

УДК 537.531 : 535.34

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α -КВАРЦА И АМОРФНЫХ ПЛЕНОК SiO_2 И SiO_x

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

Приводится экспериментальное исследование методом отражения процесса формирования тонкой структуры спектров кислородных соединений кремния. В результате рассмотрения тонкой структуры спектров отражения α -кварца, аморфной пленки SiO_2 , системы Si-SiO_2 и аморфной пленки SiO_x обнаруживается определяющая роль ближнего порядка в формировании тонкой структуры спектров отражения.

Приводится расчет глубины проникновения излучения в вещество для $\vartheta=4^\circ$ с использованием экспериментальных спектров отражения α -кварца и сравнение рассчитанной величины с ранее полученной экспериментально.

Приводятся оптические постоянные n и μ для α -кварца и аморфной пленки SiO_x , рассчитанные с использованием экспериментальных спектров отражения.

В последние годы все более широкое распространение получают новые экспериментальные методы исследования электронного состояния атомов в приповерхностных слоях твердых тел. Одним из таких методов является рентгеновская спектроскопия отражения, которая позволяет получать информацию о возбужденных электронных состояниях в твердых телах на основе анализа тонкой структуры спектров вблизи порогов ионизации внутренних электронных оболочек [1, 2].

В данной работе были исследованы спектры отражения природного монокристаллического α -кварца от грани (0001) и аморфных пленок SiO_2 и SiO_x ($1 < x < 2$). Аморфная пленка SiO_2 толщиной 1700 Å была получена методом сухого окисления в атмосфере кислорода (расход кислорода составлял 27.6 л, $t^0=1100^\circ\text{C}$) на подложке из Si (111) марки КМД. Аморфная пленка SiO_x ($1 < x < 2$) толщиной 1000 Å была получена методом термического испарения из танталовой лодочки монооксида кремния марки ОСЧ на подложку из Si (111) марки КМД. Температура испарителя составляла $t^\circ \sim 1300-1400^\circ\text{C}$, температура подложки $t^\circ \sim 150^\circ\text{C}$, время напыления примерно 30 с, рабочий вакуум в системе составлял 10^{-5} мм рт. ст.

Изучение тонкой структуры спектров отражения проводилось на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 с использованием методики, описанной в работе [1]. Энергетическое разрешение монокроматора вблизи $\text{SiL}_{2,3}$ -порога ионизации составляло ~ 0.3 эВ.

На рис. 1 приведены экспериментально полученные зависимости коэффициента отражения $R(E)$ для α -кварца для углов скользющего падения $\vartheta=4, 8$ и 12° . Энергетические положения основных деталей структуры спектров даны в табл. 1. В области энергий квантов 80—200 эВ тонкая структура спектров отражения исследовалась с использованием тормозного излучения (сплошная линия) рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом. Путем дополнительных измерений коэффициентов отражения R на характеристических линиях SK_α (277 эВ) и NK_α (392.4 эВ) удалось расширить исследуемый интервал энергий квантов до 400 эВ. Результаты измерений на характеристических линиях показаны кружочками.

При рассмотрении полученных спектров обнаруживаются закономерности в тонкой структуре спектров отражения (рис. 1), ранее отмечавшиеся при изучении монокристаллического кремния [1]: 1) структура спектров хорошо воспроизводится при всех использованных углах ϑ , причем энергетические положения ее деталей (табл. 1) практически не меняются с увеличением угла; 2) для начальной области спектров характерно наличие более узких и резких колебаний коэффициента отражения по сравнению с высокоэнергетической частью спектра, в которой наблюдаются значительно более широкие и плавные колеба-

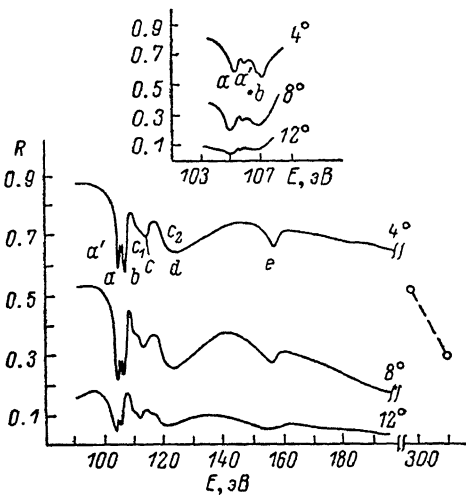


Рис. 1. Спектры отражения $R(E)$ α -кварца при углах скользящего падения $\vartheta=4, 8, 12^\circ$.

