

08.2

Структурная характеристика короткопериодной сверхрешетки на основе гетероструктуры $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии

© Л.М. Сорокин, Р.Н. Кютт, В.В. Ратников, А.Е. Калмыков[¶]

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

[¶] E-mail: aekalm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2021 г.

Принято к публикации 21 апреля 2021 г.

Проведено детальное исследование структуры короткопериодной сверхрешетки на основе чередующихся слоев фторидов кадмия и кальция, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке (111), методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что сверхрешетка находится в псевдоморфном состоянии, найдена латеральная неоднородность с размером фрагментов 10–40 нм. Выяснена причина уширения основного и спутанных пиков сверхрешетки на кривой дифракции (111).

Ключевые слова: сверхрешетка, CdF_2 , CaF_2 , просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51224.18821

Одним из видов сверхрешеток (СР) являются композиционные СР, представляющие собой периодические твердотельные структуры, сформированные чередующимися тонкими слоями материалов с различной шириной запрещенной зоны. Хотя искусственные СР были предложены более полувека назад [1], они продолжают вызывать интерес исследователей благодаря своим уникальным свойствам, которые делают их незаменимыми в различных устройствах опто- и микроэлектроники [2–5].

СР, сформированные на основе фторидов кадмия, перспективны в плане их использования при изготовлении туннельных диодов и каскадных лазеров [6].

CdF_2 и CaF_2 обладают кубической структурой с постоянной решеткой, близкой к постоянной решетке кремния. Рассогласование решеток Si и CaF_2 при комнатной температуре составляет 0.6%, а решеток Si и CdF_2 — 0.8% (в последнем случае рассогласование имеет противоположный знак). При более высоких температурах рассогласование решеток Si и CdF_2 уменьшается благодаря более высокому коэффициенту теплового расширения CdF_2 по сравнению с тем же параметром для Si. Таким образом, средняя постоянная решеток CdF_2 и CaF_2 достаточно близка к постоянной Si, что делает возможным рост псевдоморфной гетероструктуры $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. С момента первой попытки формирования СР в системе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ [7] накоплен значительный опыт эпитаксиального роста СР большого периода [8]. При выращивании короткопериодной СР возникает проблема фасетирования ростовой поверхности [8].

Наиболее детальную информацию о структурном состоянии наноструктурированных объектов, в частности о явлении фасетирования, может обеспечить метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Насколько нам известно, ПЭМ-исследования СР на основе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ ранее не проводились.

Цель настоящей работы состоит в определении структурного состояния СР на основе системы $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ методами ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии (РД). Метод РД существенно дополняет данные ПЭМ, поскольку является неразрушающим методом и позволяет получать информацию с макроскопических (порядка 1 mm^2) участков образца.

Образцы были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии по технологии, описанной в [9]. Подложкой служила пластина Si толщиной $250 \mu\text{m}$ с ориентацией (111), которая обеспечивает минимальную поверхностную энергию и соответственно позволяет выращивать структуры с наибольшим кристаллическим качеством и гладкой поверхностью. Исходя из технологических условий толщина СР должна составлять 100 нм, период решетки — 3.14 нм, число слоев — 30.

ПЭМ-исследование было проведено с помощью электронного микроскопа JEM 4000 EX II с ускоряющим напряжением 400 кВ и разрешением 0.17 нм. Поперечное сечение образца вдоль плоскости Si(011) было изготовлено с помощью стандартной процедуры, включающей шлифовку (полировку) и ионное травление. В ходе подготовки образца были приняты специальные меры для предотвращения разрушающего действия паров воды в окружающей атмосфере на поверхность образца.

