

УДК 537.531 : 535.34

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ SiC И Si₃N₄

Е. О. Филатова, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, И. А. Сорокин

Представлены впервые полученные спектры отражения α -SiC и аморфной пленки Si₃N₄ в области энергий квантов 80—180 эВ с использованием тормозного излучения рентгеновской трубки спектрометра РСМ-500. Рассчитаны оптические постоянные указанных соединений на основе экспериментальных данных. Показано преимущество методики отражения перед традиционными методиками абсорбционной рентгеновской спектроскопии.

Одним из преимуществ рентгеновской спектроскопии отражения перед традиционными методиками рентгеновской абсорбционной спектроскопии и, в частности, перед спектроскопией выхода фотоэффекта является возможность получения этим методом абсолютных значений коэффициентов поглощения и других оптических констант исследуемых материалов, которые необходимы для решения фундаментальных и прикладных задач современной физики.

В данной работе проведено исследование тонкой структуры спектров отражения карбида и нитрида кремния с использованием методики, описанной в работе [1]. Монокристаллический карбид кремния α -SiC,¹ имеющий гексагональную пространственную решетку (6H) с параметрами $a=3.081$ Å, $c=15.118$ Å, $d_{(0001)}=2.520$ Å, был выращен методом сублимации при $t=2500$ — 2600 °C. Согласно сертификату образца, исследуемая нами поверхность (0001) является естественной гранью роста кристалла. Эта поверхность не подвергалась никаким механическим обработкам, поэтому приповерхностный слой (~ 20 — 40 Å) содержал деформации. Шероховатость исследуемой поверхности составляла $R_a \sim 0.08$ — 0.1 мкм, что соответствует 11—12 классу чистоты. Непосредственно перед измерениями образец промывался в плавиковой кислоте для устранения окисла на поверхности.

Пленка аморфного нитрида кремния Si₃N₄ толщиной 4000 Å была получена методом реактивного ионно-плазменного высокочастотного распыления на установке УРМ3279014 на подложке из Si (111) марки КМД, распыляемая мишень — кремний марки КМД 4ВИЛ, реакционный газ — азот. Рабочий вакуум в системе составлял $8 \div 9 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Шероховатость исследуемой поверхности составляла $R_a \sim 0.08$ — 0.03 мкм, что соответствует 12 классу чистоты.

Полученные спектральные зависимости коэффициента отражения для SiC и Si₃N₄ для различных углов скользющего падения приведены на рис. 1, 2 соответственно. Область измерений, проведенных с помощью тормозного излучения (сплошная линия), была расширена путем дополнительных измерений коэффициентов отражения на характеристических линиях CK_α (277 эВ) и NK_α (392.4 эВ). Данные этих измерений показаны на рисунке кружками. Штриховой линией дана интерполяция для измерений на характеристических линиях. Энергетические положения основных деталей структуры даны в таблице. Следует сразу отметить, что для монокристалла SiC не удалось получить спектр отражения для скользющего угла падения $\vartheta=12^\circ$, что было связано с очень низкой интенсивностью отраженного излучения в районе первой полосы a .

¹ Образец был любезно предоставлен В. Ф. Цветковым (ЛЭТИ), за что авторы выражают ему благодарность.

Энергетические положения в (эВ) основных деталей тонкой структуры в рентгеновских спектрах отражения SiC и Si₃N₄

Соединение	ϑ	a	a'	b	c_1	c	d	e
SiC	4°	100.9	101.6	—	—	112.1	—	155.0
	8°	100.4	101.1	—	106.2	110.9	—	154.5
Si ₃ N ₄	4°	103.6	—	107.4	—	113.2	120.4	156
	8°	103.6	—	107.4	—	113.2	120.5	155
	12°	103.5	—	107.5	—	113.2	120.5	155

В результате рассмотрения спектров прослеживаются закономерности, отмеченные при изучении тонкой структуры спектров отражения Si [1] и SiO₂ [2]. 1) Структура спектров хорошо воспроизводится при всех использованных углах ϑ , причем энергетические положения ее деталей практически не меняются с увеличением угла. 2) Для начальной части спектров характерно наличие более узких и резких колебаний коэффициента отражения по сравнению с высокоэнергетической частью спектра, в которой наблюдаются значительно более широкие и плавные колебания R .

