

УДК 535.36

©1993

**СПЕКТРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОНОННЫХ  
ВОЗБУЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$   
ПО ДАННЫМ МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

*В.В.Александров, Ю.Б.Потапова, П.А.Воробьев,  
А.М.Дьяконов, Н.Л.Яковлев*

Методом мандельштам-бриллюэновской спектроскопии изучены спектры длинноволновых фоновых возбуждений поверхности в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  при изменении толщины слоя от 0 до 400 нм для различных азимутальных направлений в плоскости (111). Экспериментально определенные значения скорости звука сопоставлены с расчетными (вычисления проводились с использованием объемных значений упругих параметров материалов подложки и пленки). Экспериментальные значения скорости соответствуют расчетным, за исключением случая, когда толщина слоя составляла 100 и 120 нм и скорость звука оказывалась на 5–8% ниже теоретической, что может объясняться сильно выраженным при данной толщине слоя влиянием деформации несоответствия на упругие свойства структуры.

Мандельштам-бриллюэновская спектроскопия (МБ) успешно применяется для исследования равновесных фононов гиперзвукового диапазона в твердых телах. Особенно интересны фоновые спектры поверхности, где наряду с модами релеевского типа присутствует целый континуум состояний, обусловленных взаимодействием с границей дебаевских волн объемного происхождения [1–7]. Компоненты спектров МБ, связанные с поверхностными фоновыми возбуждениями, удается регистрировать практически лишь в непрозрачных веществах, так как только в них чисто поверхностное рассеяние не маскируется обычным фотоупругим рассеянием в объеме образца.

Наличие пленки на поверхности твердого тела приводит к изменению скорости распространения релеевской моды и появлению при определенных условиях в спектре мод более высокого порядка — волн Лэмба (Сезавы), Лява и Стоунли [8].

Указанные особенности фоновой системы находят свое отражение в спектрах рассеяния света — в них появляются соответствующие МБ-компоненты.

Используя методику, предложенную Дж.Сандеркоком (см., например, [9]), в целом ряде работ удалось наблюдать МБ-спектры; обусловленные различными фоновыми возбуждениями в системах с тонкими слоями и гетероструктурах [10–13].

Основная часть перечисленных работ сосредоточена на исследовании изотропных тел или наиболее простых направлений в кристаллах. В то же время несомненный научный и практический интерес вызывает изучение более сложных объектов; состоящих, например, из анизотропной

подложки и созданной на ней слоистой структуры той или иной степени сложности, поскольку, как известно, в материалах пленки и подложки при этом могут существовать достаточно интенсивные спектральные составляющие объемного происхождения, относящиеся к вытекающим поверхностным акустическим модам или волнам утечки [14].

Цель настоящей работы — на примере гетероструктур, выращенных на подложках кубической симметрии и находящихся широкого применение в современной микроэлектронике, проанализировать спектры фоновых возбуждений поверхности в этих системах, сопоставить теоретически рассчитанные спектры фоновых возбуждений системы с экспериментально наблюдаемыми МБ-спектрами.

Представлялось необходимым выявить все типы возбуждений системы и проследить за их поведением при изменении толщины слоя в структуре и направления распространения упругого возмущения.

## 1. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , характеризующиеся высоким кристаллическим совершенством слоя флюорида кальция. Эпитаксиальные слои  $\text{CaF}_2$  на  $\text{Si}(111)$  были выращены в ФТИ РАН методом молекулярно-лучевой эпитаксии в установке исследовательского типа [15] при температурах подложки  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ . Скорость роста слоев  $2\text{--}3\text{ нм/мин}$ . Тяжи, наблюдаемые на картинах дифракции быстрых электронов на отражение во время роста, указывали на монокристаллический характер слоев  $\text{CaF}_2$ , а также на гладкость их поверхности в атомном масштабе.

Спектральная часть работы выполнялась на кафедре физики кристаллов физического факультета МГУ. Для получения спектров рассеянного света применялась спектральная установка с пятипроходным интерферометром Фабри–Перо фирмы «Burgleigh» с пьезоэлектрическим сканированием по спектру и системой стабилизации и накопления данных. Источником света служил одночастотный аргоновый лазер «Spectra Physics» модели 165-03. Рассеяние возбуждалось светом с длиной волны  $\lambda = 514.5\text{ нм}$  и мощностью  $\approx 50 \div 100\text{ мВт}$ . Свет, рассеянный образцами, наблюдался под углом  $180^\circ$  к падающему пучку. Область дисперсии в наших опытах равнялась  $56.0, 58.2$  и  $22.4\text{ ГГц}$ , а коэффициент резкости превышал  $60$  в большинстве опытов. Электрический вектор  $\mathbf{E}$  в падающей световой волне лежал во всех опытах в плоскости падения света на образец. Углы падения света на образец  $\alpha$  изменялись в пределах от  $40$  до  $70^\circ$ .

При записи спектров рассеянного света основная часть мощности излучения с помощью акустооптического модулятора подавалась на кристалл лишь в момент прохождения спектроанализатором выделенной спектральной области, содержащей исследуемые МБ-компоненты. Это существенно ослабляло сильный световой паразитный сигнал несмещенной частоты. Время записи спектров  $1\text{--}3\text{ ч}$ .

Для расчета теоретической зависимости скорости упругих поверхностных мод от толщины слоя применялся алгоритм, предложенный в [8], на основе которого была разработана программа для IBM PC. Была также разработана специальная программа для расчета спектров акустических возбуждений для свободных поверхностей и кристаллических слоев на анизотропной подложке, описание которой будет в дальнейшем опубликовано.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены записи спектров МБ-света, рассеянного естественной поверхностью Si(111)(a), а также структурой CaF<sub>2</sub>/Si(111) при различной толщине пленки  $h(b-z)$  в случае, когда звуковые волны распространялись вдоль направления  $[1\bar{1}0]$  в плоскости слоя ( $\theta_{(111)} = 0^\circ$ ). Здесь  $\theta_{(111)}$  — угол между кристаллографическим направлением  $[1\bar{1}0]$  и плоскостью падения света на образец. Сдвиг МБ-компонент указан в единицах скорости  $V$ ,  $V = \Delta f \lambda / (2 \sin(\alpha))$ , где  $\Delta f$  — частота.