Кружочками показаны результаты измерений на характеристических линиях CK_α (277 эВ), NK_α (392.4 эВ) соответственно (штрихами дана интерполяция между ними).

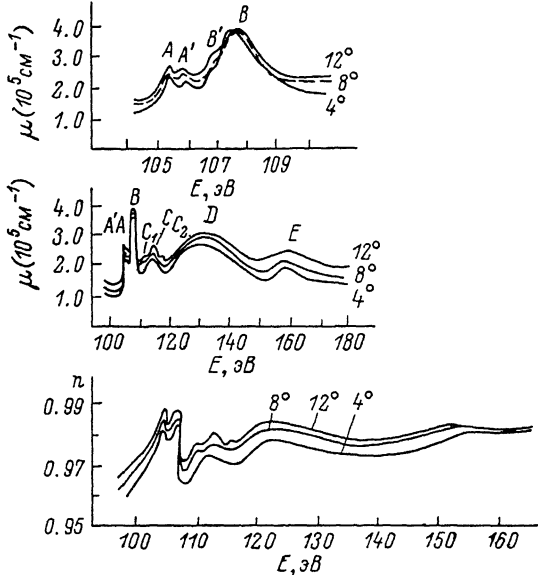


Рис. 2. Спектры $\mu(E)$ и $n(E)$ для α -кварца, рассчитанные из экспериментальных спектров отражения для углов скользящего падения $\vartheta=4, 8, 12^\circ$.

ния R . Наряду с этим для спектров α -кварца в отличие от спектров монокристалла кремния характерными являются большие величины коэффициента отражения перед областью тонкой структуры. В связи с этим представляется более удобным характеризовать тонкую структуру спектра α -кварца с помощью энергетических положений минимумов в спектральной зависимости $R(E)$ (табл. 1).

Следует отметить, что исследование тонкой структуры спектра отражения α -кварца ранее проводилось лишь в работе [3]. Полученные нами спектры α -кварца по общему виду тонкой структуры — числу основных деталей и их энергетическим положениям — хорошо согласуются со спектром отражения, полученным в [3] при угле $\vartheta=9^\circ$. Вместе с тем, по-видимому, благодаря лучшему

Таблица 1

Энергетические положения в (эВ) основных деталей тонкой структуры в рентгеновских спектрах отражения кислородных соединений кремния

Соединение	ϑ°	a	a'	b	c_1	c	c_2	α	e
α -кварц	4	105.2	105.9	107.1	—	114.1	—	122.5	157.3
	8	105.1	105.7	106.8	110.0	113.3	—	122.5	157.1
	12	105.0	105.6	106.5	110.6	113.2	116.7	122.5	157.2
SiO_2	4	105.1	105.7	106.9	—	113.2	—	122.5	157.2
SiO_x	4	103.3	—	107.3	—	113.4	—	122.5	155.5
	8	103.2	—	107.3	—	113.0	—	123.5	155.5
	12	103.0	—	107.2	—	113.0	—	123.0	156.0

разрешению в наших спектрах наблюдается дополнительная структура a' , c_1 , c_2 .

