

УДК 535.36

©1993

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОНОННЫХ МОД В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$

*В.В.Александров, Ю.Б.Потапова, А.М.Дьяконов, Н.Л.Яковлев,  
Н.С.Соколов*

Методом мандельштам-бриллюэновской спектроскопии изучены спектры длинноволновых фононных возбуждений поверхности в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$  при изменении толщины слоя от 0 до 200 нм для различных азимутальных направлений в плоскости (110). Установлено, что азимутальная зависимость скорости релеевской моды для пленки толщины 10 нм качественно воспроизводит ход кривой для свободной поверхности  $\text{Si}(110)$  с 2.5% уменьшением самих скоростей. В пленках больших толщин (100–200 нм) азимутальная зависимость скорости релеевской моды и первой моды пленки становится близкой к характерным зависимостям материала пленки, причем в окрестности направления  $[\bar{1}10]$  первая мода пленки асимптотически описывается псевдоповерхностной акустической модой материала подложки. Сопоставление данных наблюдений с теоретическими значениями скорости поверхностных акустических мод наблюдений позволяет также сделать вывод о достаточной структурной однородности по глубине исследовавшихся структур  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$ .

Изучение физических свойств поверхности твердого тела является одной из наиболее важных задач физики конденсированного состояния.

Применение мандельштам-бриллюэновской (МБ) спектроскопии высокого разрешения позволяет весьма эффективно исследовать термодинамически равновесные длинноволновые акустические возбуждения поверхности (длинноволновые поверхностные фононы) [1,2]. В частности, этот метод позволил изучать не только поведение фононной поверхностной моды Релея, но и ряд особенностей поверхностного распределения фононов, характерных для упругоанизотропных веществ, таких как вытекающая или псевдоповерхностная мода, характеризующаяся волновым вектором  $\mathbf{q}$ , отклоненным в глубь кристалла [1–9].

Наличие пленки на свободной поверхности может существенным образом модифицировать первоначальное распределение поверхностных фононов, приводя к уменьшению скорости распространения релеевской волны, а также к появлению в фононном спектре локальных фононных мод типа Лява, Сезава, Стоунли [2,10–12].

Большинство работ по МБ исследованию слоистых структур посвящено системам на основе изотропных материалов или простым азимутальным направлениям на плоскостях высокой симметрии. В то же время наличие упругой анизотропии материалов подложки/пленки может приводить к изменению характера распространения как самой релеевской моды, так и мод более высоких порядков.

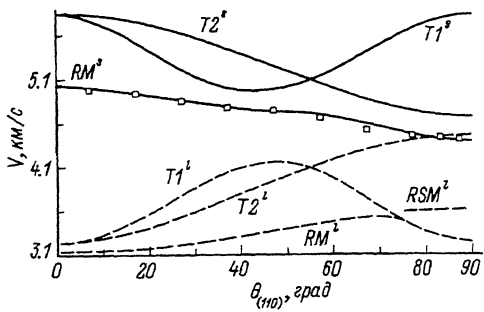


Рис. 1. Угловые зависимости скорости  $V$  поверхностных и объемных (сдвиговых) акустических волн в Si и  $\text{CaF}_2$  в плоскости (110).

Сплошные линии  $RM^s$ ,  $T1^s$ ,  $T2^s$  — результаты расчета для Si; штриховые  $RM^l$ ,  $T1^l$ ,  $T2^l$ ,  $PSM^l$  — результаты расчета для  $\text{CaF}_2$ ; точки — экспериментальные значения скорости релейской моды, полученные из спектров Мандельштама-Бриллюэна для кремния.

Это влияние может оказаться достаточно сильным в случае, когда упругая анизотропия приводит к качественно различному составу поверхностных фоновых акустических мод для исходных материалов. Гетероструктура  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$  — подобный случай.

Оба исходных материала принадлежат к кубической сингонии и характеризуются параметром упругой анизотропии  $\mu = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 1.57$  (Si) и 0.529 ( $\text{CaF}_2$ ) [3,13],  $C_{ij}$  — соответствующие упругие модули.