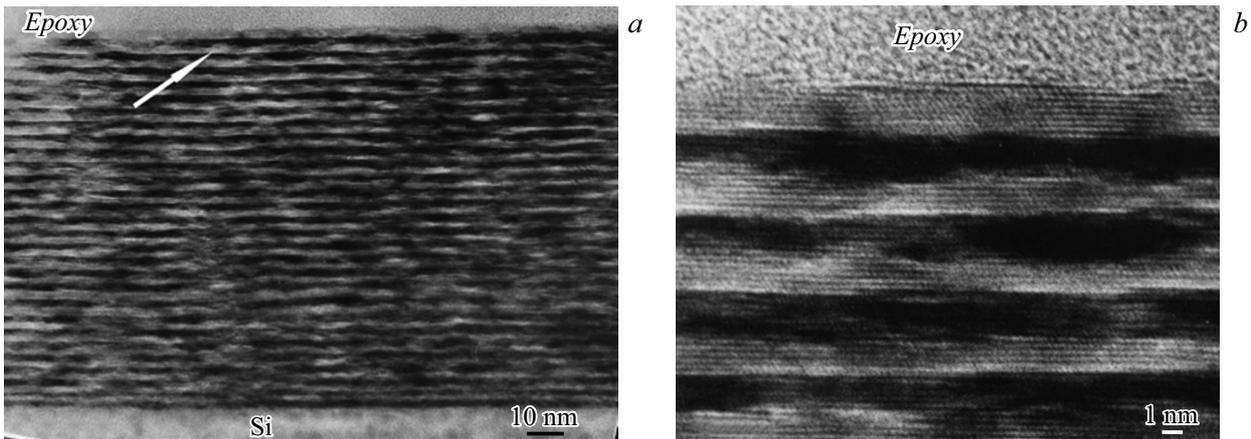


Рис. 1. Панорамное ПЭМ-изображение CP (*a*) и ее фрагмент в режиме высокого разрешения (*b*). Стрелка указывает на неоднородность толщины слоя CP в виде усеченной пирамиды.

Рентгеновские измерения проводились на двухкристальном дифрактометре (ДКД) с использованием рефлекса 111 и $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения. Дифракционные кривые (геометрия Брэгга) измерялись как в интегральном режиме (ω -скан с широко открытым окном счетчика, интегральная кривая), так и для ($\omega-2\theta$)- и ω -мод сканирования с узкой щелью перед счетчиком (дифференциальные кривые распределения дифрагированной интенсивности вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} и по нормали к нему соответственно). Угловое разрешение в схемах сканирования со щелью 0.1 mm составляло 56 arc sec.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исследуемой CP. Слои CdF_2 и CaF_2 изображены с различным контрастом благодаря различной рассеивающей способности атомов кальция и кадмия. Поскольку рассеивающая способность пропорциональна атомному номеру элемента Z , слой CdF_2 ($Z_{\text{Cd}} = 48$) на ПЭМ-изображении в режиме светлого поля выглядит более темным, чем слой CaF_2 ($Z_{\text{Ca}} = 20$). Непосредственный подсчет числа периодов CP, т.е. числа пар светлых и темных полос на рис. 1, *a*, дал значение 28, которое отличается от номинального 30.

Слои имеют переменную толщину, обусловленную явлением фасетирования, которое проявляется в виде усеченных пирамид и ямок на интерфейсе. Размер неровностей может достигать половины толщины одного слоя CP в направлении роста и до 40 nm в латеральном направлении. Граница между слоем CdF_2 и слоем CaF_2 более гладкая, чем между слоями CaF_2 и CdF_2 , если двигаться от подложки в направлении роста (рис. 1), что, по всей видимости, обусловлено более высоким значением диффузионной длины адсорбированных молекул CaF_2 по сравнению с диффузионной длиной CdF_2 в ходе формирования CP [8]. В среднем каждый слой содержит 12 плоскостей (111) CP (рис. 1, *b*). Расстояние между плоскостями (111) составляет 0.314 nm, соответственно период CP равен 3.8 nm. Период CP можно также оценить по микроэлектроннограмме, зарегистрированной