Как было показано в [16,17], доминирующим в таких системах является рассеяние света на изгибных деформациях поверхности образца, определяемых главным образом нормальной составляющей поверхностных возмущений. Расчетные спектры нормальных поверхностных акустических возбуждений этих систем в относительных единицах также приведены на рис. 1 (штриховая линия).

В верхней части рис. 1,а представлено сечение образца плоскостью падения света на образец. Здесь  $k_i$ ,  $k_s$ ,  $q_R$  — волновые векторы падающего и рассеянного света и поверхностной гиперзвуковой волны соответственно.

Из рис. 1 видно, что в спектре света, рассеянного свободной поверхностью Si(111), имеются интенсивная МБ-компонента, соответствующая поверхностной волне релеевского типа, и слабая составляющая, связанная с волной утечки. С ростом толщины пленки от 0 до 30 нм (рис. 1,а-в) наблюдается уменьшение интенсивности релеевской МБ-составляющей спектра, сопровождающееся некоторым ее смещением в сторону меньших частот. Это уменьшение интенсивности связано с приближением толщины слоя  $h$  к критическому значению, при котором происходит интерференционное гашение света, рассеянного обеими поверхностями слоя [16,18,19].

Следует отметить, что при изменении  $h$  от 0 до 30 нм как в расчетном акустическом спектре, так и в спектре рассеянного образцом света наблюдается некоторый рост интенсивности псевдоповерхностной составляющей, причем с увеличением толщины пленки уменьшается частотный сдвиг соответствующих компонент расчетного спектра акустических возбуждений и соответствующих МБ-линий.

Во всех случаях (рис. 1,а-в) спектральный состав МБ-света коррелирует с расчетным акустическим спектром.

При дальнейшем росте толщины слоя ( $h = 100, 120$  нм; рис. 1,г,д) отмечается заметное несоответствие наблюдаемых и теоретических значений скорости звука, что существенно осложняет интерпретацию спектральной МБ-линии, соответствующей  $V \simeq 4.5$  км/с ( $h = 100$  нм; рис. 1,г) и  $V \simeq 5.1$  км/с ( $h = 120$  нм; рис. 1,д).

При этом наблюдается уменьшение скорости релеевских волн  $V_R$  относительно теоретического значения примерно на 7%. Аналогичное явление отмечалось в работах [16,18] для пленок с толщиной  $h = 65$  и 100 нм.

Отметим, что в слоях достаточно малой толщины ( $h = 20, 30$  нм) близость подложки может оказывать маскирующее действие на поведение упругих свойств слоя в зависимости от возможных структурных нарушений. С другой стороны, пленки толщиной  $h \simeq 100$  нм характерны тем, что в них наблюдается максимальная (как функция толщины) величина плоского растяжения [20]. Это растяжение возникает при охлаждении

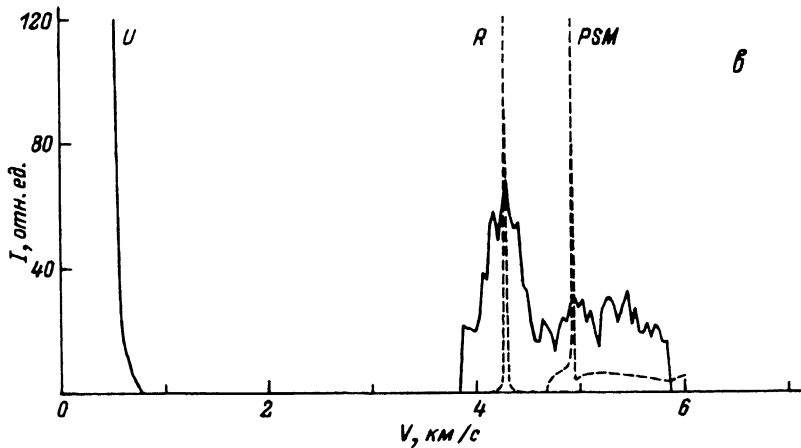
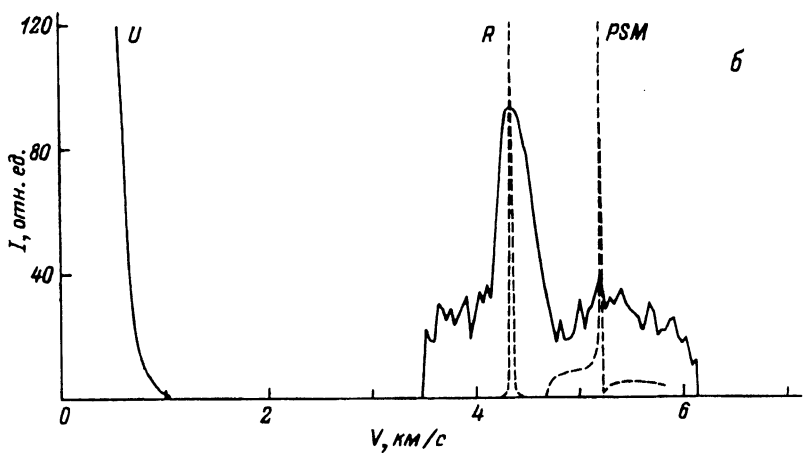
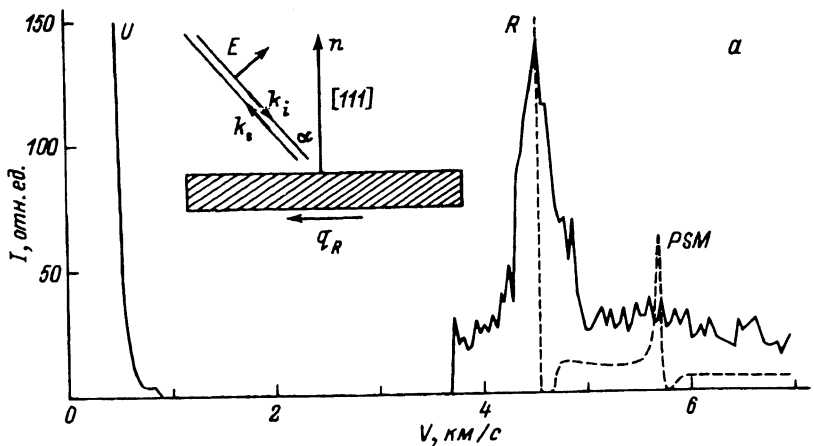


