
На правах рукописи

КРУПИН Андрей Викторович

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

(Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

Николай Семенович Соколов, доктор физико-математических наук, профессор, ФТИ им.А.Ф.Иоффе, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Сергей Евгеньевич Александров, доктор химических наук, профессор, СПбГПУ, заведующий кафедрой «Физической химии, микро- и нанотехнологий»

Наталья Анатольевна Григорьева, кандидат физико-математических наук, СПбГУ, доцент

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Санкт-Петербургский Академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН

Защита состоится «15» мая 2014 г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф.Иоффе

Отзывы о диссертации в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по вышеуказанному адресу ученому секретарю диссертационного совета

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.205.01
кандидат физ.-мат. наук



А.А.Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Фториды MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 и NiF_2 , образуют ряд соединений, имеющих тетрагональную решетку со структурой рутила. Их кристаллическая структура имеет симметрию пространственной группы D_{4h}^{14} ($P4_2/mmm$) [1]. Из этой группы фторид никеля представляет особый интерес в связи с уникальной ориентацией его магнитных моментов: в отличие от остальных фторидов группы железа, являющихся полностью скомпенсированными антиферромагнетиками ниже температуры Нееля и где магнитные моменты выстроены параллельно короткой стороне c элементарной ячейки, у NiF_2 они лежат в плоскости, перпендикулярной этой стороне и близко к направлению одной из двух других сторон. Кроме того, магнитные моменты, находящиеся в двух подрешетках, не являются полностью скомпенсированными, имеют отклонение около 1.3° от оси антиферромагнитного упорядочения, а суммарный магнитный момент направлен в плоскости, перпендикулярной стороне c [2]. Таким образом, NiF_2 представляет собой антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом. Кроме того, учитывая факт наличия у него кристаллической метастабильной фазы, которая является орторомбической и наблюдается только при высоких температурах и давлениях [3, 4, 5], представляет значительный интерес изучение магнитной структуры NiF_2 при его переходе в метастабильную фазу. Эти исследования представляются весьма актуальными не только в плане решения важной задачи установления связи между кристаллической и магнитной структурами материала, но также ввиду большого научного и практического интереса, проявляемого в настоящее время к системам ферромагнетик-антиферромагнетик.

Также представляет большой интерес изучение оптических и полупроводниковых систем, где может быть использован фторид кадмия. Он обладает кубической кристаллической структурой флюорита с симметрией пространственной группы O_h ($m\bar{3}m$). Вместе с тем, кристаллическая структура CdF_2 близка к структуре алмаза, которую имеют кристаллы кремния. При нормальных условиях постоянная решетки CdF_2 (5.39\AA) меньше постоянной решетки Si всего на 0.8%, а при более высоких температурах из-за большего значения коэффициента термического расширения CdF_2 рассогласование уменьшается. Вместе с тем, постоянная решетки CaF_2 также имеет рассогласование с Si на 0.6%, однако уже в большую сторону. В результате, при росте гетероструктур и сверхрешеток на основе слоев фторидов кадмия и кальция, есть возможность получать когерентные хорошо согласованные структуры. Учитывая особую зонную структуру систем с этими материалами [6], а также возможность их легирования различными, в том числе редкоземельными металлами, есть основания ожидать необычные оптические и полупроводниковые свойства в этих системах, что уже и было подтверждено в некоторых работах [7].

Целью работы является исследование процессов эпитаксиального роста и структурных фазовых переходов в эпитаксиальных слоях на основе NiF_2 на Si(111) и на Si(001), а также изучение кинетических явлений в процессе эпитаксиального роста и свойств гетероструктур в системе $CdF_2/CaF_2/Si(111)$.

Научная новизна и практическая значимость

В работе получены новые научные результаты, представляющие интерес как с позиции исследования фундаментальных свойств

твердотельных объектов, так и с точки зрения их практического применения.