В спектрах SiC и Si₃N₄, в отличие от спектра монокристалла Si, характерными являются большие величины коэффициентов отражения перед областью тонкой структуры. В связи с этим, как и в случае спектра отражения SiO₂,

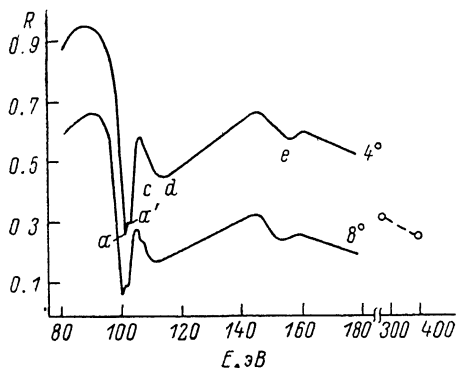


Рис. 1. Спектры отражения α -SiC при углах скользющего падения $\vartheta=4^\circ$ и 8° . Здесь и на рис. 2 кружками показаны результаты измерений на характеристических линиях $СК_\alpha$ (277 эВ) и NK_α (392.4 эВ).

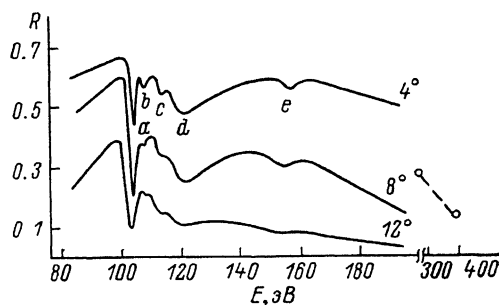


Рис. 2. Спектры отражения аморфной пленки Si₃N₄ при углах скользющего падения $\vartheta=4^\circ$, 8° и 12° .

тонкую структуру спектров SiC и Si₃N₄ будем характеризовать с помощью энергетических положений минимумов в спектральной зависимости $R(E)$.

Следует также отметить, что, как и в случае спектра отражения α -кварца в спектре α -SiC, обнаруживается появление дополнительной структуры (c_1) с ростом угла ϑ , т. е. с увеличением толщины слоя, участвующего в формировании отраженного пучка. Представленные спектры отражения получены впервые.

Используя методику [3], экспериментальные кривые (рис. 1, 2) и допущения, сделанные при расчете оптических постоянных α -кварца: 1) высокоэнергетическая часть спектра ($E > 400$ эВ) аппроксимировалась по степенному закону $R(E) = R(E_2) (E_2/E)^m$ с параметром $m=3$, 2) низкоэнергетическая часть ($E < 80$ эВ) аппроксимировалась прямой в точку $R=1$ при $E=0$, нами были рассчитаны оптические постоянные n и μ (показатель преломления и коэффициент поглощения) для SiC и Si₃N₄ (рис. 3, 4). Рассмотрение полученных спектров $\mu(E)$ и $n(E)$ для разных углов ϑ обнаруживают закономерности, отмеченные при обсуждении результатов расчета для Si и α -кварца: 1) структура рассчитанных спектров слабо зависит от того, какой из спектров отражения (4° , 8° или 12°) использовался при расчете; 2) наблюдается отчетливое увеличение коэффициентов поглощения с ростом угла ϑ , а следовательно, с увеличением глубины проникновения излучения в вещество.

Следует обратить внимание на то, что, как и в случае спектра отражения в спектре $\mu(E)$ α -SiC, происходит усложнение структуры (появление полосы c_1) с увеличением угла ϑ . Различный вид спектров поглощения для $\vartheta=4^\circ$ и 8° можно, вероятно, связывать с наличием структурных деформаций в приповерхностном слое кристалла (согласно сертификату образца, приповерхностный слой толщиной 20—40 Å имеет значительные деформации).