Акустические свойства плоскости (110) материалов подложки и пленки хорошо иллюстрируются расчетными кривыми рис. 1. Видно, что материалу подложки (Si) свойственно монотонное убывание величины скорости релейской моды с изменением азимута от  $[00\bar{1}]$  до  $[1\bar{1}0]$ , от 5.025 до 4.408 км/с (рис. 1). Здесь  $\theta_{(110)}$  — угол между кристаллографическим направлением  $[00\bar{1}]$  и саггитальной плоскостью. Плоскость эллипса смещения релейской волны перпендикулярна свободной поверхности при всех  $\theta_{(110)}$  и совпадает с саггитальной плоскостью при  $\theta_{(110)} = 0, 90^\circ$  [3]. На рис. 1 также нанесены угловые зависимости скоростей обеих поперечных объемных волн ( $T1^s$  и  $T2^s$ ).

Соответствующие теоретические кривые для случая плоскости (110) кристалла  $\text{CaF}_2$  нанесены в нижней половине рис. 1 штриховой линией. При  $\theta_{(110)} = 0$  ( $\mathbf{q} \parallel [00\bar{1}]$ ) эллипс поверхностного смещения релейской моды лежит в саггитальной плоскости. С ростом  $\theta_{(110)}$  плоскость эллипса становится не параллельной саггитальной. По мере приближения к направлению  $[1\bar{1}0]$  ( $\theta_{(110)} = 90^\circ$ ) поверхностная волна постепенно вырождается в линейно-поляризованную сдвиговую волну. В некоторой окрестности направления  $[1\bar{1}0]$  ( $\theta_{(110)} = 75 - 90^\circ$ ) существует волна утечки, причем при  $\theta_{(110)} = 90^\circ$  волновой вектор волны утечки оказывается в плоскости поверхности, а сама волна представляет собой «чистую» релейскую моду [3].

Такое различие акустических свойств поверхности материалов подложки (монотонный ход зависимости величины скорости поверхностной волны от азимутального направления) и пленки (псевдоповерхностная мода в окрестности направления  $[1\bar{1}0]$ ) могло привести к особенностям распространения как самой релейской моды, так и мод высших порядков.

Представлялось необходимым экспериментально зарегистрировать все типы фоновых возбуждений такой системы, изучить их поведение в зависимости от толщины слоя в структуре и направления распространения упругого возмущения.

В настоящее время исследованию использовались гетероструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$ , выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке исследовательского типа [14]. Кристаллическое качество и морфология поверхностных пленок контролировались с помощью дифракции быстрых электронов.

Для получения спектров поверхностного рассеяния света применялась спектральная установка с пятипроходным интерферометром Фабри-Перо фирмы «Burleigh» с системой накопления данных и стабилизации. Методика получения спектров МБ при рассеянии от непрозрачных образцов, а также условия их регистрации приведены в [15].

Для расчета теоретической зависимости скорости упругих поверхностных мод от  $\theta_{(110)}$  для структур с различной толщиной слоя применялся алгоритм, разработанный в [4,10,16], описание которого будет в дальнейшем опубликовано.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Частотные сдвиги основных МБ компонент спектра рассеянного света, пересчитанные в единицы скорости в случае свободной поверхности кремния (110), нанесены на рис. 1 в виде точек. Они хорошо совпадают с расчетной кривой для волны Релея.

Скорость релеевской моды для кристалла  $\text{CaF}_2$  нами не измерялась в связи с наличием в нем сильного упругооптического взаимодействия объемного характера [2]. Следует, однако, отметить, что исследования, проведенные нами в непрозрачных кристаллах  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbS}$ , характеризующихся аналогичными  $\text{CaF}_2$  значениями параметра упругой анизотропии ( $\mu_{\text{PbTe}} = 0.307$ ,  $\mu_{\text{PbS}} = 0.508$  [3,13]), показали, что в окрестности направления  $[00\bar{1}]$  положение МБ спутника в спектре соответствует релеевской моде, в то время как для направлений, близких  $[\bar{1}10]$ , соответствует волне утечки. Последнее обусловлено особенностями поверхностного рассеяния света, чувствительного в основном лишь к нормальным возмущениям поверхности образца, а также преобладающим типом смещения частиц в релеевской моде и в волне утечки для данных направлений распространения упругого возмущения [2,17,18].

На рис. 2–5 представлены азимутальные зависимости скорости релеевской и собственных мод пленки для различных значений толщины пленки  $h$  (нм): 10 (рис. 2), 100 (рис. 3), 140 (рис. 4), 200 (рис. 5). Положение максимумов в МБ спектрах рассеянного света указано точками. Сплошные линии — результаты расчета фоновых спектров для гетероструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$ , штриховые линии — теоретические кривые рис. 1.