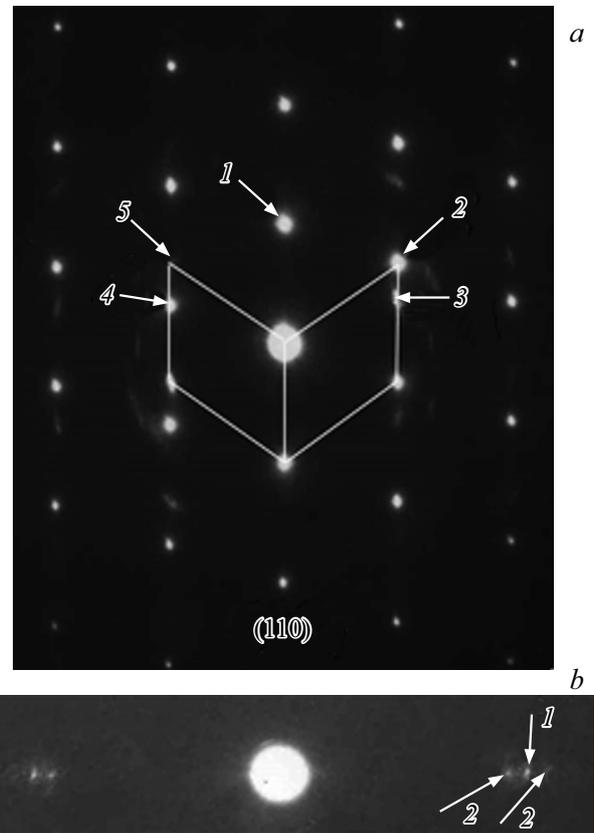


Рис. 2. *a* — микроэлектроннограмма, зарегистрированная в области, захватывающей кремниевую подложку и CP. 1 — наложившиеся рефлексы 111 подложки и CP, 2, 4 — рефлексы подложки, 3, 5 — рефлексы CP. Параллелограмм, образованный рефлексами CP, получается вращением на 180° параллелограмма, образованного рефлексами подложки. *b* — сателлиты (2) возле рефлексов 111 (1) CP.

в области CP. Видно (рис. 2, *b*), что рефлексы 111 имеют сателлиты, обусловленные периодической структурой CP. Сопоставление расстояния от центрального

пятна до основного рефлекса и расстояния от основного рефлекса до спутника позволяет оценить период СР как 3.9 nm, что близко к значению, определенному по ПЭМ-изображению.

Анализ микроэлектроннограммы, зарегистрированной в области, захватывающей кремниевую подложку и СР (рис. 2, *a*), показал, что СР занимает позицию аксиального двойника: кристаллическая решетка СР развернута на 180° относительно подложки. По-видимому, разворот обусловлен тем, что такая их взаимная ориентация снижает энергию, связанную с упругими напряжениями на границе. Рефлексы от СР вытянуты в направлении роста $[1\bar{1}1]$, что обусловлено размерным эффектом [10]. Конечный размер периода СР должен вызвать растяжение рефлекса до величины, равной $2/(Nd)$, где N — число монослоев в периоде СР, d — межплоскостное расстояние СР в направлении $[111]$. Измеренное значение растяжения составило 0.5 nm^{-1} , что достаточно близко к расчетному значению 0.53 nm^{-1} .

В СР не обнаружены дефекты упаковки, прорастающие дислокации и дислокации несоответствия, что позволяет сделать вывод о псевдоморфном росте СР.

На рис. 3, *a* приведена экспериментальная ДКД-кривая дифракции (111), измеренная без щели перед счетчиком. Нулевой спутник СР не выделяется на фоне максимума подложки, однако присутствие нескольких спутников свидетельствует о хорошей периодичности СР. Для оценки периодичности исследуемой СР регистрировалась кривая дифракции для $(\omega-2\theta)$ -моды сканирования (не приводится). Период СР, рассчитанный из расстояния между спутниками на ней, близок к полной толщине двойного слоя ($\text{CdF}_2 + \text{CaF}_2$) из шести монослоев в каждом и равен 3.8486 nm. Это значение выше величины периода, заданного технологическими параметрами роста, и близко к значениям, полученным из ПЭМ-анализа и микроэлектроннограммы СР. Расчет из измеренной ширины спутника СР(+1) (вдоль вектора \mathbf{H} обратной решетки) полной толщины СР дал ее значение, близкое к заданному при росте, что указывает на достаточно высокое структурное совершенство выращенных СР в целом [11].