Используя методику, описанную в работе [2] и экспериментальные спектры (рис. 1), нами были рассчитаны оптические постоянные n и μ (показатель преломления и коэффициент поглощения) α -кварца. Спектры оптических постоянных были рассчитаны с использованием следующих допущений: 1) высокоэнергетическая часть спектра ($E > 400$ эВ) аппроксимировалась по степенному закону

$$R(E) = R(E_2) \left(\frac{E_2}{E} \right)^m, \quad E > E_2$$

с параметром $m=3$; 2) низкоэнергетическая часть ($E < 90$ эВ) аппроксимировалась прямой в точку $R=1$ при $E=0$. Рассчитанные нами зависимости оптических постоянных n и μ для α -кварца в области энергий квантов 80—190 эВ представлены на рис. 2. При рассмотрении полученных спектров $\mu(E)$ и $n(E)$ для различных ϑ обнаруживаются закономерности, также ранее отмечавшиеся при обсуждении спектров оптических постоянных монокристалла кремния [2]: 1) структура рассчитанных спектров слабо зависит от того, какой из спектров отражения (4, 8 или 12°) использовался при расчете; 2) прослеживается отчетливое увеличение коэффициента поглощения с ростом угла, т. е. с увеличением глубины проникновения излучения в вещество. Наряду с этим в случае спектров SiO_2 обнаруживается появление дополнительной структуры (C_1 и C_2) с увеличением угла ϑ , а следовательно, с увеличением толщины слоя, участвующего в формировании отраженного пучка. Следует отметить, что обнаруженная нами структура (c_1 , c_2 в спектрах отражения и C_1 , C_2 в спектрах поглощения соответственно) находится в хорошем согласии со структурой спектра α -кварца, полученного методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в работе [4]. Исчезновение слабых деталей структуры C_1 и C_2 по мере уменьшения толщины отражающего приповерхностного слоя (ϑ изменяется от 12 до 4°) естественно связывать с наличием вблизи поверхности структурных нарушений, существующих или возникающих в процессе обработки поверхности. Эти нарушения определяются, по-видимому, главным образом искажениями тетраэдров SiO_4 и их разупорядочением в приповерхностном слое. Это в свою очередь приводит к тому, что атомы кремния оказываются в неэквивалентных положениях в различных тетраэдрах, в результате чего возникает значительный энергетический разброс абсорбционных $2p$ -переходов в зону проводимости для разных атомов кремния, что и приводит к «размазыванию» структуры в спектре отражения $R(E)$ при $\vartheta=4^\circ$.

В связи с вышесказанным представляется интересным оценить толщину нарушенного приповерхностного слоя в нашем случае. Нами была рассчитана глубина проникновения рентгеновского излучения в α -кварц при угле скользкого падения $\vartheta=4^\circ$ на основе наших экспериментальных данных методом, предложенным Хенке [5]. Расчет проводился следующим образом. Для заданной энергии E_0 брались экспериментально полученные коэффициенты отражения R_i ($i=1, 2, 3$ и обозначают коэффициенты отражения при $\vartheta=4, 8$ и 12° соответственно). Из условия минимума среднеквадратичного отклонения величины R_i определяются единичный декремент показателя преломления δ^* и коэффициент экстинкции β^*

$$F(R_1, \dots, R_n, \vartheta_1, \dots, \vartheta_n, \delta^*, \beta^*) = \min_{\delta, \beta} \sum_{i=1}^n (R_i(\vartheta_i, \delta, \beta) - \hat{R}_i)^2. \quad (1)$$

Используя рассчитанные δ^* и β^* и формулу Френеля [5]

$$\left. \begin{aligned} R &= 0.5(R_{\parallel} + R_{\perp}), \\ R_{\perp} &= \frac{a^2(\sin \vartheta - a)^2 + \beta^2}{a^2(\sin \vartheta + a)^2 + \beta^2}, \\ R_{\parallel} &= R_{\perp} \frac{a^2(a - \cos \vartheta \operatorname{ctg} \vartheta)^2 + \beta^2}{a^2(a + \cos \vartheta \operatorname{ctg} \vartheta)^2 + \beta^2}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где

$$a = \frac{1}{2} [\sin^2 \vartheta - 2\delta + \sqrt{(\sin^2 \vartheta - 2\delta)^2 + 4\beta^2}] \quad (4)$$

и $R_{\perp}$, $R_{\parallel}$ — коэффициенты отражения для рентгеновского излучения, поляризованного перпендикулярно и параллельно плоскости падения; определяется a , которое обозначается через a^* , и далее определяется глубина, при которой интенсивность рентгеновского пучка уменьшается в e раз (до 37 %) от полной величины

$$a_1 = \frac{\lambda a^*}{4\pi\beta^*} = \frac{12398.1}{E_0 2\pi\beta^*} a^* \quad (5)$$

Были получены следующие величины, приведенные в табл. 2. На основании полученных результатов можно считать, что глубина проникновения излучения в α -кварц при $\vartheta=4^\circ$ в диапазоне энергий квантов 98—110 эВ составляет величину порядка 60 Å.

