

Появление дублетной линии на рентгенограммах хорошо согласуется с появлением промежуточной фазы, а триплета — с фазой M_2 . Так как образование триплета не было замечено на дифрактограммах, снятых при комнатной температуре, следовательно, промежуточная фаза T стабилизируется в твердых растворах четырехоксида ванадия, легированной железом, только в определенной области концентраций и температур.

Для больших концентраций примеси железа ($x=0.16, 0.23, 0.25$) наблюдалось повышение температуры перестройки решетки из моноклинной M_2 в тетрагональную фазу до 355 К, что также хорошо согласуется с данными по теплоемкости [2].

Таким образом, в результате наших исследований было установлено хорошее соответствие между структурными изменениями, происходящими в решетке твердых растворов $V_{2-x}Fe_xO_4$ при повышении температуры от 293 до 400 К, и наличием максимумов теплоемкости на зависимостях $c_p(T)$ в режиме нагрева. Наблюдается искажение решетки и образование новых структур как с увеличением содержания примеси железа, так и с повышением температуры образцов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Суриков Вад. И., Миллер И. И., Ярош Э. М. и др. ФТТ, 1979, т. 21, № 6, с. 1863—1865.
- [3] Ярош Э. М., Суриков Вад. И., Миллер И. И. и др. Всесоюзная конф. по физике магн. явлений, тез. докладов. Харьков, 1979. 238 с.
- [4] Kosuge K., Kashi S. *Mat. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, № 3, p. 255—262.
- [5] Андреев В. Н., Олейник А. С., Суров Ю. И. и др. ФТТ, 1980, т. 22, № 12, с. 3695—3697.
- [6] Kucharczyk D., Niklewsky T. *J. Appl. Cryst.*, 1979, vol. 12, № 4, p. 370—373.
- [7] Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. л-ры, 1961. 863 с.
- [8] Теруков Е. И., Санфиоров Ю. З., Овчинников С. Г. и др. ФТТ, 1979, т. 21, № 3, с. 717—722.
- [9] Brückner W., Gerlach U., Moldenhauer W., Brückner H.-P., Thuss B., Oppelmann H., Wolf E., Storbeck J. *J. Physique*, 1976, C4, t. 37, № 10, p. C4—63—C4—68.
- [10] Pebler J., Schmidt K., Wasinski H. *Z. Naturforsch.*, 1976, Bd 31b, № 10, S. 1367—1371.

Омский политехнический институт

Поступило в Редакцию
12 июля 1984 г.

УДК 537.531 : 535.34

Физика твердого тела, том 27, в. 3, 1985
Solid State Physics, vol. 27, № 3, 1985

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЕДИНИЧНОГО ДЕКРЕМЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ Si И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В РАЙОНЕ $SiL_{2,3}$ -ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

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

В последнее время возрос интерес к спектроскопии отражения при изучении электронной структуры твердых тел. К сожалению, до настоящего времени практически отсутствуют систематические исследования спектральных зависимостей коэффициентов отражения в рентгеновской области спектра, что связано с большими экспериментальными трудностями в этой области [1, 2]. Специфика взаимодействия рентгеновского излучения с веществом обусловлена тем, что вещественный показатель преломления в этой области обычно меньше единицы, т. е. $n=1-\delta$ (δ — малый положительный для рентгеновской области единичный декремент показателя преломления). Это в свою очередь означает, что в рентгеновской области спектра отражение происходит от оптически менее плотной среды и, следовательно, полное внешнее отражение можно наблюдать

лишь при больших углах падения ($\sim 90^\circ$) [3] или, как это принято рассматривать в рентгеновской области, при малых скользящих углах падения $\vartheta < \vartheta_{кр}$ ($\vartheta_{кр}$ — критический угол полного внешнего отражения). При этом выполняется приближенное соотношение

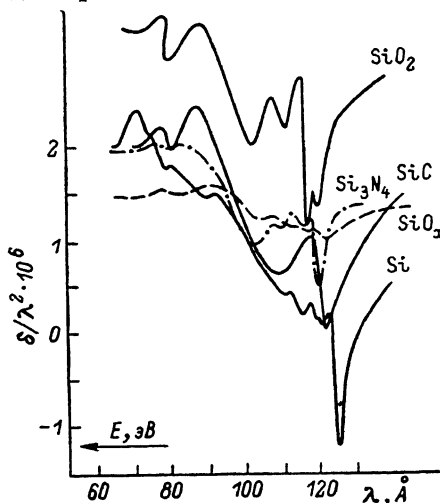
$$v_{кр} \sim \sqrt{2\delta}. \quad (1)$$

В свою очередь декремент δ в классической теории дисперсии определяется следующим выражением

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \lambda^2, \quad (2)$$

где N — число электронов в единице объема среды. Область, в которой выполняется соотношение $\delta/\lambda^2 = \text{const}$, называется областью нормальной дисперсии.

Нами были рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления n для кремния [2] и его соединений [4, 5]: α -кварца, α -SiC, аморфных пленок нитрида и карбида кремния с использованием экспериментальных спектров отражения в области энергий квантов 80—180 эВ. На рисунке приведены полученные нами дисперсионные кривые δ/λ^2 для исследованных соединений кремния (были использованы кривые отражения при $\vartheta = 4^\circ$). Можно видеть, что для всех исследованных соединений декремент δ положителен, т. е. показатель преломления n принимает значения, меньшие единицы [4, 5]. В случае же кремния



Дисперсионные кривые δ/λ^2 для твердотельных соединений кремния.