В случае пленки толщины 10 нм (рис. 2) наличие последней приводит к незначительному относительно свободной поверхности (110) кремния пропорциональному уменьшению скорости релеевской моды для всех значений  $\theta_{(110)}$  (примерно на 2.5%), причем характер смещения частиц в релеевской моде зависит от угла  $\theta_{(110)}$  аналогично тому, как это имело место в случае свободной поверхности кремния. Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные хорошо ложатся на теоретическую кривую.

Спектральный состав поверхностных фоновых мод кардинальным образом меняется в случае гетероструктур с большими значениями толщины слоя,  $h \geq 100$  нм (рис. 3).

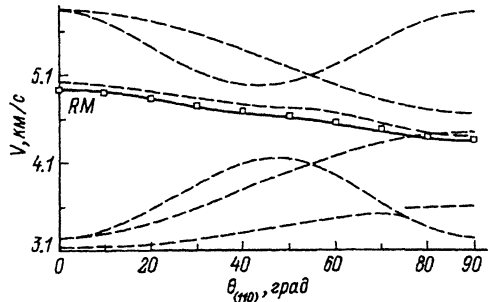


Рис. 2. Угловые зависимости скорости  $V$  поверхностных и объемных (сдвиговых) акустических волн в Si и  $\text{CaF}_2$  (в плоскости (110)) и в гетероструктуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (110).

Толщина слоя  $\text{CaF}_2$   $h = 10$  нм. Штриховые линии имеют тот же смысл, что и на рис. 1. Сплошные линии — результат расчета для релейской моды в гетероструктуре. Точки — то же, что и на рис. 1.

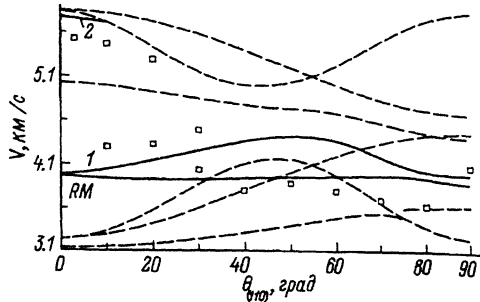


Рис. 3. Угловые зависимости скорости  $V$  поверхностных (релейской и локализованных мод) и объемных (сдвиговых) акустических волн в Si и  $\text{CaF}_2$  (в плоскости (110)) и в гетероструктуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (110).

Толщина слоя  $\text{CaF}_2$   $h = 100$  нм. Штриховые линии имеют тот же смысл, что и на рис. 1. Сплошные линии — результаты расчета для моды Релея (RM) и мод 1 и 2 в гетероструктуре. Точки — то же, что и на рис. 1.

1) При этом в спектре поверхностных возбуждений появляются новые спектральные составляющие (моды 1, 2; рис. 3), соответствующие собственным модам пленки.

2) Поведение релейской моды начинает походить на соответствующую зависимость в материале пленки ( $\text{CaF}_2$ ) как по характеру азимутальной зависимости величины скорости, так и по типу поверхностного смещения частиц в волне. Если при  $\theta_{(110)} = 0$  смещение частиц в релейской моде происходит в саггитальной плоскости, то в окрестности направления  $[1\bar{1}0]$  смещение частиц происходит в плоскости поверхности (110), как это должно иметь место в материале пленки, причем следующая мода 1 пленки в области углов  $\theta_{(110)} = 80 \div 90^\circ$  играет роль «псевдоповерхностной моды», характеризующейся преобладанием саггитально ориентированных колебаний для этого диапазона азимутальных направлений. Подобные наблюдения собственной моды пленки, асимптотически

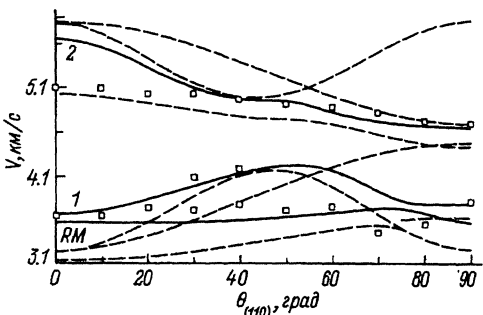


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, при  $h = 140$  нм.

Сплошные линии — результаты расчета для моды Релея (RM) и мод 1, 2, 3 в гетероструктуре. Обозначения, как на рис. 1.