Интересно сравнить эту величину с экспериментально полученной нами ранее в работе [6] глубиной формирования отраженного пучка при $\vartheta=4^\circ$ в SiO_2 . В цитируемой работе проводилось исследование системы $\text{Si}-\text{SiO}_2$ в процессе формирования окисной пленки на подложке из кремния. Было установлено, что при толщине SiO_2 порядка 60 Å в спектре отражения еще сохраняется слабая структура от спектра кремния, тогда как при толщине SiO_2 порядка 85 Å мы имеем спектр SiO_2 в чистом виде. Следовательно, толщина пленки SiO_2 порядка 80 Å (или менее 80 Å) соответствует глубине проникновения из-

лучения в SiO_2 при $\vartheta=4^\circ$. Таким образом, рассчитанная глубина проникновения d_1 рентгеновского излучения в α -кварц при $\vartheta=4^\circ$ находится в хорошем согласии с экспериментально полученной при исследовании системы $\text{Si}-\text{SiO}_2$ величиной a_1 .

Сравнивая спектры отражения α -кварца (рис. 1) и аморфной пленки SiO_2 (рис. 3), полученные при $\vartheta=4^\circ$, прежде всего отметим подобие рассматриваемых спектров отражения по числу основных деталей структуры и их энергетическим положениям (табл. 1). Аналогичная корреляция отмечалась в [4] для спектров, полученных методом квантового выхода внешнего рентгеновского фотозффекта. Вместе с тем для спектра аморфного SiO_2 следует отметить уменьшение контрастности и небольшие уширение и низкоэнергетическое смещение деталей тонкой структуры. Аналогичное низкоэнергетическое смещение деталей спектра квантового выхода в случае аморфного SiO_2 отмечалось в [4, 7] и было связано в [8] с уменьшением эффективного положительного заряда на атоме кремния в случае аморфного SiO_2 . Согласно современным представлениям [8-10], аморфный SiO_2 — это трехмерная сетка SiO_4 -тетраэдров, которые касаются друг друга вершинами. Сетка тетраэдров в этом случае не является совершенно хаотичной: в ней может происходить значительное упорядочение, вплоть до образования областей кристалличности размером от 10 до 100 Å. Таким образом, аморфную фазу можно представить как совокупность колец из тетраэдров SiO_4 различных размеров, обеспечиваемую гибкостью связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В результате анализа полученных спектров можно утверждать, что обнаруженное слабое изменение тонкой структуры спектров отражения при переходе от кристаллического SiO_2 к аморфному обусловлено сохранением ближнего порядка (тетраэдры SiO_4) в аморфном SiO_2 .

Следует отметить, что обнаруженные выше изменения в тонкой структуре спектров отражения усиливаются в случае спектров отражения системы $\text{Si}-\text{SiO}_2$, исследованной в процессе формирования окисной пленки [6, 11]. Это обусловлено наличием переходного слоя из недостроенных тетраэдров SiO_4 на межфазовой границе.

Дополнительная информация о процессе формирования тонкой структуры в спектрах отражения кислородных соединений кремния может быть получена при изучении спектра отражения аморфной пленки SiO_x ($1 < x < 2$), для которой, так же, как и для переходного слоя, в системе $\text{Si}-\text{SiO}_2$ характерно наличие большого числа недостроенных тетраэдров.

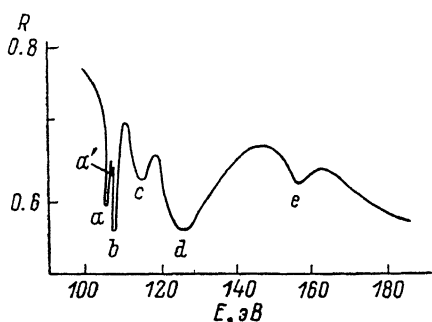


Рис. 3. Спектр отражения аморфной пленки SiO_2 при угле скользющего падения $\theta=4^\circ$.

