

в области температур, соответствующих фазовому переходу в монокристаллах  $\alpha$ -серы.

Поскольку, согласно нашему предположению, локальная симметрия имеет точечную группу  $D_{2d}$ , логично предположить наличие ЭОЭ с симметрией тензора  $r_{63}$ , методика определения которого для кристаллов КДП подробно описана в работе [1]. На рис. 2 показана дисперсия соответствующего тензора в области длин волн от 400 до 600 нм. Интересным является то, что при облучении указанного кристалла рентгеновским излучением соответствующие нелинейнооптические эффекты возрастают. Это является дополнительным подтверждением локального характера соответствующих эффектов, поскольку соответствующее облучение благоприятствует дополнительному разупорядочению структуры и возникновению локальной ацентричности.

Отметим, что значения полученных констант являются незначительными, что отражает тот факт, что они запрещены макросимметрией. Поэтому нелинейнооптические методы могут служить эффективными зондами определения нарушений стехиометрии на центросимметричном фоне.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Справочник по лазерам / Под ред. акад. А.М. Прохорова. Т. 2. М.: Сов. радио, 1978. 400 с.

Львовский государственный университет им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
30 мая 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 18  
06.2; 07

26 сентября 1989 г.

#### ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПРИ ОТРАЖЕНИИ ОТ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА $SiO_2/Si$ : РОЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ

О.А. А к ц и п е т р о в, И.В. К р а в е ц к и й,  
Л.Л. К у л ю к, Э.Е. С т р у м б а н, Д.А. Ш у т о в

Методом отраженной второй гармоники (ВГ) изучена *in situ* динамика процесса травления термического окисла на кремнии с разрешением по глубине порядка толщины атомного монослоя. Показано, что основной вклад в интенсивность ВГ, генерируемой на границе раздела  $SiO_2/Si$ , дает тонкий ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ) нецентросимметричный кристаллический переходный слой ( $SiO_2$ )<sub>кр</sub>, прилегающий к поверхности кремния.

Нелинейно-оптический отклик приповерхностного слоя центросимметричного кристалла на частоте ВГ описывается суммой

квадрупольной  $\rho^Q(2\omega)$  и дипольной  $\rho^D(2\omega)$  поляризации [1, 2]. Первое слагаемое обусловлено пространственной дисперсией и скачком нормальной составляющей поля  $E(\omega)$  на границе раздела, второе связано с вкладом приповерхностного слоя полупроводника с нарушенной инверсионной симметрией толщиной в несколько периодов решетки. Кроме того, при наличии на поверхности несоизмерной окисной пленки, как в случае окисленного кремния  $SiO_2/Si$ , согласно [3, 4], квадратичная по полю поляризации  $\rho_{st}^D(2\omega)$  может возникать за счет статических упругих и термоупругих напряжений на границе раздела. Следует принять во внимание, что при термическом окислении на поверхности кремния возможно формирование тонкого ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ) переходного кристаллического слоя ( $SiO_2$ )<sub>кр</sub> в форме тридимита, имеющего гексагональную структуру [5, 6]. Этот слой также может стать источником дипольной нелинейной поляризации  $\rho_{ox}^D(2\omega)$  и дать существенный вклад в интенсивность отраженной ВГ.

Для выделения вкладов поляризации  $\rho^Q(2\omega) + \rho^D(2\omega)$ ,  $\rho_{st}^D(2\omega)$  и  $\rho_{ox}^D(2\omega)$  и нелинейно-оптический отклик границы раздела  $SiO_2/Si$  нами исследовалась динамика изменения интенсивности ВГ, генерируемой при отражении от термически окисленной поверхности кремния непосредственно в процессе травления  $SiO_2$ .

Применялась следующая схема эксперимента. Несфокусированное излучение одномодового пикосекундного лазера на АИГ:  $Na^3+$  с пассивной синхронизацией мод ( $\lambda_p = 1064 \text{ нм}$ ,  $W \sim 50 \text{ МВт}$ ) падало на образец, помещенный в специальную кювету с травителем, под углом  $2^\circ$  к нормали поверхности. Поворот плоскости поляризации излучения накачки осуществлялся с помощью пары ромбов Френеля, вращаемых шаговым двигателем. В качестве анализатора служила призма Николя. Излучение накачки отрезалось от сигнала ВГ с помощью оптических фильтров СЗС-22 и решеточного монохроматора. Интенсивность ВГ регистрировалась ФЭУ-79 и бокскаринтегратором ВС1-280 (ГДР), второй канал которого использовался для параллельного контроля интенсивности отраженного луча накачки. Состав и концентрация травителя ( $H_2O + NH_4F + HF$ ) обеспечивали медленное линейное уменьшение толщины окисла во времени. Условия эксперимента исключали возможность фотохимического травления  $SiO_2$ .