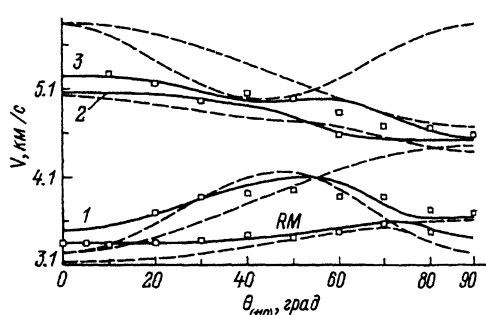


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, при  $h = 200$  нм.

описываемой псевдоповерхностной акустической модой материала пленки, сделанные ранее, авторам неизвестны. С уменьшением угла  $\theta_{(110)}$  эта мода становится все менее «саггитальной», превращаясь при  $\theta_{(110)} = 0$  в моду Лява.

В небольшом диапазоне азимутальных направлений ( $\theta_{(110)} = 0 \div 10^\circ$ ) существует также мода 2 с преобладающим саггитально ориентированным смещением частиц (мода Сезавы).

Корреляция между экспериментальными и теоретическими значениями скорости поверхностных акустических волн в этом случае оказалась заметно хуже, чем это имело место для свободной поверхности (110) кремния, а также для гетероструктуры с  $h = 10$  нм.

Это обстоятельство связано с особенностями эпитаксиального роста фторидов. В кристаллической структуре флюорита минимальной свободной энергией обладает грань (111), поэтому плечки фторидов на поверхности Si(110) вырастают с фасетками {111}, имеющими вид гофр, ребра которых направлены вдоль  $[1\bar{1}0]$  [19]. Такая морфология пленок  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$  получается лишь при большой температуре роста,  $850^\circ\text{C}$ , при которой выращены пленки 10, 140 и 200 нм. При меньших температурах в пленке вдобавок к гофрам возникают островки с плоскостью (111), параллельной плоскости подложки. Такая смесь составляет пленку с толщиной 100 нм, выращенную при  $770^\circ\text{C}$ , и обуславливает большое расхождение вычисленных и измеренных значений скоростей поверхностных мод.

Величина рассогласования экспериментально определенных и расчетных значений скорости акустических мод заметно меньше в более толстых пленках ( $h = 140$  нм — рис. 4, 200 нм — рис. 5) с нормальной эпитаксиальной ориентацией.

Значение скоростей релеевской волны, а также моды 1 при этих значениях  $h$  понижается на 10–15%, однако азимутальное поведение данных волн — величина скорости, преобладающий характер смещений — аналогично случаю гетероструктуры с толщиной слоя в 100 нм (рис. 3). В дополнение в спектре акустических колебаний поверхности появляется еще одна собственная мода 3.

Наличие анизотропии акустических свойств материалов пленки и подложки приводит к различным зависимостям скоростей мод разных типов (Лява и Сезавы) от толщины слоя  $\text{CaF}_2$ . С ростом толщины пленки от 120 до 200 нм скорость преимущественно саггитальной волны 2 уменьшается слабее, чем у моды 3 типа Лява (см. чередование кривых 2, 3 на рис. 4, 5).

Следует отметить, что если угловые зависимости скоростей двух нижних мод (релеевской и первой) с ростом  $h$  все в большей степени приближается к характерным зависимостям материала пленки, то поведение мод более высоких порядков коррелирует с поведением соответствующих кривых материала подложки.

Большее влияние свойств подложки на распространение мод высших порядков обусловлено их относительно меньшей степенью приповерхностной локализации [10, 12]. Последнее, в частности, делает их более чувствительными к упругим свойствам и структуре приинтерфейсной области.

Результаты наших измерений показывают, что, за исключением направлений, близких к  $[001]$  в случае с  $h = 140$  нм, отклонения экспериментально определенных значений скоростей поверхностных волн разных

порядков примерно одинаковы. Это позволяет сделать вывод о достаточной однородности упругих свойств исследовавшихся образцов с  $h = 140$  и  $200$  нм по их толщине и об отсутствии значительных структурных нарушений в приинтерфейсной области.

Уменьшение скорости распространения моды 2 в области углов  $\theta_{(110)} = 0$  в пленке  $140$  нм может, на наш взгляд, быть связанным со специфическим влиянием гофр на поверхности пленки на распространение поверхностных акустических волн в направлении, перпендикулярном ребру гофр [20,21].

Тот факт, что этот эффект наиболее ярко проявляется в пленке  $140$  нм, может быть связан с большей упорядоченностью размеров гофр, что может быть вызвано подходящим направлением разориентации поверхности подложки ( $\approx 10'$ ) относительно точной плоскости (110).

