

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ОБЛАСТИ $\text{SiL}_{2,3}$ -ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

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

Приводится экспериментальное исследование методом отражения закономерностей формирования ближней тонкой структуры (БТС) $L_{2,3}(2p)$ -спектров поглощения кремния в ряде его твердотельных соединений (SiO_2 , SiO_x , Si_3N_4 и SiC). Наблюдаемые различия в БТС исследованных спектров связываются с изменениями химического состояния атома кремния в ряду $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$. Полученные экспериментальные результаты подтверждают ранее высказанные предположения о связи запороговых полос поглощения в $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрах соединений кремния с особенностями непрерывного поглощения свободного атома кремния.

В последние годы широкое распространение получило исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения с целью определения химического состояния поглощающего атома и параметров его ближайшего окружения в твердом теле [1]. Как известно [1-5], наибольшей чувствительностью к изменению характера окружения обладает ближняя тонкая структура (БТС) спектров поглощения, располагающаяся в непосредственной близости ($-10 \div +50$ эВ) от края поглощения. Традиционными методами исследования БТС рентгеновских спектров поглощения являются методики пропускания и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [6]. Однако, как показано в работах [7, 8], методика отражений по сравнению с последними обладает рядом существенных преимуществ при изучении БТС спектров твердых тел. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию методом отражения закономерностей формирования БТС $L_{2,3}(2p)$ -спектров поглощения кремния в ряде его твердотельных соединений.

Используя методику, описанную в предыдущей работе [8], нами на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 [9] с энергетическим разрешением $\Delta E = 0.3$ эВ были исследованы спектры отражения SiO_2 , SiO_x , Si_3N_4 и SiC в районе $\text{SiL}_{2,3}(2p)$ -краев поглощения ($E_{2p} \sim 100-110$ эВ). Спектры, полученные при скользящем угле падения $\theta = 4^\circ$ излучения на образец, представлены на рисунке в виде энергетических зависимостей коэффициента отражения R для области энергий квантов $E = 90-200$ эВ. Энергетические положения основных деталей БТС даны в таблице.

Спектр SiO_2 был получен путем измерения R от грани (0 0 3) природного монокристаллического α -кварца.

Исследованный образец аморфного SiO_x ($x \sim 1 \div 2$) был получен термическим испарением из танталовой лодочки при $t \sim 1300-1400^\circ\text{C}$ монооксида кремния марки ОСЧ на подложку Si (111) при $t \sim 150^\circ\text{C}$. Толщина пленки SiO_x была порядка $1000 \text{ \AA}$.

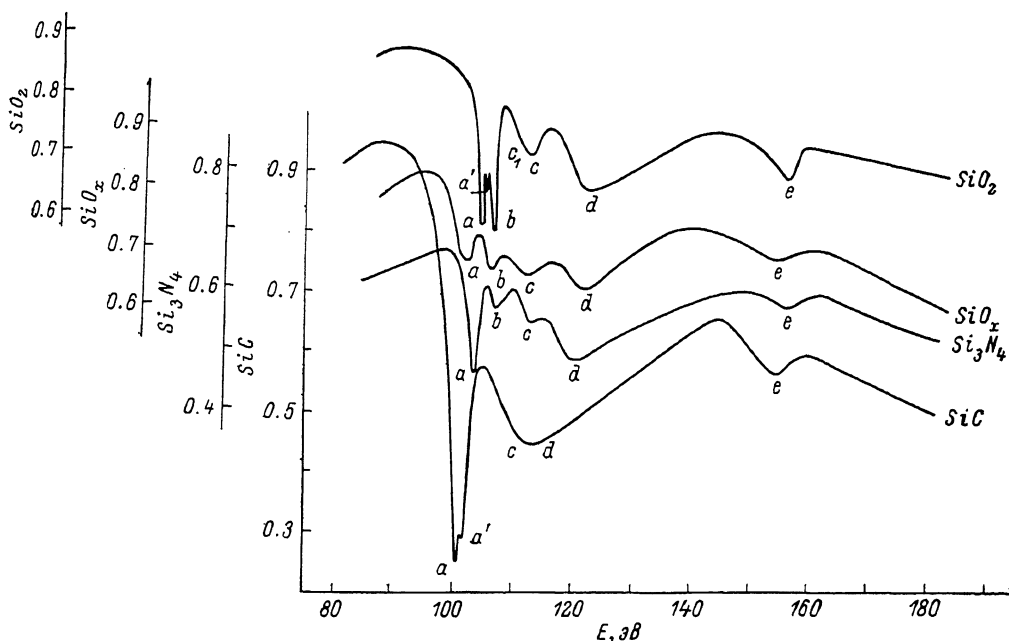
Пленка аморфного нитрида кремния Si_3N_4 толщиной $5000 \text{ \AA}$ на Si (111) была получена методом реактивного ионно-плазменного высокочастотного распыления на установке УРМ-3279014.

