

УДК 537.531 : 535.34

ТОНКАЯ СТРУКТУРА 2p-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

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

Представлена интерпретация основных деталей ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения кремния и его соединений на основе квазимолекулярного подхода. На основе экспериментальных спектров выявлена связь запороговых полос поглощения в $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрах соединений кремния с особенностями непрерывного поглощения свободного атома кремния.

В настоящее время имеется большое число экспериментальных и теоретических работ, указывающих на то, что процесс формирования рентгеновских возбужденных состояний в твердом теле во многом определяется ближайшим окружением поглощающего атома, и структура спектров достаточно полно может быть описана в рамках квазимолекулярного подхода [1, 2].

Целью настоящей работы является интерпретация основных деталей ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) кремния и его соединений на основе квазимолекулярного подхода, а также выявление связи запороговых полос поглощения в $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрах соединений кремния с особенностями непрерывного поглощения свободного атома кремния.

На рис. 1 приведены спектры поглощения кремния и его соединений, рассчитанные из спектров отражения для угла скользящего падения $\theta = 4^\circ$ [1, 3-5]). Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на оригинальность тонкой структуры во всех спектрах основные закономерности ее формирования могут быть описаны на основе анализа изменения интенсивностей и взаимных энергетических положений основных полос $A-D$ (рис. 1).¹ На рисунке совместно с рассчитанными спектрами поглощения для ряда $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$ приведены экспериментально полученные спектры поглощения молекулярных кристаллов SiH_4 [7] и SiF_4 [8]. Выбор именно этих молекулярных кристаллов диктуется тем, что для всех твердотельных соединений рассматриваемого ряда $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$, как и для молекулярных кристаллов SiH_4 и SiF_4 , характерно тетраэдрическое окружение поглощающего атома кремния его ближайшими соседями — атомами F, O, N, C, H. Следует также заметить, что $\text{SiL}_{2,3}$ -спектры поглощения газобразной и конденсированной фаз соединений SiH_4 и SiF_4 почти полностью совпадают [7-8], и, следовательно, результаты интерпретации БТС РСП для молекул могут быть перенесены на случай спектров молекулярных кристаллов.

При совместном рассмотрении спектров указанного ряда прежде всего следует отметить сильное сходство тонкой структуры в спектрах SiF_4 и SiO_2 , которое сопровождается также хорошей корреляцией энергетических положений основных полос $A-D$ -спектров. Кроме того, в спектре SiO_2 сохраняется спиндублетная структура полосы A ($A-A'$). На основании сказанного можно предполагать близкий характер поглощения рентгеновского излучения в молекуле SiF_4 и кристалле SiO_2 и считать, что формирование рентгеновских возбужденных состояний в SiO_2 происходит, главным образом, внутри тетраэдра

¹ Полосу E в области энергий квантов $E \sim 154-159$ эВ естественно связать с переходами $2s$ -электронов кремния, поскольку энергия связи $2s$ -электронов в кремнии ~ 148.7 эВ [6].

$[\text{SiO}_4]^{4-}$. Тогда для идентификации деталей структуры в спектре SiO_2 можно воспользоваться результатами детального анализа процесса формирования тонкой структуры в рентгеновском спектре поглощения молекулы SiF_4 [2, 9].

В работах [10, 11] был проведен теоретический расчет сечения $2p$ -фотопоглощения атома кремния в молекуле SiF_4 , согласно которому наличие полосы поглощения C в спектре молекулы SiF_4 можно рассматривать как результат отщепления молекулярного резонанса C анизотропным полем атомов окружения (фтора) от резонанса формы (полоса D) в сечении $2p \rightarrow \epsilon d$ -перехода свободного атома кремния (сечение этого перехода, примерно, на порядок превосходит сечение другого дипольно-разрешенного $2p \rightarrow \epsilon s$ -перехода). На основании расчета полосы A , B , C и D в молекуле SiF_4 связываются [2, 9] с переходами в возбужденные состояния a_1 ($\text{Si}3s$), t_2 ($\text{Si}3p$), e ($\text{Si}\epsilon d$) и $t_2 + e$ ($\text{Si}\epsilon d$) соответственно.

Учитывая вышесказанное, в рамках квазимолекулярного подхода можно связать основные детали $A-D$ в SiO_2 с переходами в возбужденные состояния кластера $[\text{SiO}_4]^{4-}$: a_1 , t_2 , e и $t_2 + e$.