Рис. 1.

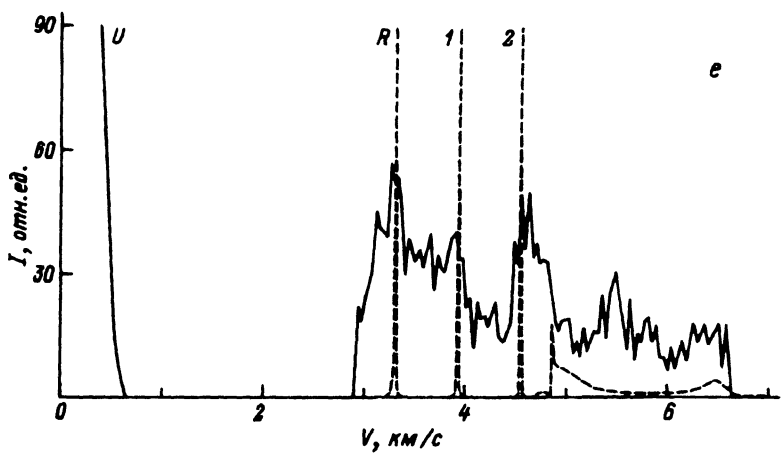
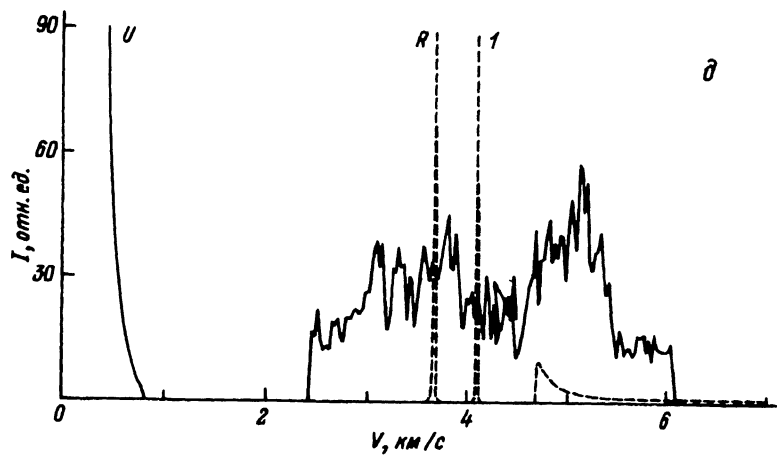
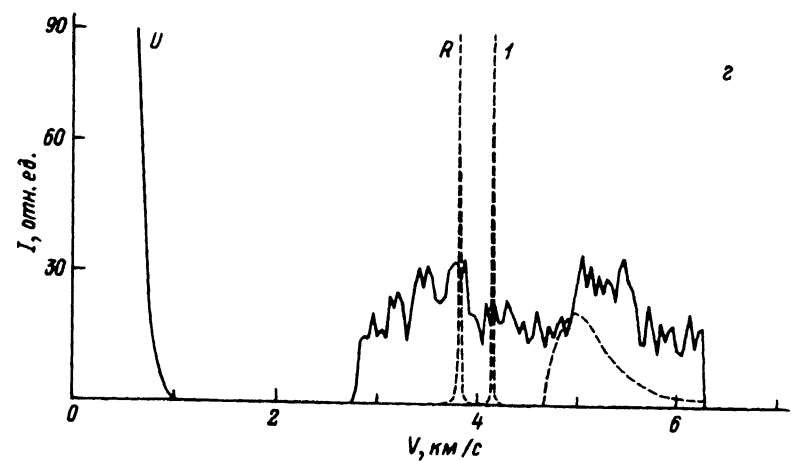


Рис. 1.