Научная новизна работы определяется ее результатами, полученными впервые. Практическая значимость исследований связана с возможностью использования научной информации, полученной при изучении процессов роста и свойств слоев NiF_2 в различных системах, таких как магнитные, магнитоэлектрические и магнитооптические устройства. Эпитаксиальные слои CdF_2 , как объекты с кристаллической структурой, весьма близкой к кремнию, а также обладающие интересными полупроводниковыми свойствами, представляют значительный интерес для создания новых приборов микро- и оптоэлектроники.

Основные положения, выносимые на защиту

- При наличии значительного рассогласования параметров слоя и подложки наблюдается ярко выраженный эффект гетеро-эпитаксиальной 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.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: Intern. Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT), Singapore, 2003; Workshop Nanophotonics, N.Novgorod, 2004; 12th Int. Symp. Nanostructures: physics and technology. St. Petersburg, 2004; 15-th International Conference on defects in insulating materials ICIDIM-2004, 2004, Riga; XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Ekaterinburg, 2004; AMN-2 International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Queenstown, 2005; 15th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'05), Shanghai, 2005; V Национальной Конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования Наноматериалов и Наносистем, 2005, Москва; 7th Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy, Rotorua, 2005; 6-th International Conference on f-elements, Wroclaw, 2006; XIII Всероссийской конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 2007; XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals, Irkutsk 2007; 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, 2007; VIой Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РЧЭ), Москва, 2007; International Conference on Luminescence (ICL'08), Lyon, France, 2008; Четвертом международном научном семинаре «Современные методы анализа

дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)» Великий Новгород, 2008; 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP), Linz, 2008; (РСНЭ-НБИК), Москва, 2009; International Forum Rusnanotech, Moscow, 2010; International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (AC SIN), St. Petersburg, 2011

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях, перечень которых представлен в конце автореферата, а также в тезисах указанных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, содержит 127 страниц, 82 рисунка и список цитируемой литературы из 105 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована общая цель и основные задачи работы, ее новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко представлена структура диссертации.

Первая глава содержит обзор современного состояния в науке в области эпитаксиального выращивания и исследования фторидов различных элементов: металлов второй группы, металлов группы железа и редкоземельных металлов. Описаны оптические, кристаллические и магнитные свойства данных материалов [2, 8, 9, 10,

11], обоснован интерес для их использования в получении гетероструктур методом молекулярно-лучевой эпитаксии. По каждому из этих веществ детально описана структура кристаллических решеток и ее параметры. Рассмотрены эпитаксиальные слои CaF_2 , CdF_2 и MnF_2 на различных подложках. В отдельной части обсуждаются фазовые переходы и типы метастабильных фаз для некоторых фторидов.

Вторая глава описывает экспериментальные методики, использовавшиеся в работе. Описан принцип молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Рассмотрена установка молекулярно-лучевой эпитаксии фторидов со всеми внутренними устройствами, описаны ее преимущества по сравнению с другими типами установок. Объясняется устройство и принцип работы дифрактометра быстрых электронов, системы управления установкой МЛЭ, разработанного и собранного автором автоматизированного блока управления, программного обеспечения. Описываются методы и устройства контроля роста пленок фторидов такие, как лазерная интерферометрия, дифракция быстрых электронов (ДБЭ), кварцевый толщиномер. Рассмотрены принцип действия атомно-силового микроскопа (АСМ), методики и режимы измерения АСМ, рентгеновская дифрактометрия. Также уделено внимание физико-химической подготовке подложек.

Третья глава посвящена гетероструктурам $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Для предотвращения химической реакции с кремнием перед ростом слоев NiF_2 , на кремний наносился буферный слой CaF_2 . Ввиду схожести решеток флюорита с решеткой кремния, их близкими постоянными решетки и минимальной свободной энергии поверхности CaF_2 с

ориентацией типа (111), буферный слой растет, продолжая наследовать эту ориентацию поверхности кремния.