Теоретическая ДКД-кривая дифракции, рассчитанная для параметров роста совершенной СР (рис. 3, *a*) [12], показала гораздо меньшие значения полуширины как для главного, так и для спутных пиков в сравнении с экспериментальными ДКД-пиками. Это свидетельствует о присутствии дефектов в эпитаксиальной системе.

Локальное изменение периода СР может привести к уширению спутников, но только в направлении дифракционного вектора \mathbf{H} . В нашем случае спутники уширены в нормальном к \mathbf{H} направлении, их полуширины существенно больше, чем для $(\omega-2\theta)$ -кривых. Это может быть вызвано значительной латеральной неоднородностью слоев СР. Эффективный размер этих неоднородностей, рассчитанный по известной формуле Шеррера из полуширины спутника СР(+1) на поло-

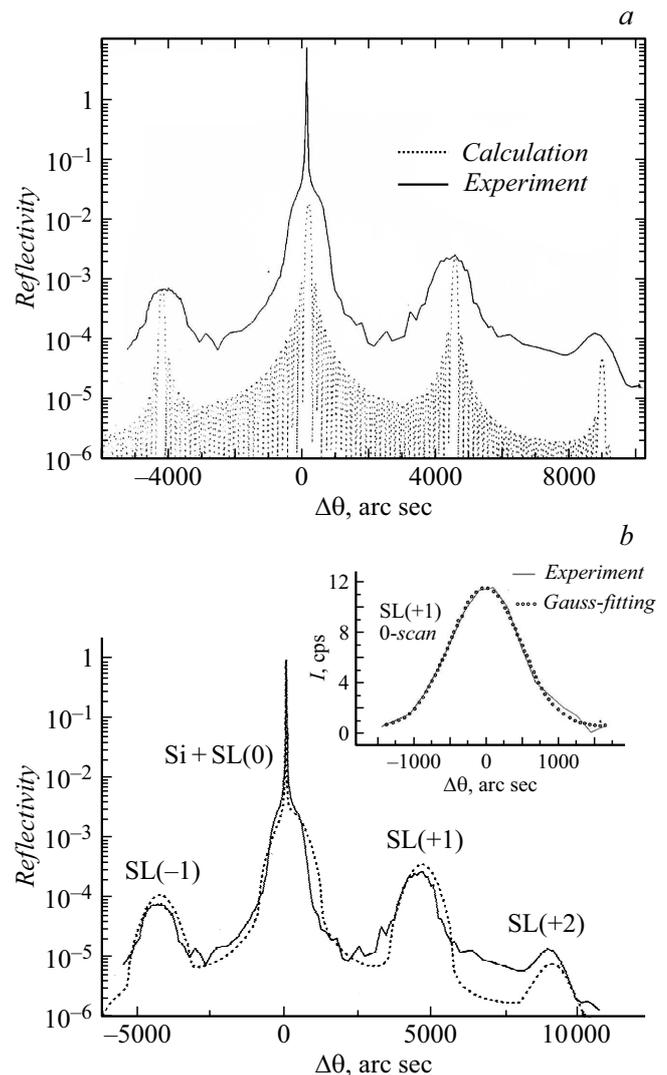


Рис. 3. *a* — экспериментальная ДКД-кривая дифракции (111) для геометрии Брэгга и ее расчет для технологических параметров роста совершенной СР. *b* — экспериментальная ДКД-кривая дифракции (111) (сплошная линия) и моделирование расчетной кривой путем подгонки ширины спутничного пика СР(+1) к его экспериментальному значению с использованием свертки с функцией Гаусса (пунктир). На вставке — уширенный спутник СР(+1) дифференциальной ω -моды экспериментальной кривой дифракции (сплошная линия) и его аппроксимация функцией Гаусса (точки).

вине максимума интенсивности для дифференциальной ω -кривой, равен 24 nm.