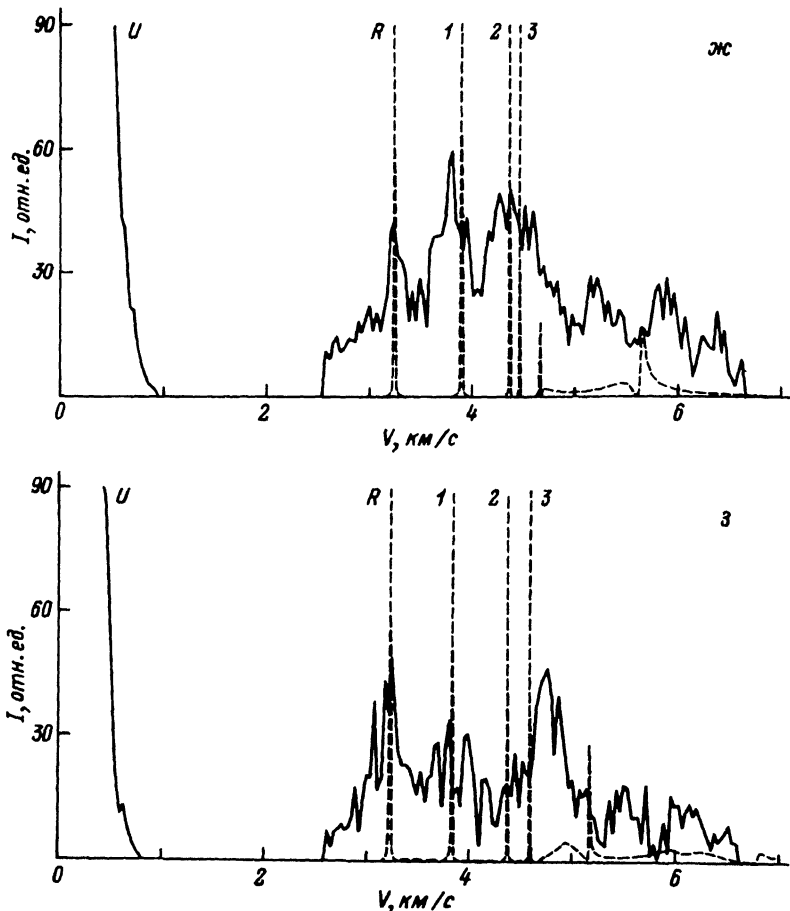


Рис. 1. Спектры интенсивности МБ-компонента для образцов со свободной поверхностью Si(111) (а) и гетероструктуры CaF<sub>2</sub>/Si(111) со слоем флюорита толщиной  $h = 20$  (б), 30 (в), 100 (г) см. также [24], 250 (е), 330 (ж), 400 нм (з).  $\alpha = 60^\circ$ ,  $\theta_{(111)} = 0^\circ$  ( $q_R \parallel [1\bar{1}0]$ ).  $U$  — несмещенная компонента спектра. Наличие пьедестала у МБ-компонент связано с применением сегментирования при сканировании интерферометра Фабри-Перо по спектру. Штриховая линия — расчетный спектр нормальных акустических возмущений поверхности, вычисленный с использованием объемных значений упругих постоянных материала пленки и подложки [25].  $R, 1, 2, 3, PSM$  — компоненты расчетного спектра, относящиеся к релеевской моде, модам высших порядков, а также к волне утки соответственно. Направление распространения акустических волн  $[1\bar{1}0]$  в плоскости (111).

структур от температуры роста до комнатной из-за того, что коэффициент термического расширения флюорита больше, чем у кремния.

На различие измеренных и рассчитанных значений скорости звука может оказывать влияние дефектность приинтерфейсного слоя пленки, в котором располагаются как дислокации несоответствия решетке, так и дислокации, возникающие при релаксации термических напряжений в пленке. Концентрация дефектов в этом слое, как правило, увеличивается с увеличением толщины пленки [21]. Следовательно, пленка толщиной 30 нм должна быть более совершенной, чем пленка толщиной 100 нм. В то же время толщина дефектного слоя около 20 нм [22], так что в более тол-

стых пленках его вклад уменьшается и согласие теории и эксперимента улучшается (рис. 1,  $\delta$ -э).

С ростом толщины слоя от 120 до 400 нм (рис. 1,  $\delta$ -э) как акустический, так и оптический спектры обогащаются новыми компонентами, определяемыми собственными модами системы, причем наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных максимумов.

Как следует из [16, 18, 19], интенсивность как релеевской компоненты, так и компонент, соответствующих собственным модам пленки, при увеличении толщины слоя от 100 до 400 нм должна изменяться незначительно, что и наблюдается на опыте.

Расчеты спектров нормальных акустических возмущений поверхности для  $\theta_{(111)} = 0^\circ$ , проведенные для различных значений параметра  $h$ , показывают, что если первая собственная мода пленки появляется в результате трансформации с ростом  $h$  волны утечки (*PSM* линия на рис. 1,  $a$ - $e$ ; линия 1 на рис. 1,  $z$ ), то появление мод более высокого порядка осуществляется за счет «подкачки» со стороны упругого континуума подложки в окрестности его низкочастотной границы,  $V = 4.676$  км/с (рис. 1,  $\delta$ -э).

По своему характеру как сама релеевская мода, так и моды более высоких порядков являются «смешанными», поскольку соответствующие смещения частиц не принадлежат ни к саггитальной плоскости, ни к плоскости поверхности (111).

«Чистым» направлением в исследовавшейся плоскости (111), т.е. направлением, при котором соответствующие модам упругие возбуждения поверхности разделяются по характеру смещения частиц на «саггитальные» (волны Лэмба (Сезавы)) и поляризованные в плоскости поверхности (волны Лява), является направление  $[2\bar{1}1]$  ( $\theta_{(111)} = 30^\circ$ ), характеризующее для материала подложки поворотом плоскости эллипса смещения частиц в релеевской волне в саггитальную плоскость и вырождением псевдоповерхностной моды в волну объемного типа [14].

Соответствующие МБ-спектры представлены на рис. 2. Возбуждения типа Лява не дают вклада в спектр нормальных колебаний поверхности (см. отсутствие мод 1, 3, 5 в расчетном спектре), и соответствующие компоненты МБ на опыте не наблюдаются.

Положение линий, соответствующих теоретически предсказанным нормальным акустическим возбуждениям, в случае структур с толщиной слоя  $h < 100$  нм,  $h > 120$  нм хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемыми компонентами рассеяния МБ (рис. 2,  $a$ - $e$ ,  $e$ - $z$ ). В случае, когда толщина слоя оказывается равной 100, 120 нм, на опыте регистрируется уменьшение скорости звука относительно ее теоретического значения, аналогичное тому, как это было в случае направления  $[1\bar{1}1]$  ( $\theta_{(111)} = 0^\circ$ ).