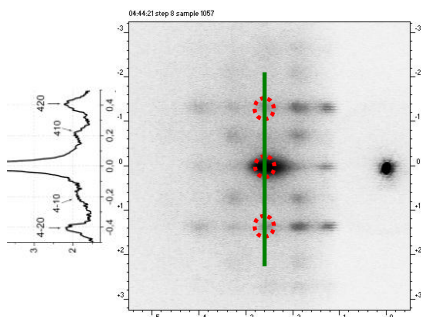


Рис. 1 Картина ДБЭ от слоя NiF_2 в ориентации [001] параллельно электронному пучку. Слева представлен профиль интенсивности вблизи рефлекса 400

можно ожидать, как минимум, три различных положения кристалла NiF_2 на буферном слое.

При помощи анализа ДБЭ и сравнения положений рефлексов от NiF_2 с расчетными, оценивалось качество слоев и эпитаксиальные

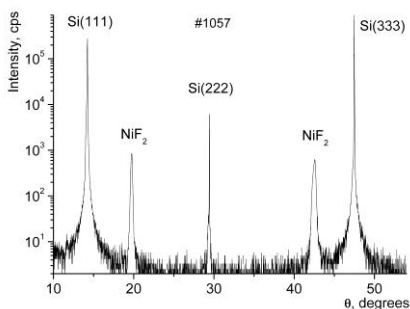


Рис. 2 Кривая рентгенодифракционного отражения в геометрии θ - 2θ . Рефлексы NiF_2 соответствуют параметрам метастабильной орторомбической фазы

Эпитаксиальные слои NiF_2 выращивались при температурах и скоростях роста в диапазонах $350\text{-}450^\circ\text{C}$ и $1\text{-}5\text{ nm/min}$, соответственно. Эти параметры позволяли получить высокое кристаллическое качество слоев.

Учитывая сильное различие в постоянных решетки NiF_2 и CaF_2 , а также то, что CaF_2 в ориентации (111) имеет симметрию третьего порядка,

можно ожидать, как минимум, три различных положения кристалла

соотношения с подложкой. На **рис. 1** показана картина

дифракции от структур со слоями NiF_2 , выращенных при 350°C и в азимуте, когда направление $[1\text{-}10]_{\text{CaF}_2}$ параллельно пучку электронов.

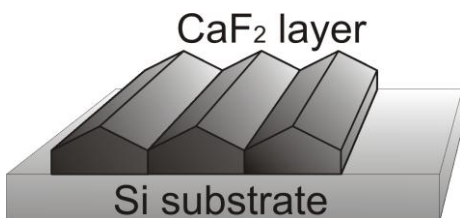
Наличие отчетливых рефлексов указывает на упорядоченный характер роста слоя, в то же время, заметный диффузный

фон свидетельствует о наличии некоторой степени разупорядочения. Из расстояний между рефлексами в указанном азимуте и в азимуте, когда параллельно электронному пучку располагается направление $[11-2]_{\text{CaF}_2}$, оценивались и параметры решетки. На левой части **рис. 1** изображен профиль вдоль вертикальной линии, проходящей через наиболее яркий рефлекс 400, из положения которого оценивалась сторона **b** кристаллической решетки NiF_2 . Также были оценены параметры решетки **a** и **c**.

Рентгенодифракционный анализ дает более точные значения для постоянных решетки NiF_2 . На **рис. 2** показана кривая дифракционного отражения в симметричной геометрии θ - 2θ . Помимо интенсивных рефлексов 111 и 333 и запрещенного рефлекса 222 от кремния, наблюдаются два пика при углах $\theta=19.72^\circ$ и $\theta=42.46^\circ$, возникающие при отражении от плоскостей кристалла NiF_2 . Эти значения хорошо соответствуют параметру **a=4.560Å** для орторомбической фазы кристалла NiF_2 . С помощью рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения были определены также параметры **b=4.756Å** и **c=3.051Å**. Проведенная серия экспериментов для различных структур со слоями NiF_2 на $\text{Si}(111)$ при одних и тех же условиях роста однозначно указывает на возникновение в слое метастабильной орторомбической фазы, ранее не наблюдаемой в кристаллах NiF_2 при нормальных условиях.