Интересно остановиться на сравнении рассчитанных нами спектров $\mu(E)$ для SiC и Si_3N_4 с данными других методов.

Для соединения SiC нам известен только спектр $\mu(E)$, полученный методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [4]. В цитируемой

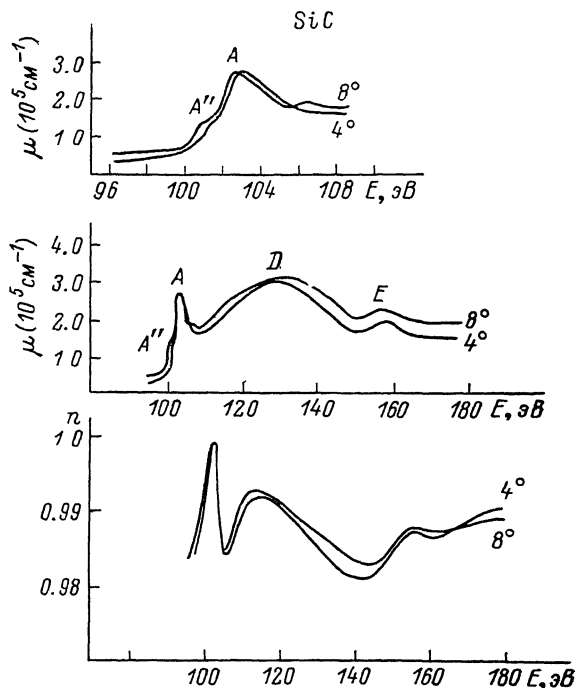


Рис. 3. Спектры $\mu(E)$ и $n(E)$ для α -SiC, рассчитанные из экспериментальных спектров отражения $R(E)$ для углов скользящего падения $\vartheta=4^\circ$ и 8° .

работе спектр $\mu(E)$ изучался в области энергий квантов 100—120 эВ. Сопоставление нашего спектра $\mu(E)$ со спектром $\kappa(E)$ обнаруживает значительные расхождения в структуре спектров: в спектре $\kappa(E)$ наблюдаются три дополнительные полосы. Сравнение рассматриваемого спектра со спектром $\kappa(E)$ SiO_2 [4] и с рассчитанным нами спектром $\mu(E)$ SiO_2 указывает на то, что отмеченные полосы имеют энергетические положения, хорошо совпадающие с энергиями основных переходов в спектре SiO_2 . Это в свою очередь позволяет утверждать, что почти вся наблюдавшаяся структура в $\kappa(E)$ [4] относится к структуре SiO_2 . Следовательно, к структуре спектра $\kappa(E)$ SiC следует отнести только слабую полосу B (104.1 ± 0.2 эВ), сдвинутую в сторону больших энергий по отношению к полосе B (103.2 эВ) в нашей работе. Отсутствие в нашем спектре $\mu(E)$ структуры, характерной для спектра SiO_2 , объясняется использованием монокристалла SiC, в то время как в работе [4] использовался мелкозернистый поликристаллический порошок SiC. Согласно результатам исследования влияния величины зерна SiC на его окисляемость [5, 6], мелкозернистый SiC неустойчив к процессам окисления.

Сопоставление наших спектров $\mu(E)$ для аморфного Si_3N_4 с результатами измерений поглощения методом прямого фотопоглощения в области энергий квантов 90—200 эВ [7] и методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в области энергий квантов 100—120 эВ [4] дает хорошее совпадение всех спектров по числу деталей и их энергетическому положению. К сожа-

лению, спектр $\mu(E)$ в [7] представлен в относительных единицах, поэтому мы не имеем возможности сравнить рассчитанные нами значения $\mu(E)$ с непосредственно измеренными коэффициентами поглощения. Тем не менее следует отметить, что оба спектра хорошо коррелируют по общему распределению интенсивностей деталей структуры.