Рассогласования между экспериментальными и теоретическими значениями скорости акустических мод для пленок с  $h = 100, 120$  нм, а также отсутствие образцов с  $h = 50 \div 80$  нм не позволили нам детально проанализировать динамику возникновения в спектре акустических колебаний поверхности компоненты, которая соответствует моде 2 (в данном случае являющейся собственной модой 1 пленки типа Лэмба (Сезавы)), возникающей из низкочастотной части объемного спектра подложки.

Из рис. 2,  $z$  также видно, что при  $h = 120$  нм степень рассогласования между экспериментально определенными и расчетными значениями скоростей для разных акустических мод различна, что может в свою оче-

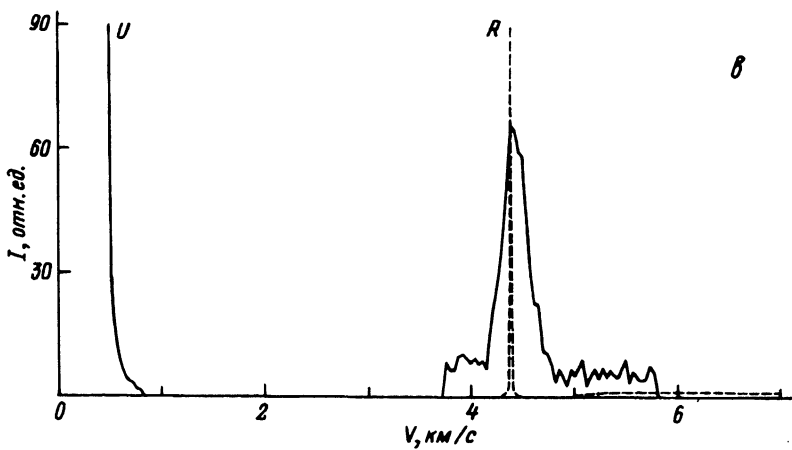
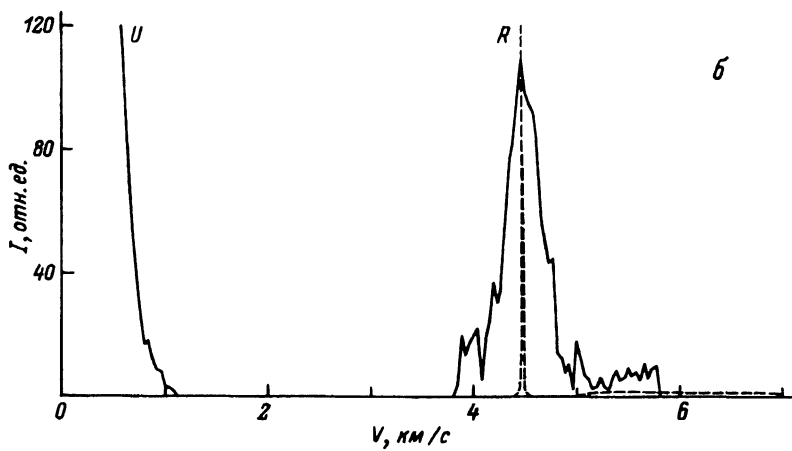
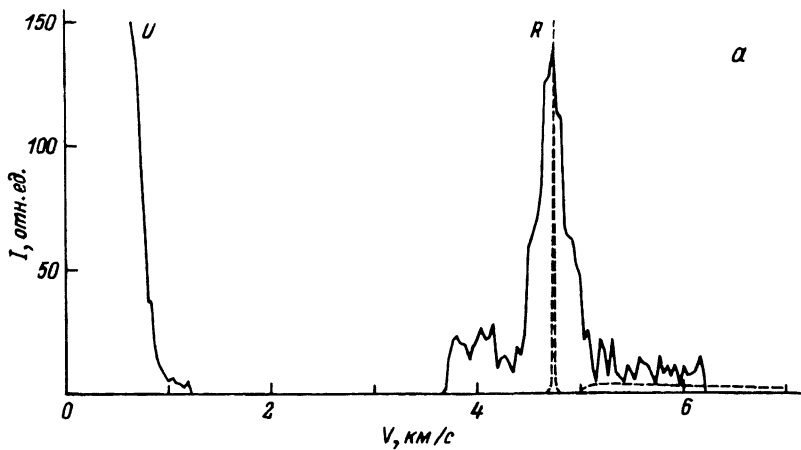


Рис. 2.