В принципе уширение спутников для ω -моды сканирования можно объяснить и присутствием дислокаций несоответствия на интерфейсе между эпитаксиальными слоями. Принимая во внимание несоответствие параметров решетки на границе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$, можно утверждать, что рассчитанная плотность дислокаций несоответствия должна быть не меньше чем $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ для полностью релаксированных деформаций между чередующимися слоями. Но из-за очень малой толщины обоих слоев

и близости их параметров решетки трудно ожидать полной релаксации деформаций в нашем случае. Поэтому можно предположить, что величины $\delta\varepsilon_{zz}$ (разница деформаций чередующихся слоев) близки для соседних слоев и СР имеет псевдоморфную структуру [13].

Была проанализирована форма сателлита СР(+1) дифракционной кривой для ω -моды сканирования со щелью перед неподвижным счетчиком в положении 2θ . Сателлит хорошо аппроксимировался функцией Гаусса (вставка на рис. 3, *b*). Мы не ошибемся, если результат, полученный лишь для одного сателлита СР(+1), распространим на всю интегральную кривую. С учетом этого допущения корректировка рассчитанной ранее ДКД-кривой (111) проводилась при варьировании технологических параметров СР. Свертка с функцией Гаусса позволила подогнать ширину СР-пику этой кривой к экспериментальным величинам при параметрах СР, слегка отличающихся от технологических, и для нерелаксированных слоев СР без введения каких-либо промежуточных подгоночных слоев. Пики экспериментальной и моделированной кривых также хорошо совпадают (рис. 3, *b*). Моделирование показало, что отклонение от заданных параметров роста не превышало 5%.

Таким образом, методом молекулярно-лучевой эпителизации выращена псевдоморфная СР на основе гетероструктуры $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Методами ПЭМ и РД проведена оценка неоднородностей отдельных слоев СР по толщине. Установлено, что кристаллическая решетка СР развернута на 180° относительно подложки. При формировании СР следует учитывать различную диффузионную длину адсорбированных молекул CaF_2 и CdF_2 . Найдено, что уширение сателлитов кривой РД связано в основном с латеральной неоднородностью СР. Средний размер неоднородностей равен 24 nm и находится в пределах 10–40 nm, полученных методом ПЭМ. Демонстрируется эффективность подхода к анализу короткопериодных СР, связанного с использованием функции Гаусса для подгонки рассчитанной кривой качания к измеренной на ДКД.

Благодарности

Авторы благодарят Н.С. Соколова за предоставление образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Develop., **14** (1), 61 (1970). DOI: 10.1147/rd.141.0061
- [2] A. Spindlberger, D. Kysylychyn, L. Thumfart, R. Adhikari, A. Rastelli, A. Bonannia, Appl. Phys. Lett., **118** (6), 062105 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0040811>

- [3] R. Ramesh, D.G. Schlom, Nature Rev. Mater., **4**, 257 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0095-2>
- [4] S. Das, A. Ghosh, M.R. McCarter, S.-L. Hsu, Y.-L. Tang, A.R. Damodaran, R. Ramesh, L.W. Martin, APL Mater., **6** (10), 100901 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5046100>
- [5] H.-U. Habermeier, Low Temp. Phys., **42** (10), 840 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4965889>
- [6] K.V. Ivanovskikh, R.B. Hughes-Currie, M.F. Reid, J.-P.R. Wells, N.S. Sokolov, R.J. Reeves, J. Appl. Phys., **119** (10), 104305 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4943498>
- [7] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, S.V. Novikov, N.L. Yakovlev, A. Izumi, S. Furukawa, Appl. Phys. Lett., **64** (22), 2964 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.111395>
- [8] N.S. Sokolov, S.M. Sutorin, Thin Solid Films, **367** (1-2), 112 (2000).
- [9] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, R.N. Kyutt, S.M. Sutorin, M.V. Zamoryanskaya, J. Cryst. Growth, **201-202**, 1053 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01515-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01515-2)
- [10] P.B. Hirsh, A. Howie, B.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals* (Butterworths, London, 1965), p. 129.
- [11] Р.Н. Кютт, А.Ю. Хилько, Н.С. Соколов, ФТТ, **40** (8), 1563 (1998).
- [12] Р.Н. Кютт, Металлофизика и новейшие технологии, **24** (4), 497 (2002).
- [13] 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** (7), 1396 (2013).