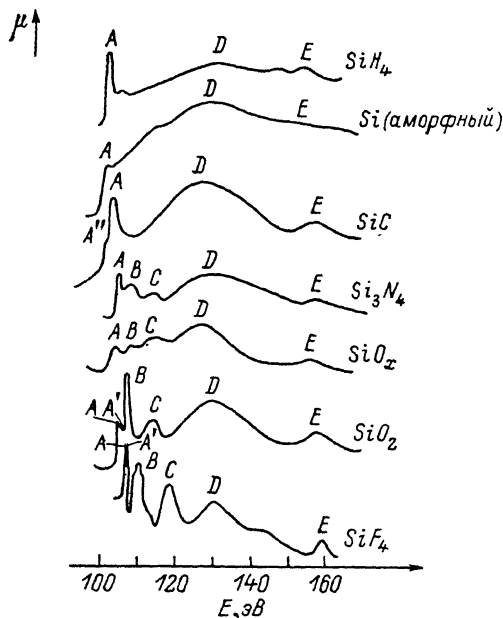


Рис. 1. Спектры поглощения $\mu(E)$ твердотельных соединений кремния, рассчитанные из экспериментальных спектров отражения для угла скользющего падения $\vartheta=4^\circ$, молекулярных кристаллов SiF_4 [7] и SiH_4 [6], аморфного кремния [15].

Переход от спектра SiO_2 к спектру SiO_x и далее Si_3N_4 и SiC сопровождается постепенным перераспределением интенсивностей между полосами структуры $A-D$, что выражается в уменьшении интенсивности полос B и C . Этот эффект можно связать с уменьшением электроотрицательности атомов окружения в ряду $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$, т. е. с уменьшением анизотропии молекулярного поля, создаваемого атомами окружения (O, N, C). В силу близости химических свойств атомов кремния и углерода естественно полагать, что в случае твердотельного соединения SiC полосы C и D сливаются в одну полосу D . Такой результат для спектра SiC хорошо согласуется с экспериментальными [7] и расчетными [2] данными для свободной молекулы SiH_4 , спектр которой подобен спектру SiC (рис. 1).

Действительно, расчет парциальных сечений поглощения SiL_2 , z -оболочкой в молекуле SiH_4 [2] указывает на то, что широкую полосу D , наблюдаемую в экспериментальном спектре поглощения [7] (рис. 1), можно интерпретировать как результат суперпозиции сечений переходов $2p \rightarrow \epsilon\epsilon$ и $2p \rightarrow \epsilon t_2$. Другими словами, полосу D можно рассматривать как результат проявления резонанса формы в L_2 , z -спектре поглощения атома кремния, обусловленного $2p \rightarrow \epsilon d$ -переходом. Полоса A в [2] связывается с переходом в a_1 ($\text{Si}3s$): — возбужденное состояние молекулы SiH_4 .

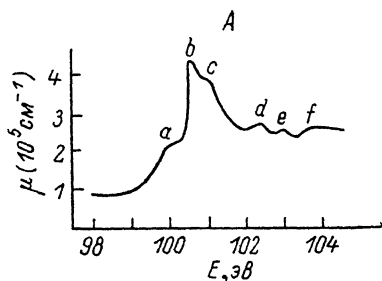


Рис. 2. Ближняя тонкая структура спектра поглощения $\mu(E)$ для монокристаллического кремния, рассчитанного из экспериментального спектра отражения для угла скользющего падения $\vartheta=4^\circ$.

² В скобках указаны состояния иона кремния, дающие основные вклады в волновые функции рассматриваемых молекулярных состояний.

Резюмируя вышесказанное, подчеркнем, что обнаруженное поведение полос *C* и *D* хорошо согласуется с предположением [2] о связи запороговых полос поглощения в SiL_2 , z -спектрах соединений кремния с особенностями непрерывного поглощения свободного атома кремния, согласно которому именно полоса *C* имеет молекулярный характер и, таким образом, является наиболее чувствительной к изменению поля атомов окружения.

Наблюдаемое в спектрах низкоэнергетическое смещение системы полос *A—D* естественно связать прежде всего с изменением химического состояния атома кремния в ряду $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC} \rightarrow \text{SiH}_4$. Известно [12], что постепенное уменьшение электроотрицательности атомов окружения ($\text{F} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{H}$) приводит к уменьшению эффективного положительного заряда на атоме кремния, что в свою очередь вызывает наблюдаемое низкоэнергетическое смещение ближней тонкой структуры спектров и уменьшение взаимного энергетического расстояния между отдельными деталями структуры.