Толщина аморфной пленки SiO_2 — 1750 Å.

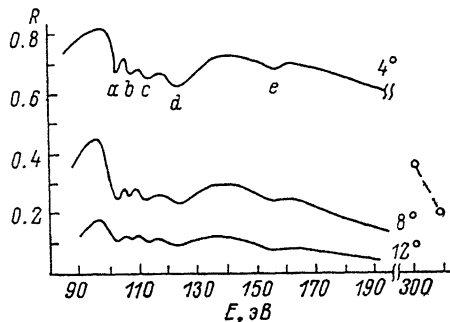


Рис. 4. Спектры отражения $R(E)$ аморфной пленки SiO_x ($1 < x < 2$) при углах скользющего падения $\theta=4, 8, 12^\circ$.

Кружочками показаны результаты измерений на характеристических линиях CF_a (277 эВ) и NK_a (392.4 эВ) соответственно (штрихами дана интерполяция между ними).

Спектральная зависимость коэффициента отражения аморфной пленки SiO_x приведена на рис. 4. При переходе от спектра аморфной пленки SiO_2 к спектру аморфной пленки SiO_x наблюдается дальнейшее «размывание» структуры a, b (причем полоса a' исчезает) и низкоэнергетическое смещение положений деталей структуры спектров отражения SiO_x по отношению к спектру аморфной пленки SiO_2 , а следовательно, и спектру α -кварца (табл. 1).

Таким образом, совместное рассмотрение тонкой структуры спектров отражения α -кварца, аморфной пленки SiO_2 , системы $\text{Si}-\text{SiO}_2$ и аморфной пленки SiO_x указывает на определяющую роль ближнего порядка в формировании тонкой структуры спектров отражения.

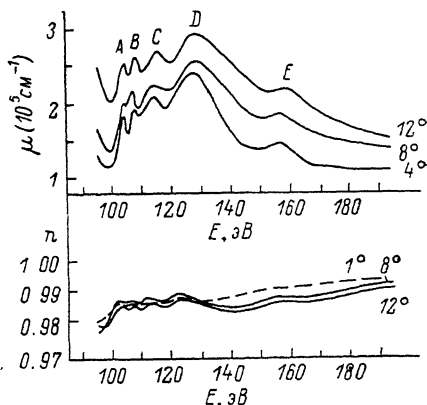


Рис. 5. Спектры $\mu(E)$ и $n(E)$ для аморфной пленки SiO_x , рассчитанные из экспериментальных спектров отражения для углов скользющего падения $\theta=4, 8, 12^\circ$.

С использованием методики [2], допущений, сделанных выше, и экспериментальных кривых отражения для аморфной пленки SiO_x были рассчитаны спектры $\mu(E)$ и $n(E)$, которые приведены на рис. 5.

В заключение отметим, что для интерпретации основных деталей структуры спектров отражения и поглощения SiO_2 и SiO_x можно воспользоваться квази-молекулярным подходом.

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] Ершов Е. О., Автореф. канд. дис. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966.
- [4] Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н. ФТТ, 1978, т. 20, № 3, с. 664—672.
- [5] Henke B. L. Phys. Rev. A., 1972, vol. 64, № 1, p. 360—366.
- [6] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. Поверхность. Физика, химия, механика. 1983, № 12, с. 130—133.
- [7] Bianconi A. Surf. Sci., 1979, vol. 89, № 1, p. 41—50.

- [8] *Nucho R. N. Madhukar A.* Phys. Rev. B, 1980, vol. 21, № 4, p. 1576—1588.
- [9] Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия /
Под ред. Р. Бургера, Р. Донована. М.: Мир, 1969. 219 с.
- [10] *Griscom D. L. J.* Non-Cryst. Sol. 1977, vol. 24, № 1, p. 155—234.
- [11] *Филатова Е. О.* Автореф. канд. дис. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
НИИ физики

Поступило в Редакцию
20 июля 1984 г.