## Заключение

Методом МБ спектроскопии изучены спектры длинноволновых фоновых возбуждений поверхности в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$  при изменении толщины слоя от  $0$  до  $200$  нм для различных азимутальных направлений в плоскости (110). В спектрах рассеянного света устойчиво регистрировались компоненты, относящиеся как к поверхностным акустическим возбуждениям релеевского типа, так и к собственным модам пленки 1–3.

Установлено, что азимутальная зависимость скорости релеевской моды для пленки толщины  $10$  нм качественно воспроизводит ход кривой для свободной поверхности  $\text{Si}(110)$  с  $2.5\%$  уменьшением самих скоростей. В пленках больших толщин ( $h = 100 \div 200$  нм) азимутальная зависимость скорости релеевской моды и моды 1 пленки становится близкой к характерным зависимостям материала пленки, причем в окрестности направления  $[1\bar{1}0]$  первая мода пленки асимптотически описывается псевдоповерхностной акустической модой материала подложки.

Сопоставление данных наблюдений с теоретическими значениями скорости поверхностных акустических мод наблюдений позволяет также сделать вывод о достаточной структурной однородности по глубине исследовавшихся структур  $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)$ .

## Список литературы

- [1] Sandercock J.R. // *Solid State Comm.* 1978. V. 26. P. 547–551.
- [2] Nizzoli F., Sandercock J.R. // *Dynamical Properties of Solids. V. 6* / Ed. G.K.Horton and A.A.Maradudin. Amsterdam, North-Holland, 1990. P. 281–335.
- [3] Farnell G.W. // *Physical Acoustics. V. 6* / Ed. W.P.Mason and R.N.Thurston. N. Y., Academic Press, 1970. P. 109–166.
- [4] Velasco V.R., Garcia-Moliner F. // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. P. 2237–2256; *Solid State Comm.* 1980. V. 33. P. 1–5.
- [5] Aleksandrov V.V., Velichkina T.S., Mozhaev V.G., Yakovlev I.A. // *Solid State Comm.* 1991. V. 77. P. 559–561.
- [6] Carlotti G., Fioretti D., Giovannini D. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 257.
- [7] Александров В.В., Величкина Т.С., Потопов Ю.Б., Яковлев И.А. // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 102. С. 1891–1897.
- [8] Aleksandrov V.V., Velichkina T.S., Potapova Ju.B., Yakovlev I.A. // *Physics Letters A.* 1992. V. 171. P. 103–107.
- [9] Aleksandrov V.V., Vorob'ev P.A., Velichkina T.S., Potapova Ju.B., Yakovlev I.A. // Preprint N 9/1992. Physics Dept. Moscow State University, 1992. С. 1–19.
- [10] Zannoni R., Bell J.A., Stegeman G.I. et al. // *Thin Solid Films.* 1987. V. 154. P. 225–241.
- [11] Karanikas J.M., Sooryakumar R., Phillips J.M. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. P. 3407–3410.

- [13] Landolt-Bornstein. Numerical Data and Funct. Relationships in Sci. and Technology. New Series. Group III. V. 1.17/f. Springer, Berlin, 1966, 1983.
- [14] Гастев С.В., Новиков С.В., Соколов Н.С. и др. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 961-964.
- [15] Aleksandrov V.V., Velichkina T.S., Voronkova V.I. et al. // Physics Letters A. 1989. V. 142. P. 307-311.
- [16] Sanz-Velasco E., Hardin-Duparc O., Velasco V.R. // Surf. Sci. 1983. V. 126. P. 202-207.
- [17] Александров В.В., Величкина Т.С., Воронкова В.И. и др. // Препринт № 10/1989. М., МГУ. 1989. С. 1-5; Phys. Letters A. 1992. V. 170. P. 165-170.
- [18] Aleksandrov V.V., Vorob'ev P.A., Velichkina T.S., Potapova Ju.B., Yakovlev I.A. // Preprint N 1/1993. Physics Dept. Moscow State University, 1993. С. 1-5.
- [19] Schowalter L.J., Fathawer R.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. 44. P. 1026-1032.
- [20] Glass N.E., Maradudin A.A. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 796-805.
- [21] Dutcher J.R., Lee S., Hillebrands B., McLaughlin G.J., Nickel B.G., Stegeman G.I. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2464-2467.

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

Поступило в Редакцию  
5 июля 1993 г.