Четвертая глава посвящена изучению процессов роста и свойств наноструктур NiF_2 на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$. Также, для исключения химической реакции с кремнием и формирования определенного рельефа-затравки, перед нанесением на подложку NiF_2 выращивался буферный слой CaF_2 . Известно, что при определенных условиях, на поверхности $\text{Si}(001)$ CaF_2 растет с образованием гофрированной

поверхности (**рис. 3**) [12]. Слои NiF_2 с таким типом буферного слоя выращивались в диапазоне температур 250-450°C и скоростях роста 2-



6 nm/min. Проводились эксперименты с различными углами падения молекулярного пучка на поверхность образца. На гофрированной поверхности буферного слоя CaF_2 из-за того,

что склоны гофр имеют два типа ориентации – (111) и (11-1), при росте NiF_2 возможно образование двух типов структурных доменов. Уже после нанесения нескольких нанометров NiF_2 формируется отчетливая картина ДБЭ (**рис. 4а**), на которой образуются две сетки из зеркальносимметричных относительно горизонтали рисунка рефлексов (плоскость структуры расположена вертикально, а направление гофр CaF_2 перпендикулярно рисунку). На картине также возникают тяжи (отмечено стрелками), совпадающие по направлению с тяжами на ДБЭ от гофрированной поверхности CaF_2 , что говорит о формировании плоскостей на поверхности NiF_2 параллельных склонам гофр.

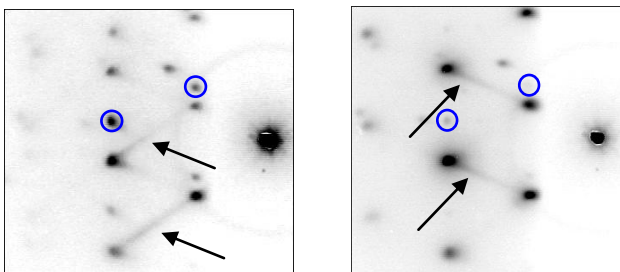


Рис. 4 Картины ДБЭ от пленки NiF_2 на начальных (**а**, слева) и конечных (**б**, справа) стадиях роста. Стрелками указаны тяжи, возникающие в начале (**а**) и в конце (**б**) роста. Кружками обозначены рефлекссы, соответствующие домену с меньшей занимаемой площадью (более «слабому»)

По мере увеличения толщины слоя NiF_2 происходит заметное уменьшение интенсивности рефлексов принадлежащих одной из сеток (**рис. 4б**, отмечено кружками), а также возникновение плоскостей типа (101) (отмечено стрелками). Анализ получаемой картины ДБЭ указывает, что действительно на поверхности NiF_2 присутствуют два типа структурных доменов, отношение площадей поверхности которых, изменяется с ростом толщины слоя NiF_2 : чем больше толщина, тем большую площадь на поверхности занимает домен (более «сильный»), изначально образовавшийся на склоне гофры, обращенном к источнику молекул. Данная тенденция прослеживается для всех структур, выращенных при заметном отклонении пучка молекул от нормали к поверхности. В то же время для структур, выращенных при нормальном падении молекулярного пучка картина ДБЭ качественно не меняется, что говорит о сохранении отношения площадей на поверхности структуры, занимаемых доменами.