Исследовался набор образцов с различной исходной толщиной окисного слоя ( $d_{ox}^{(0)} = 500, 1000, 2000, 2500$  и  $3000 \text{ \AA}$ ), специально выращенного на эпитаксиальной поверхности кремния с ориентацией (Ш). На рис. 1, а изображена зависимость интенсивности ВГ от времени травления для трех толщин  $d_{ox}^{(0)}$ . Средняя скорость травления для данной концентрации раствора составила  $v_1 = (90 \pm 20) \text{ \AA/мин}$ . Для более детального анализа структуры границы раздела в области толщин  $d_{ox} = 0 \div 20 \text{ \AA}$

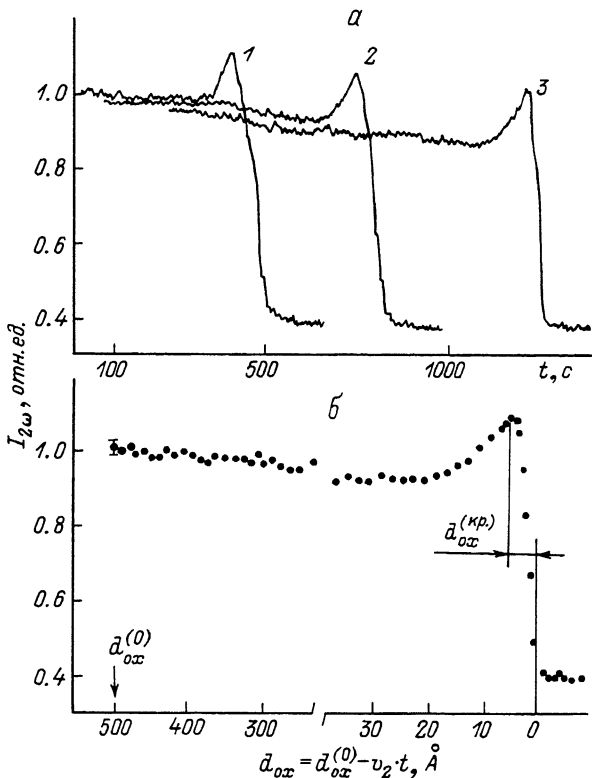


Рис. 1. а) Зависимость интенсивности отраженной ВГ от времени травления ( $v_1 = 90 \text{ \AA}/\text{мин}$ ) при различных  $d_{ox}^{(0)}$ : 1 -  $500 \text{ \AA}$ , 2 -  $1000 \text{ \AA}$ , 3 -  $2000 \text{ \AA}$ ; б) скорость травления  $v_2 = 10 \text{ \AA}/\text{мин}$ , зависимость представлена в виде функции толщины окисла ( $d_{ox}^{(0)} = 500 \text{ \AA}$ ).

измерения проводились при меньшей скорости травления  $v_2 = 10 \pm 2 \text{ \AA}$ . Изменение интенсивности ВГ от толщины окисла в процессе травления со скоростью  $v_2$  показано на рис. 1, б. Незначительный линейный спад зависимости  $I_{2\omega}(t)$  можно объяснить уменьшением индуцированного статическими напряжениями вклада  $P_{st}^D(2\omega)$  в излучение ВГ, величина которого определяется толщиной окисла. Однако ступенчатый характер  $I_{2\omega}(t)$  при завершении процесса травления ( $d_{ox} \rightarrow 0$ ), а также максимум этой зависимости не могут быть интерпретированы в рамках модели неоднородных деформаций [3].

Резкий спад  $I_{2\omega}(t)$  при  $d_{ox} \rightarrow 0$  свидетельствует о том, что нелинейно-оптический отклик термически окисленной поверх-

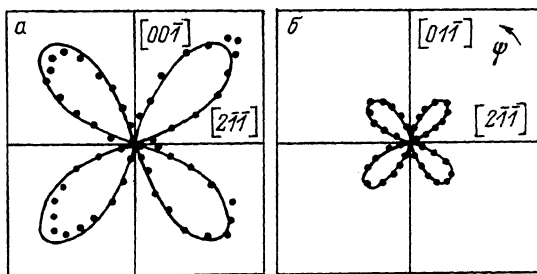


Рис. 2. Поляризационные зависимости интенсивности ВГ, отраженной от границы раздела  $SiO_2/Si$  (Ш) до (а) и после (б) травления. Сплошной линией показана функция вида  $A \sin^2 2\psi$ .