Проведенное исследование указывает на то, что тонкая структура рассчитанных нами спектров поглощения $\mu(E)$ хорошо соответствует тонкой структуре известных из литературы спектров поглощения. Это свидетельствует о том,

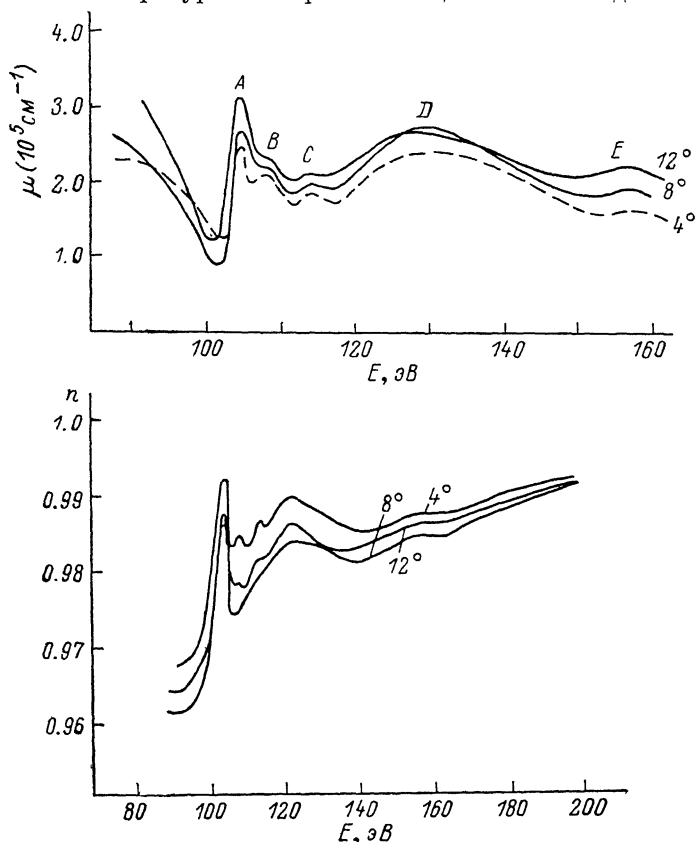


Рис. 4. Спектры $\mu(E)$ и $n(E)$ для аморфной пленки Si_3N_4 , рассчитанные из экспериментальных спектров отражения для углов скользющего падения $\vartheta = 4^\circ, 8^\circ$ и 12° .

что все детали спектров поглощения $\mu(E)$ передаются спектрами отражения $R(E)$ и, таким образом, исследование тонкой структуры спектров отражения $R(E)$ может быть использовано для получения информации о тонкой структуре спектров поглощения.

В заключение, следует обратить внимание на то, что при совместном рассмотрении спектров $\mu(E)$ и $n(E)$, как и в случае кремния, имеет место корреляция спектров $\mu(E)$ и $n(E)$, характерная для оптики: пики и спады в коэффициенте преломления соответствуют подъемам и пикам в поглощении.

Л и т е р а т у р а

- [1] Виноградов А. С., Филатова Е. О., Зимкина Т. М. ФТТ, 1982, т. 24, № 6, с. 1718—1723.
- [2] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Сорокин И. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 4.
- [3] Филатова Е. О., Виноградов А. С. и др. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1280—1285.
- [4] Жукова И. И., Фомичев В. А. и др. ФТТ, 1968, т. 10, № 5, с. 1383—1391.
- [5] Добролеж С. А., Зубкова С. М., Кравец В. А., Смушкевич В. З., Толныго И. Б., Францевич И. Н. Карбид кремния. Киев: ГИТЛ УССР. 1963. 180 с.
- [6] Wiedke G. Ber. Deutsch. Ker. Ges., 1960, Bd 37, № 5, p. 219—221.
- [7] Brown F. C., Bachach R. Z., Skibowski M. Phys. Rev., 1977, vol. B 15, p. 4781—4788.