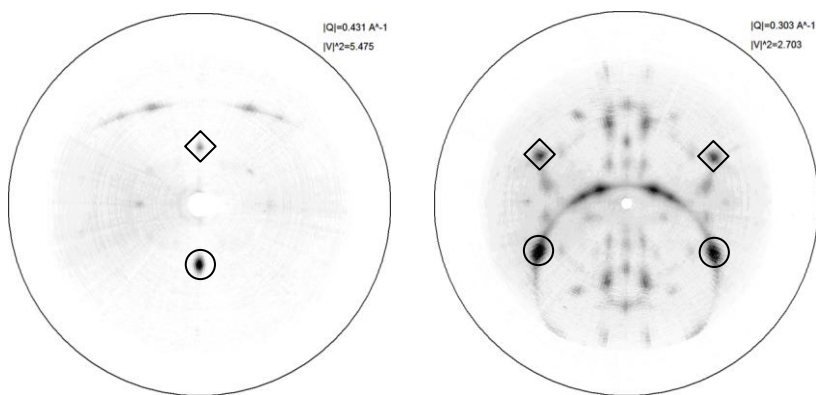


Рис. 5 Стереографическая проекция векторов обратного пространства на плоскость от слоя NiF_2 в диапазонах длин вблизи векторов: **(а, слева)** – $[200]$; **(б, справа)** – $[310]$. Внешняя окружность соответствует полярному углу наклона плоскостей, равному 90° . Более интенсивные рефлексы (обведены кружками) соответствуют домену с большей занимаемой площадью

Рентгенодифракционный анализ дает более точный результат по ориентации доменов, фазе и эпитаксиальным соотношениям. На стереографической проекции векторов обратного пространства кристаллической решетки слоя NiF_2 на плоскость показаны рефлексы, соответствующие длинам векторов $[200]$ (рис. 5а) и $[310]$ (рис. 5б). В данном случае плоскость структуры расположена в плоскости рисунка, а направление гофр CaF_2 горизонтально. Из рис. 5а следует, что направление $[100]$ кристаллитов двух доменов однозначно заданы, однако из рис. 5б видно, что в каждом из доменов ориентация кристаллитов в плоскостях (100) не однозначна, на что указывают дуги. При этом, существуют преимущественные положения кристаллитов, основным из которых является положение, при котором ось $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [11-2]_{\text{CaF}_2}$ (на рис. 5б рефлексы, соответствующие такому положению, обведены). По этим измерениям были получены эпитаксиальные соотношения: $(100)_{\text{NiF}_2} \parallel (111)_{\text{CaF}_2}$ и $[001]_{\text{NiF}_2} \parallel [11-2]_{\text{CaF}_2}$, а также были вычислены постоянные решетки NiF_2 : **$a=4.634$; $b=4.644$; $c=3.078$** , что практически соответствует стабильной тетрагональной фазе.

В настоящей работе также проводился расчет теоретической модели роста слоев NiF_2 . Исходными данными брался размер гофров

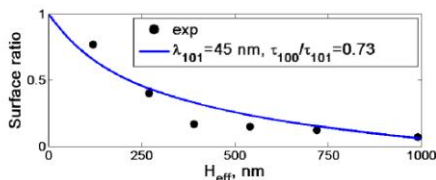


Рис. 6 Экспериментальное (точки) и аппроксимационное (кривая) отношение интенсивностей рефлексов 301 двух конкурирующих доменов

CaF_2 , угол падения молекул, углы между кристаллографическими плоскостями, а также наблюдаемое в картинах ДБЭ образование плоскостей типа (100) и (101) на поверхности NiF_2 . Для учета наличия диффузии между гранями решались

диффузионные уравнения: $D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} + J_i - V_i = 0$; $i=1,2$, где D_i – коэффициенты диффузии, n_i – концентрации молекул, J_i – входящие потоки молекул, V_i – скорости роста. Далее, из геометрической модели поверхности определялись ширины граней в зависимости от их скоростей роста. На **рис. 6** показаны экспериментальные точки и аппроксимационная кривая отношения интенсивностей рефлексов 301 двух конкурирующих доменов. Результатом расчетов для слоев NiF_2 , выращенных при $T=350^\circ\text{C}$, были параметры: длина диффузии молекул на плоскости (101) – $\lambda_{101}=45\text{nm}$ и отношения времен встраивания в решетку на плоскостях (100) и (101) – $\tau_{100}/\tau_{101}=0.73$.