ности кремния определяется кристаллическим переходным слоем ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup> [5, 6], после травливания которого излучение ВГ генерируется уже только за счет неокисленной приповерхностной области полупроводника (границы с травителем). Максимум зависимости  $I_{2\omega}(\psi)$  возникает, по-видимому, в связи со снятием деформаций, искажающих гексагональную структуру тридимита ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup>, наведенных стравливаемым аморфным окислом. Полагая скорости травления аморфного и кристаллического окислов примерно одинаковыми, можно оценить толщину переходного слоя ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup>, составляющую  $d_{ox}^{(кр)} \sim 5 \text{ \AA}$  (рис. 1, б).

Согласно [5, 6], рост ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup> на поверхности  $Si$  происходит эпитаксиально; при этом поверхность (Ш) кремния и кристаллический окисел обладают осью симметрии третьего порядка. На рис. 2 изображены зависимости интенсивности отраженной ВГ, поляризованной параллельно направлению  $[011]$  поверхности (Ш), от угла  $\psi$  между этим направлением и плоскостью поляризации излучения накачки до (1) и после (2) травления (образец из раствора не извлекался). Кривые (1) и (2) отличаются только по амплитуде и хорошо аппроксимируются функцией вида  $A \sin^2 2\psi$ , описывающей поляризационные зависимости для атомарно-чистой поверхности кремния [7].

Отсутствие значительных неоднородных деформаций на границе раздела  $SiO_2/Si$  подтверждается и результатами исследования комбинационного рассеяния света (КРС). Независимо от толщины окисной пленки на поверхности образцов ширина спектральной линии  $520 \text{ см}^{-1}$  КРС в кремнии ( $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$ ) оставалась неизменной и составляла  $\Delta\lambda \approx (5 \pm 0.5) \text{ см}^{-1}$  в интервале температур  $100\text{--}300 \text{ К}$ . Уширение линии, связанное с механическими напряжениями в приповерхностной области полупроводника [4], нами не зарегистрировано.

Полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что генерация ВГ при отражении от границы раздела

$SiO_2/Si$  происходит в основном за счет переходного слоя ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup>, а также неокисленной поверхности кремния, вклад которой меньше.

Таким образом, методом отраженной ВГ показано наличие нецентросимметричного кристаллического переходного слоя ( $SiO_2$ )<sup>кр</sup> толщиной порядка 5 Å, что свидетельствует о высоком пространственном разрешении метода, сравнимом с возможностями электронной микроскопии [6].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А х м а н о в С.А., Е м е л ь я н о в В.И., К о р о т е е в Н.И., С е м и н о г о в В.Н. // УФН. 1985. Т. 147. В. 4. С. 675-745.
- [2] А к ц и п е т р о в О.А., Б а р а н о в а И.М., И л ь и н с к и й Ю.А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. В. 1. С. 257-297.
- [3] Е м е л ь я н о в В.И., К о р о т е е в Н.И., Я к о в л е в В.В. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. В. 5. С. 1188-1190.
- [4] А б д у л л а е в А.Ю., Г о в о р к о в С.В., К а ш - к а р о в П.К., К о р о т е е в Н.И., П е т р о в Г.И., Ш у м а й И.Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1898-1901.
- [5] Е м е л ь я н о в А.В., Е г о р к и н В.В. // Поверхность. 1987. № 11. С. 44-50.
- [6] O u r t a z d A., T a y l o r D.W., R e n t - s c h l e r J.A., B e v k J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 2. P. 213-216.
- [7] H e i n z T.F., L o u M.M., T h o m p s o n W.A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 1. P. 63-66.

Поступило в Редакцию  
25 июня 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 18 26 сентября 1989 г.  
06.2

#### СВЕРХРЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ (Ш) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ

В.А. Марков, О.П. Пчеляков, Л.В. Соколов,  
В.А. Гайслер

В настоящее время методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) получены эпитаксиальные структуры с напряженными сверхрешетками (СР), состоящими из чередующихся слоев кремния и твердых растворов германий-кремний, обладающие уни-