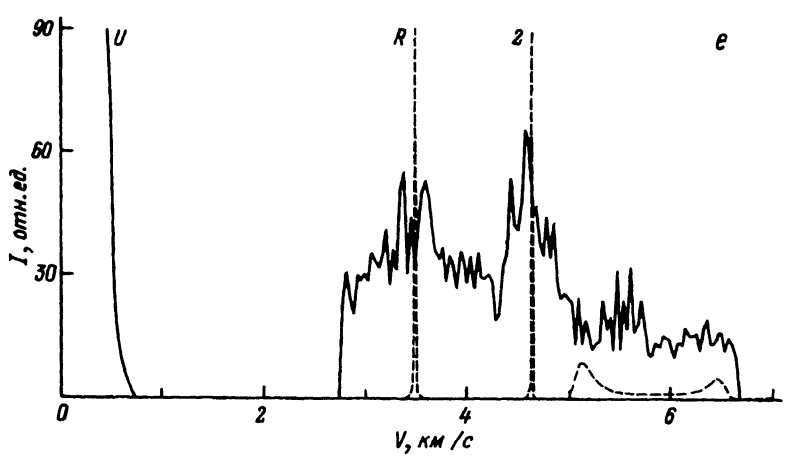
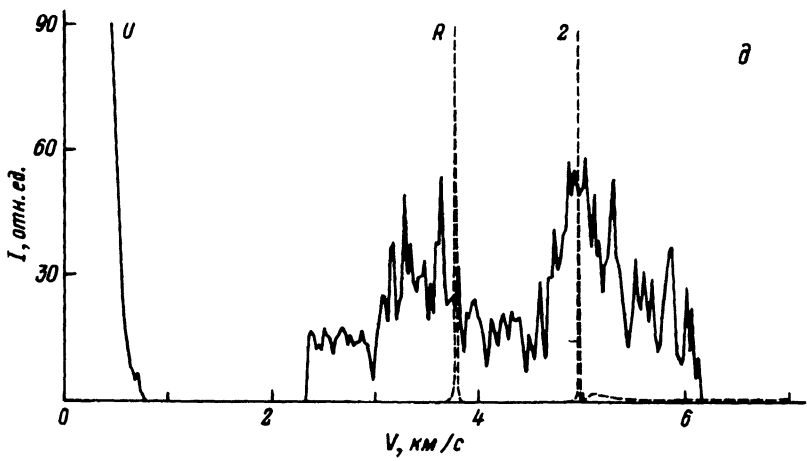
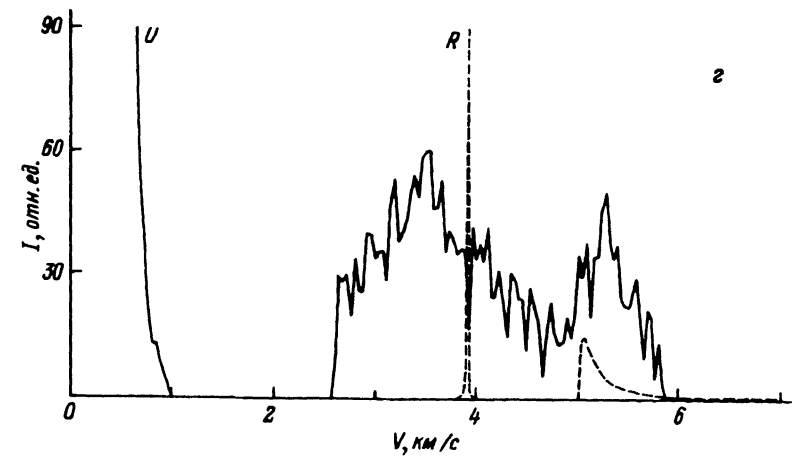


Рис. 2.

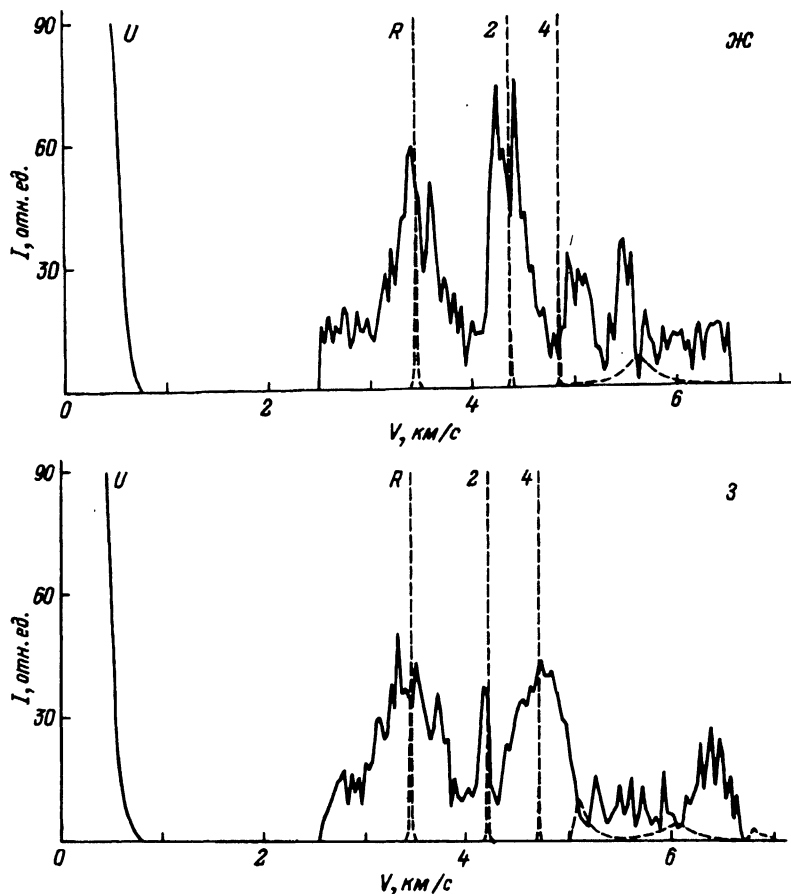


Рис. 2. Спектры интенсивности МБ-компонент для образцов со свободной поверхностью Si(111) (а) и гетероструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  со слоем флюорита толщиной  $h = 20$  (б), 30 (в), 100 (г), 120 (д), 250 (е), 330 (ж), 400 нм (з).

$\theta_{(111)} = 30^\circ$  ( $q_R \parallel [2\bar{1}1]$ ). Штриховая линия — расчетный спектр нормальных акустических возмущений поверхности, вычисленный с использованием объемных значений упругих постоянных материала пленки и подложки [25]. R, 2, 4 — компоненты расчетного спектра, относящиеся к релеевской моде, а также к модам высших порядков соответственно. Направление распространения акустических волн  $[2\bar{1}1]$  в плоскости (111).

редь быть обусловлено неоднородным распределением деформации несоответствия по толщине для данного значения  $h$ .

Отметим, что моды высоких порядков, локализованные по толщине в слое, относительно больше, чем это имеет место в случае релеевской моды [8,18], оказываются более чувствительными к структуре и механическим свойствам слоя  $\text{CaF}_2$  в околоинтерфейсной области. В полученных МБ-спектрах поверхностного рассеяния света для пленок с  $h = 250 \div 400$  нм (рис. 1, д-з, рис. 2, д-э) отличие экспериментально полученных и расчетных значений приблизительно одинаково как для волн Релея, так и для мод более высоких порядков. Последнее позволяет сделать вывод о достаточной однородности гипер акустических свойств пленки практически по всей ее толщине.