в узкой области энергий вблизи $\text{Si } L_{2,3}$ -края поглощения наблюдается $\delta < 0$, т. е. $n > 1$ [2]. Во всей остальной исследованной области энергий декремент δ положителен. Следовательно, в случае кремния величина δ является знакопеременной величиной. Аналогичное явление наблюдалось для соседних с кремнием элементов Mg и Al [6]: спектры n , рассчитанные из спектров фотопоглощения, вблизи $L_{2,3}$ -края имели спектральные участки с $n > 1$.

Кроме того, из рисунка видно, что для всех кривых характерно существенное отклонение от $\delta/\lambda^2 = \text{const}$ (нормальная дисперсия) и наличие сильного провала B . Аналогичный эффект отклонения от закона нормальной дисперсии был обнаружен в работе [7], где на примере рассчитанных кривых дисперсии для меди было показано, что учет спектрального распределения сил осцилляторов нескольких электронных оболочек практически «исключает» область нормальной дисперсии в рентгеновском диапазоне. По мере перехода от кремния через SiC, Si_3N_4 , SiO_x к SiO_2 энергетическое положение провала B незначительно смещается в сторону больших энергий, причем в случае соединений кремния вся дисперсионная кривая лежит в области положительных значений δ , тем больших, чем больше атомный номер и электроотрицательность атомов окружения.

Для объяснения наблюдаемого явления можно воспользоваться квантовомеханическим выражением для $\delta(\omega)$ [3]

$$\delta(\omega) \sim \sum_q \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{\omega_j^2 (\omega_j^2 - \omega^2)^2 (df/d\omega_j)_q}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \gamma_q^2} \alpha \omega_j, \quad (3)$$

где ω — частота падающего излучения; ω_q — частота q -края; $df/d\omega$ — спектральная плотность сил осцилляторов; $\omega^2\gamma_q^2$ — член, описывающий затухание колебаний электрона. Пренебрегая членом, связанным с затуханием, можно записать [3]

$$\delta(\omega) \sim \sum_q \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{\omega^2 (df/d\omega_j)_q}{\omega^2 - \omega_j^2} \alpha \omega_j \sim \sum_q \delta_q(\omega). \quad (4)$$

Ограничимся рассмотрением области энергий вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения кремния. В этой области энергий сумма в (4) может быть представлена в виде суммы двух слагаемых, описывающих соответственно вклады парциальных δ_{2p} ($L_{2,3}$ -электронов кремния) и δ_v (валентных электронов), поскольку в кремнии $2p$ -оболочка лежит сразу же под валентными электронами, т. е. можно написать

$$\delta = \delta_v + \delta_{Si(2p)}. \quad (5)$$

Можно заметить, что для валентных электронов величина $\omega^2 - \omega_q^2$ всегда положительна, поскольку в этом случае $\omega_q < \omega$, и, следовательно, величина δ_v является всегда некоторой положительной добавкой.

По мере перехода от кремния к SiO_2 увеличивается общее число валентных электронов, характерное для данного соединения. Так, например, в случае SiO_2 в число валентных электронов кроме $3s^2$ - и $3p^2$ -электронов кремния включаются еще и $2s^2$ - и $2p^4$ -электроны кислорода. Это в свою очередь приводит к увеличению вклада δ_v в общую величину δ . Действительно, в случае соединений кремния весь провал B лежит в области положительных значений δ . По мере перехода от SiO_2 к кремнию уменьшается вклад валентных электронов в общее δ , что приводит к постепенному перемещению в сторону отрицательных значений δ провала B , причем в случае кремния весь провал B лежит в области $\delta < 0$.

Кроме того, поскольку спектральное распределение δ определяется спектральной плотностью сил осцилляторов (4), естественно связать наблюдаемое различное поведение δ в районе $\text{Si}L_{2,3}$ -края поглощения в кремнии и его соединениях с различным распределением сил осцилляторов в припороговой области. Поскольку $L_{2,3}$ -край поглощения в кремнии лежит ≈ 99.2 эВ, согласно [8], а химические сдвиги энергий связи $2p$ -электронов в рассматриваемых соединениях не превышают 4 эВ, согласно [9], естественно предположить, что в соединениях SiC , Si_3N_4 , SiO_x , SiO_2 $\text{Si}L_{2,3}$ -край поглощения будет расположен в области энергий квантов 99.2—104 эВ.

В заключение авторы выражают благодарность Л. А. Смирнову за ценные замечания, сделанные при обсуждении результатов работы.

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., Сорокин И. А., Зимкина Т. М. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1280—1285.
- [3] Блюхин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1953.
- [4] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Сорокин И. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 4.
- [5] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Сорокин И. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 4.
- [6] Hageman H. J., Gudat W., Kunz C. JOSA, 1975, vol. 65, № 6, с. 742—744.
- [7] Parratt L. G., Hempstead C. F. Phys. Rev., 1954, vol. 94, № 6, с. 1593—1600.
- [8] Bearden J. A., Burr A. F. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, № 1, с. 125—145.
- [9] Bechstedt F., Enderlein R. J. Electron Spectrosc., 1983, vol. 31, № 1, с. 131—143.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
20 июля 1984 г.