы работы [13] связывают эти полосы излучения с автолокализованными экситонами (self-trapped excitons, STE). Помимо „собственной“ люминесценции в спектрах наблюдалась люминесценция, связанная с излучением редкоземельного иона  $Eu$ , которым были активированы слои  $CaF_2$ .

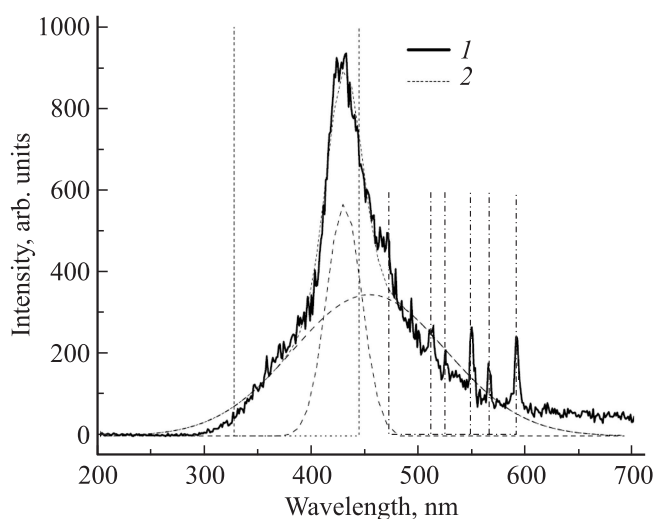
На рис. 5 приведен спектр КЛ для образца, содержащего СР с наибольшим периодом (3126). На спектре наблюдается полоса излучения асимметричной формы с максимумом интенсивности на длине волны 428 nm. Полуширина и положение этой полосы соответствует излучению иона  $Eu^{2+}$  в объемном кристалле  $CaF_2$  [14]. Однако, как видно из полученного спектра, эта полоса наблюдается на фоне более широкой полосы с меньшей интенсивностью. Аппроксимация спектра в программе ORIGIN показала, что функция интенсивности может быть представлена суперпозицией двух полос с максимумами интенсивности при 428 и 440 nm. Можно предположить, что более широкая полоса связана с „собственной“ люминесценцией слоев  $CdF_2$ , так как ее положение (440 nm) и полуширина (FWHM  $\sim 100$  nm)

совпадают с характеристиками „собственной“ люминесценцией объемного кристалла  $\text{CdF}_2$  [6]. Люминесценция ионов  $\text{Eu}^{3+}$  проявляется крайне слабо, соответствующие пики (при длинах волн более 450 nm) практически не видны.

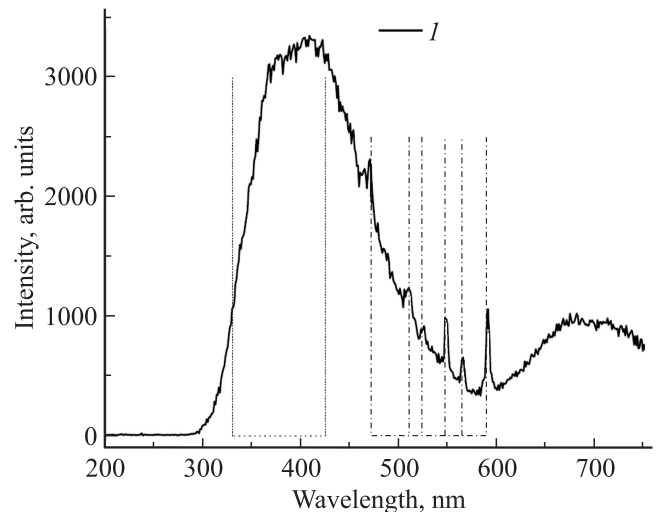
На спектре КЛ образца 1879 со средним периодом (рис. 6), как и на спектре образца 3126, наблюдается интенсивная асимметричная полоса с максимумом при 428 nm, связанная с излучением иона  $\text{Eu}^{2+}$ , и широкая полоса „собственной“ люминесценции с максимумом при 440 nm. Однако интенсивность полосы излучения,



**Рис. 5.** Спектр КЛ, образец 3126: 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимация двумя функциями Гаусса. Вертикальными штриховыми линиями обозначены положения максимумов „собственной“ люминесценции  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ .



**Рис. 6.** Спектр КЛ, образец 1879: 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимация двумя функциями Гаусса. Вертикальными штриховыми линиями обозначены положения максимумов „собственной“ люминесценции  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ . Вертикальными штрихпунктирными линиями обозначены максимумы, отвечающие пикам люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Рис. 7.** Спектр КЛ, образец 1979: 1 — экспериментальные данные. Вертикальными штриховыми линиями обозначены положения максимумов „собственной“ люминесценции  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ . Вертикальными штрихпунктирными линиями обозначены максимумы, отвечающие пикам люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

связанной с ионом  $\text{Eu}^{2+}$ , по отношению к интенсивности „собственной“ люминесценции существенно уменьшилась. Кроме того, заметным отличием от спектра КЛ образца 3126 является появление шести узких полос, связанных с излучением иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры КЛ трех образцов, содержащих короткопериодные СР, практически идентичны. На рис. 7 в качестве примера показан спектр образца 1979. Основная полоса излучения с максимумом интенсивности около 400 nm значительно уширена ( $\text{FWHM} \sim 150 \text{ nm}$ ) и имеет неправильную форму с уплощенной верхней частью. Таким образом, она не соответствует полосе излучения  $\text{Eu}^{2+}$  при 428 nm, имеющей существенно меньшую полуширину. Можно предположить, что эта полоса „собственной“ люминесценции тонких слоев  $\text{CdF}_2$  или среднего состава  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ . На спектре 1979 наблюдается также широкий пик с максимумом интенсивности около 700 nm, который обусловлен перекрытием порядков в спектрометре и является максимумом второго порядка основной полосы излучения.

Общим для всех образцов, содержащих короткопериодные СР, а также СР со средним периодом (1879), является проявление на спектрах КЛ шести узких полос излучения, связанных с  $\text{Eu}^{3+}$  при тех же длинах волн. Идентификация наблюдаемых излучательных переходов  $\text{Eu}^{3+}$  была проведена на основании литературных данных [14] (табл. 3).

Происхождение основных излучательных полос спектров КЛ можно интерпретировать на основе энергетической диаграммы [6]. На рис. 8 схематически показан потолок зоны проводимости СР. При толщине слоя  $\text{CaF}_2$  больше 30 nm (9.5 nm), по аналогии с объемным кристаллом, существует состояние  $\text{Eu}^{2+}$ . Стабильность



- [4] С.М. Сутурин. Эпитаксиальные фториды кальция и кадмия на Si(111) и Si(001): рост и свойства низкоразмерных гетероструктур. Канд. дис. СПб. (2002).
- [5] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, S.V. Novikov, N.L. Yakovlev, A. Izumi, S. Furukawa. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 22, 2964 (1994).
- [6] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, R.N. Kyutt, S.M. Suturin, M.V. Zamoryanskaya. *J. Cryst. Growth* **201/202**, 1053 (1999).
- [7] A.Yu. Khilko, S.V. Gastev, R.N. Kyutt, M.V. Zamoryanskaya, N.S. Sokolov. *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 595 (1998).
- [8] N.S. Sokolov, S.M. Suturin. *Thin Solid Films* **367**, 112 (2000).
- [9] М.В. Загорянская, С.Г. Конников, А.Н. Загорянский. ПТЭ **4**, 62 (2004).
- [10] V.S. Speriosu, Jr. Vreeland. *J. Appl. Phys.* **56**, 4, 1591 (1984).
- [11] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim (2006). 356 p.
- [12] I.D. Feranchuk, S.I. Feranchuk, A.P. Ulyanenko. *Phys. Rev. B* **75**, 085414 (2007).
- [13] R.T. Williams, K.S. Song. *J. Phys. Chem. Solids*. **51**, 7, 679 (1990).
- [14] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 264 с.