С другой стороны, расчеты поверхностных акустических возбуждений не предсказывают наличия сильных спектральных составляющих вблизи низкочастотной границы объемного спектра подложки даже в тех случаях, когда в этих спектральных областях регистрируются интенсивные МБ-составляющие (рис. 1, *d-ж*, рис. 2, *e-з*; см. также работу [18], рис. 1, *c-d*). Вытекающие моды по самой структуре должны быть гораздо более чувствительными к механическим свойствам интерфейса, чем собственные моды таких систем. Поэтому отсутствие соответствия между интенсивными спектральными МБ-компонентами «объемного» происхождения и соответствующими сингулярностями расчетного спектра поверхностных фононных состояний, на наш взгляд, должно быть связано с необходимостью более детального описания упругих свойств переходного интерфейса, чем это имело место в нашем расчете, построенном на моделях [7,8,23].

Изменение скоростей релеевской моды системы  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с увеличением толщины слоя  $\text{CaF}_2$ , появление новых спектральных акустических составляющих (рис. 1, 2) иллюстрируется рис. 3. На этом рисунке приведены экспериментально полученные и теоретически рассчитанные зависимости скорости акустических мод от величины приведенной толщины  $q_R h$ . Кривые, соответствующие модам Лява при  $\theta_{(111)} = 30^\circ$  ( $q_R \parallel [21\bar{1}]$ ), показаны линиями. Штриховой линией на рис. 3 отмечено значение скоростей медленной поперечной скорости в подложке.

На рис. 3 приведены также результаты измерения скорости поверхностных гипер акустических возбуждений для промежуточных значений углов  $\theta_{(111)} = 10^\circ$  (*б*) и  $20^\circ$  (*в*). Из рис. 3, *б, в* видно качественное соответствие экспериментально полученных значений скорости мод структуры теоретическим, за исключением пленок с  $h = 100, 120$  нм, как это имело место при  $\theta_{(111)} = 0^\circ$  и  $30^\circ$  (рис. 3, *а, д* соответственно).

В работе методом мандельштам-бриллюэновской спектроскопии изучены спектры длинноволновых фононных возбуждений поверхности в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с толщиной слоя от 0 до 400 нм для различных азимутальных направлений в плоскости (111). В спектре рассеянного света устойчиво регистрировались компоненты, относящиеся как к поверхностным акустическим возбуждениям релеевского типа, так и к собственным модам пленки (вплоть до четвертой). Экспериментально определен-

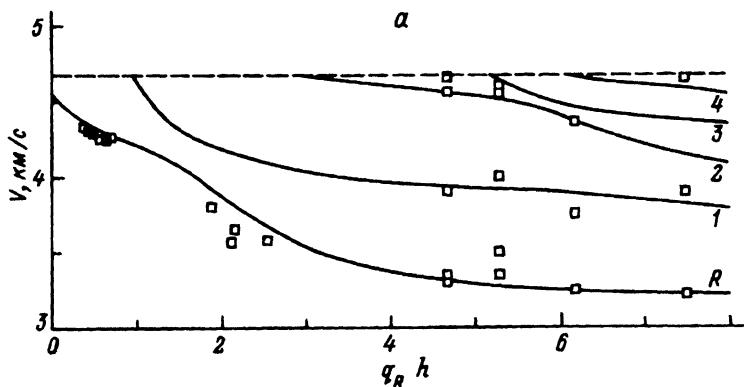


Рис. 3.