Пятая глава посвящена, главным образом, изучению кинетических процессов на поверхности растущих слоев CdF_2 . Эпитаксия производилась на подложках $\text{Si}(111)$. Структуры, исследовавшиеся в данной части работы, выращивались на предварительно нанесенном слое $\text{CaF}_2(111)/\text{Si}$ для предотвращения химической реакции CdF_2 с Si . Ввиду аналогичной с CaF_2 кристаллической решетки и малому различию в постоянных решетки,

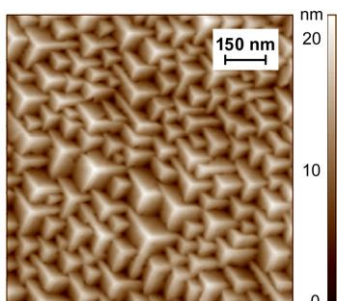


Рис. 7 Тетраэдрические пирамидальные особенности на поверхности CdF_2

CdF_2 на таком буферном слое также растет в ориентации (111). Структуры

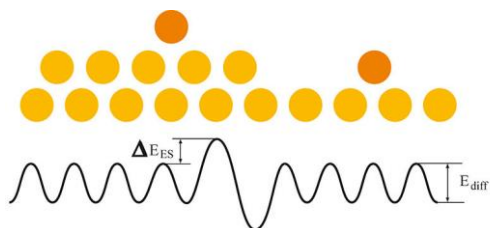


Рис. 8 Энергетический барьер Швёбеля, возникающий на границе моноатомной ступени

выращивались в большом диапазоне скоростей роста и преимущественно при температуре $T=300^{\circ}\text{C}$, как дающей наилучшее кристаллическое качество и вместе с тем позволяющей детально изучить кинетические явления на поверхности.

В процессе нанесения на поверхности слоя CdF_2 образуются тетраэдрические пирамидальные особенности (**рис. 7**), возникающие ввиду наличия на моноатомных ступенях так называемого энергетического барьера Швёбеля (**рис. 8**), препятствующего диффузионному потоку молекул с верхней террасы на нижнюю.

При фиксированных температуре и скорости осаждения молекул, размеры пирамидальных особенностей увеличиваются по мере увеличения толщины слоя, причем имеет место четкая степенная зависимость среднего размера пирамидальных особенностей от толщины слоя $\langle r \rangle \sim t^n$. Данное явление было описано Зигертом и Плишке в теоретической модели по кинетике молекул на поверхностях с разным рельефом [13]. Для случая с тетраэдрическим рельефом поверхности показатель $n=0.25$. В настоящей работе показатель $n=0.27 \pm 0.02$, что хорошо совпадает с теоретическими расчетами.

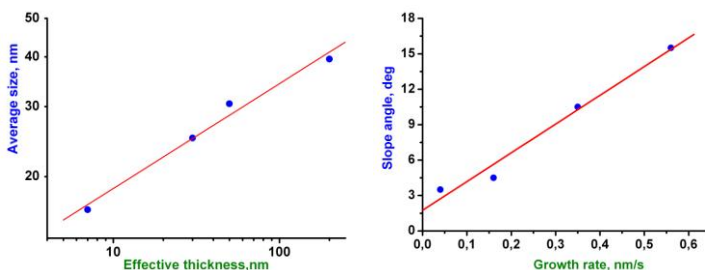


Рис. 9 Зависимость: (а, слева) среднего латерального размера тетраэдрических особенностей от толщины слоя; (b, справа) среднего угла наклона тетраэдрических особенностей от скорости роста

Помимо вышеописанного, также наблюдались и другие явления, ярко отражающие кинетическую природу процессов на поверхности CdF_2 . При фиксированной температуре изменялась скорость осаждения молекул на ростовую поверхность. Итогом при одинаковой толщине слоя CdF_2 являлся различный угол наклона тетраэдрических пирамидальных особенностей, причем имела место линейная зависимость среднего угла наклона этих особенностей от скорости роста. На **рис 9а** и **9б** показаны зависимости размера от толщины слоя и угла наклона от скорости роста особенностей.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