Возвращаясь к соединению $\alpha\text{-SiC}$, для которого характерно слабое молекулярное поле, создаваемое атомами углерода, заметим, что, согласно [13], монокристалл $\alpha\text{-SiC}$ является ковалентным кристаллом с бинарной тетраэдрической алмазоподобной) полярной структурой типа АВ, состоящей из одинаковых решеток А и В, принадлежащих к одному из видов плотных шаровых упаковок. Такое представление о структуре кристалла SiC наводит на мысль рассмотреть ковалентный кремний, для которого также характерно тетраэдрическое окружение центрального атома кремния его соседями — атомами кремния, в виде структуры типа АВ, где решетки $\text{A} \equiv \text{B} \equiv \text{Si}$. Тогда можно попытаться проанализировать спектр поглощения кремния с помощью результатов интерпретации тонкой структуры спектра поглощения SiC .

При совместном рассмотрении спектров поглощения аморфного кремния и SiC (рис. 1) обращает на себя внимание их подобие по спектральному распределению сил осцилляторов. В спектре аморфного кремния также наблюдается сильная полоса *A* и широкий резонанс формы *D*, энергетическое положение которого совпадает с энергетическим положением полосы *D* в спектре SiC . Тогда, по аналогии со спектром SiC можно интерпретировать полосу *A* как переход в $a_1(\text{Si}3s)$ возбужденное состояние кластера $(\text{Si}-\text{Si}_4)$ (точкой A'' обозначено предполагаемое по виду спектра положение L_3 -края в SiC). Этот вывод в принципе согласуется с результатами зонных расчетов для Si [14], согласно которым у дна зоны проводимости на расстоянии 1.7 эВ имеется значительное число состояний *s*-симметрии.

Обратимся теперь к ранее полученному нами спектру поглощения монокристаллического Si [4] (рис. 2). Из рисунка видно, что в случае монокристалла Si полоса *A* имеет более сложную структуру $a-f$ [4] по сравнению со спектрами аморфного Si и кристаллического SiC . Проведенное в работе [15] сопоставление тонкой структуры спектров поглощения в области энергий квантов 99—105 эВ для кристаллического и аморфного Si позволяет сделать вывод о том, что указанная мелкая структура $a-f$ связана с детальной структурой зоны проводимости кремния. Проявление этой структуры является следствием существования дальнего порядка в кристалле Si .

В рамках кластерного подхода, естественно, невозможно провести интерпретацию наблюдаемой структуры $a-f$.

Проведенное обсуждение позволяет считать, что процесс формирования ближней тонкой структуры в спектрах отражения и поглощения твердотельных соединений кремния можно рассматривать в рамках кластерного $[\text{SiX}_4]^{n-}$ подхода. На основании представленных экспериментальных результатов можно утверждать, что ближняя тонкая структура спектров поглощения и, что особенно важно, спектров отражения в области энергий, соответствующих краям поглощения атомов, содержит в себе информацию о химическом состоянии атома.

Л и т е р а т у р а

- [1] Виноградов А. С., Филатова Е. О., Зимкина Т. М. ФТТ, 1983, т. 25, № 4, с. 1120—1123.
- [2] Павлычев А. А. Автореф. канд. дис. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.
- [3] Филатова Е. О., Виноградов А. С., Сорокин И. А., Зимкина Т. М. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1280—1285.
- [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] Bearden J. A., Burr A. F. Rev. Mod. Phys., 1967, vol. 39, № 1, p. 125—142.
- [7] Butscher W., Friedrich H., Rabe P., Schwarz W. H. E., Sontag B. Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 64, № 2, p. 360—366.
- [8] Friedrich H., Pittel B., Rabe P., Schwarz W. H. E., Sontag B. J. Phys. B, 1980, vol. 13, № 1, p. 25—30.
- [9] Виноградов А. С., Зимкина Т. М. Опт. и спектр., 1971, т. 31, № 3, с. 542—525.
- [10] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. Опт. и спектр., 1982, т. 52, № 1, с. 231—236.
- [11] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М., Оношко Д. Е., Титов С. А. Опт. и спектр., 1982, т. 52, № 3, с. 506—509.
- [12] Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966.
- [13] Добролеж С. А., Зубкова С. М., Кравец В. А., Смушкевич В. З., Толпыго К. Б., Францевич И. Н. Карбид кремния. Киев: ГИТЛ УССР, 1963.
- [14] Papaconstantopoulos D. A., Klein B. M. Sol. St. Commun., 1980, vol. 34, № 7, p. 511—513.
- [15] Еришов О. А. Автореф. канд. дис. Изд-во ЛГУ, 1966.

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

Поступило в Редакцию
25 июля 1984 г.