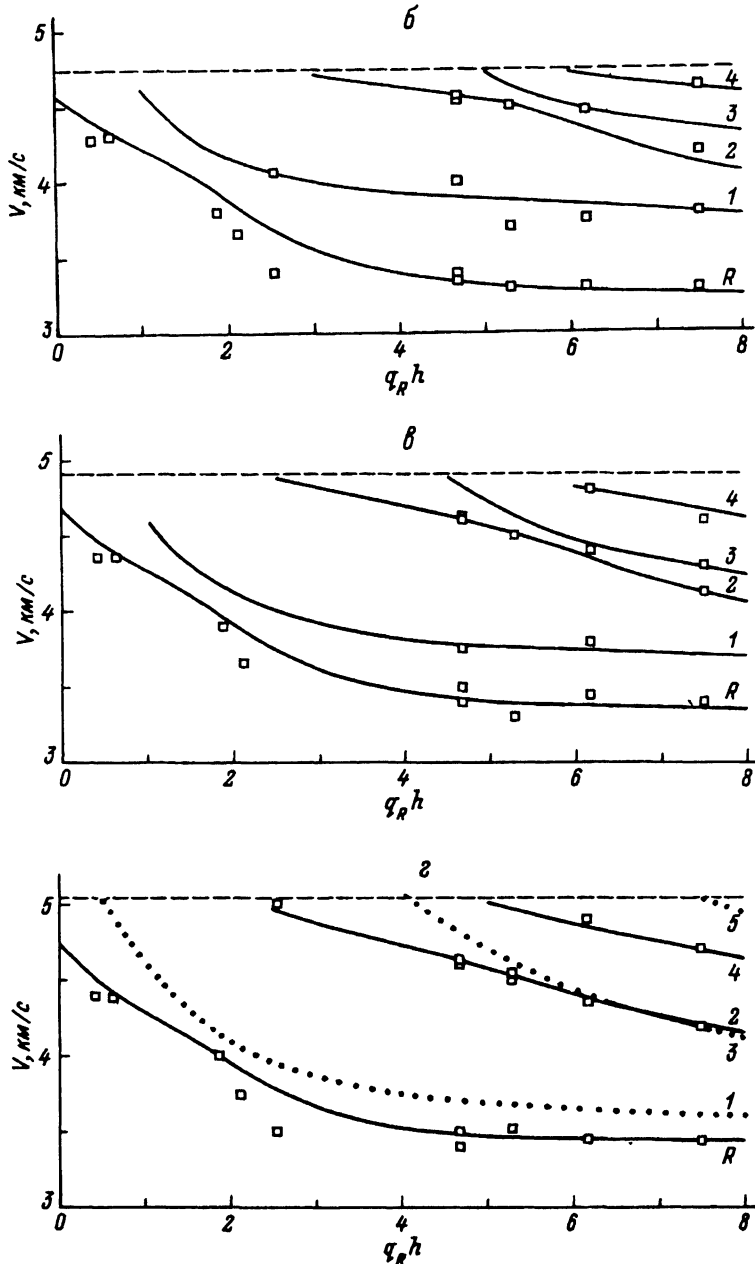


Рис. 3. Зависимость скоростей поверхностных акустических волн в плоскости (111) для гетероструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  от параметра  $q_R h$ .

$\theta_{(111)} = 0^\circ$  ( $q_R \parallel [1\bar{1}0]$ ) (а),  $10^\circ$  (б),  $20^\circ$  (в),  $30^\circ$  ( $q_R h \parallel [2\bar{1}1]$ ) (г). Точки — экспериментальные значения скорости. Теоретические кривые — зависимости скорости от параметра  $q_R h$  — вычислены с использованием объемных значений упругих постоянных материала подложки и пленки [25]. R — мода Релея; 1, 2, 3, 4 — собственные моды пленки соответствующего порядка. 1, 3, 5 на рис. 3,г — моды Лява.

ные значения скорости звука сопоставлены с расчетными (вычисления проводились с использованием объемных значений упругих параметров материалов подложки и пленки). Экспериментальные значения скорости соответствуют расчетным, за исключением случая, когда толщина слоя составляла 100 и 120 нм и скорость звука оказывалась на 5–8% ниже теоретической. Это может объясняться заметным вкладом приинтерфейсного дефектного слоя в упругие свойства структуры, сильно выраженным при данной толщине слоя.

Авторы выражают признательность И. А. Яковлеву, Т. С. Величкиной и Н. С. Соколову за интерес и постоянное внимание к работе, а также А. Б. Шерману и участникам семинара лаборатории акустики твердого тела ФТИ РАН за активное участие в обсуждении материала статьи.

### Список литературы

- [1] Sandercock J.R. // *Solid St. Comm.* 1978. V. 26. P. 547–551.
- [2] Loudon R. // *J. Phys. C.* 1978. V. 11. P. 2623–2637.
- [3] Subbaswamy K.R., Maradudin A.A. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 4181.
- [4] Rowell N.G., Stegeman G.I. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 2598–2615.
- [5] Bortolani V., Nizzoli F., Santoro G. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. P. 39–42.
- [6] Marvin A.M., Bortolani V., Nizzoli F. et al. // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. P. 299–317, 1607–1616.
- [7] Velasco V.R., Garcia-Moliner F. // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. P. 2237–56; *Solid St. Comm.* 1980. V. 33. P. 1–5.
- [8] Farnell G.W., Adler E.L. // *Physical Acoustics* / Ed. W.Mason and R.Thurston. Academic Press, N.Y., 1972. V. 9. P. 35–227.
- [9] Сандеркок Дж. // *Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. М. Кардоны. М.: Мир, 1985. В. 3. С. 193–227.
- [10] Zanoni R., Bell J.A., Stegeman G.I. et al. // *Thin Solid Films.* 1987. V. 154. P. 225–241.
- [11] Nizzoli F., Sandercock J.R. // *Dynamical Properties of Solids* / Ed. G. K. Horton, A. A. Maradudin. North-Holland, Amsterdam, 1990. V. 6. P. 281–335.
- [12] Bortolani V., Nizzoli F., Santoro G. et al. // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. P. 3442–45.
- [13] Hillebrands B., Lee S., Stegeman G.I. et al. // *Surface Sci.* 1989. V. 211/212. P. 387–393.
- [14] Фарнелл Дж. // *Физическая акустика* / Под ред. У. Мэсона и Р. Терстона. М.: Мир, 1973. Т. 6. С. 139–202.
- [15] Гастев С.В., Новиков С.В., Соколов Н.С. и др. // *Письма в ЖТФ.* 1987. Т. 13. С. 961–964.
- [16] Karanikas J.M., Sooryakumar R., Phillips J.M. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. B39. P. 1388.
- [17] Aleksandrov V.V., Vorob'ev P.A., Velichkina T.S. et al. // *Preprint 9/1992. M.V. Lomonosov Mosc. St. Univ. Dept. of Phys. Moscow, 1992. P. 1–19.*
- [18] Karanikas J.M., Sooryakumar R., Phillips J.M. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 65. P. 3407–3410.
- [19] Bortolani V., Marvin A.M., Nizzoli F. et al. // *J. Phys. C.* 1983. V. 16. P. 1757–1776.
- [20] Соколов Н.С., Вихель Е., Гастев С.В. и др. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 1. С. 75–79.
- [21] Afanas'ev V.V., Novikov S.V., Sokolov N.S. et al. // *Microelectronic Engineering.* 1991. V. 15. P. 139–143.
- [22] Ishiware H., Asano T. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984. V. 25. P. 393–398.
- [23] Sanz-Velasco E., Hardin Duparc O., Velasco V.R. // *Surf. Sci.* 1983. V. 126. P. 202–207.
- [24] Александров В.В., Дьяконов А.М., Потапова Ю.Б. и др. // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18. С. 44–49.
- [25] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Funct. Relationships in Sci. and Technology.* New Series. Group III. V. 1, 17/f. Springer, Berlin, 1966, 1983.

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

Поступило в Редакцию  
30 марта 1993 г.