- Детально исследованы процессы роста эпитаксиальных слоев NiF_2 на гетероэпитаксиальных подложках 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 буферному слою CaF_2 для всех вариантов кристаллических пленок на подложках, использованных в данной работе.
- Установлено, что для слоев NiF_2 толщиной до 1 микрона на $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ имеет место стабилизация метастабильной орторомбической фазы NiF_2 , не наблюдавшейся ранее в кристаллах NiF_2 при нормальных условиях. Определено значение температуры, при котором рост пленки сопровождается ее разворотом относительно нормали к поверхности на 90° .
- С помощью различных методов изучены слои NiF_2 на гетероэпитаксиальных подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$. 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 фasetки CaF_2 . Имеет место явное доминирование, в виде увеличения площади покрытия структуры, одного домена над другим по мере возрастания толщины слоя NiF_2 , причем домен, площадь которого увеличивается по мере роста слоя, расположен на фasetке, обращенной в сторону источника осаждаемого вещества. Построена теоретическая модель для данного явления и вычислены характерные параметры кинетических процессов 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 монокристалл NiF_2 , кристаллографические оси которого определялись разворотом на 90° осей более «сильного» домена вокруг нормали к его фasetке.
- Продемонстрировано влияние кинетических процессов на формирование поверхности эпитаксиальных слоев CdF_2 . Установлено, что средний размер тетраэдрических пирамидальных особенностей на поверхности $\text{CdF}_2(111)$ имеет степенную зависимость от толщины выращенного слоя, а угол наклона пирамидальных особенностей прямо пропорционально зависит от скорости осаждения вещества на поверхность. Используя теорию Зигерта и Плишке, были проведены расчеты и вычислены коэффициенты для формулы зависимости размера особенностей от толщины выращенного слоя.
- 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 ионы 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} термина ${}^5\text{D}_1$ 4f оболочки для этого центра. Проведены теоретические расчеты, подтверждающие данное явление.

Основные результаты опубликованы в следующих печатных работах

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.Suturin, 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. Банщикова, 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 CdF₂-CaF₂:Eu на Si(111)**, ФТТ 55 (2013) 1396

Список цитируемой литературы

-
- ¹ К. Haefner and J.W. Stout, J.Appl.Phys., 37 (1966) 449
² Landolt-Bornstein Group III, vol. 27, subvol. J-1 Halides I
³ С. Кабалкина, Л. Верещагин, Л. Литягина, ФТТ, 11 (1969) 1040
⁴ Austin, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969)1282
⁵ J.D. Jorgensen, et al, Phys.Rev. (1977) 2212
⁶ A.Izumi, Y.Hirai, K.Tsutsui, N.S.Sokolov, Appl. Phys. Lett., 1995, 67 (19) 2792
⁷ S.V.Gastev, J.C.Alvarez, V.V.Vitvinsky, N.S.Sokolov, A.Yu.Khilko, SPIE 2706, (1995) 67
⁸ Б.В.Синицин, Т.В.Уварова, Фториды щелочноземельных элементов (Обзор литературы. - М.), ГИРЕДМЕТ, 51 (1973)
⁹ Erickson R.A. Phys. Rev., 90 (1953) 779
¹⁰ Бацанова Л.Р., Успехи Химии, июнь 1971г., том XL, выпуск 6, стр. 945
¹¹ Wilson A. Crichton, Pierre Bouvier, Bjoern Winkler, Andzej Grzechnik, Dalton Trans., 39 (2010) 4302
¹² L. Pasquali, S. D'Addato, G. Selvaggi, S. Nannarone, N.S. Sokolov, S.M. Sutturin, H. Zogg, Nanotechnology 12 (2001) 403
¹³ M. Siegert, M. Plischke, Phys.Rev.E, 53 (1996) 307