Энергетические положения (в эВ) основных деталей тонкой структуры в рентгеновских спектрах отражения твердотельных соединений кремния и в спектре поглощения молекулы SiF_4 [10]

	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>b</i>	<i>c</i> ₁	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
SiC	100.9	101.6	—	—	112.1	—	154
Si ₃ N ₄	103.6	—	107.4	—	113.2	120.4	157
SiO _x	103.3	—	107.3	—	113.4	122.5	155
SiO ₂	105.2	105.9	107.1	112	114.1	122.5	157
SiF ₄	106.1	106.7	110	—	117.2	132.5	159

Для изучения спектра карборунда SiC был использован выращенный методом сублимации при $t=2500\text{--}2600^\circ\text{C}$ монокристалл $\alpha\text{-SiC}$ с рабочей плоскостью (0001).

Приведенные на рисунке спектры отражения, за исключением SiO₂, изучены впервые. Полученный спектр кварца по общему виду БТС и энергетическим положениям деталей структуры хорошо согласуется со спек-



Ближняя тонкая структура $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров отражения твердотельных соединений кремния.

тром, исследованным в [11]. Наличие в обсуждаемом спектре дополнительной более мелкой структуры (a' и c_1) свидетельствует о лучшем энергетическом разрешении в нашем эксперименте.

Спектральная зависимость $R(E)$ является достаточно сложной функцией оптических постоянных твердого тела — показателя преломления n и линейного коэффициента поглощения μ [7, 12, 13], поэтому отражающие одни и те же особенности электронного строения кристалла детали тонкой структуры в рентгеновских спектрах отражения (R) и поглощения (μ) могут иметь существенно различные энергетические положения. Это в свою очередь приводит к определенным затруднениям при установлении однозначного соответствия между деталями БТС в спектре отражения и абсорбционными переходами внутренних электронов в зону проводимости кристалла. Однако, как следует из работ [7, 13], для большин-

ства твердых тел, по-видимому, справедлива следующая приближенная корреляция деталей БТС в рентгеновских спектрах отражения и поглощения: максимумы μ соответствуют минимумам R и наоборот.¹ Учитывая существование такой корреляции для спектров SiO_2 [7, 11] и установленное ниже соответствие всех исследованных спектров отражения, можно связывать провалы в спектрах отражения с абсорбционными переходами $2p$ -электронов кремния в свободные электронные состояния кристалла, что позволяет провести качественный анализ БТС в изученных спектрах отражения, не вычисляя оптических постоянных.

При сравнении полученных спектров отражения видно, что для всех них характерно наличие богатой собственной БТС, заметным образом изменяющейся при движении по ряду спектров $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{SiC}$. Несмотря на оригинальность БТС во всех спектрах, ее основные закономерности могут быть описаны, анализируя изменения относительных интенсивностей и взаимных энергетических положений четырех основных полос $a-d$:² переход от SiO_2 к SiC сопровождается низкоэнергетическим смещением системы полос $a-d$, понижением интенсивности полос b и c относительно двух других полос a и d , а также уменьшением взаимного энергетического расстояния между полосами c и d (в случае SiC они сливаются в одну полосу cd). Наличие дополнительных мелких деталей a' и c_1 в спектрах монокристаллов α -кварца и α -карборунда по сравнению со спектрами аморфной монооксида и аморфного нитрида является, по-видимому, следствием большей структурной упорядоченности SiO_2 и SiC , что в общем случае должно приводить к значительно меньшему разбросу по величине для энергий абсорбционных переходов $2p$ -электронов разных атомов кремния в образце. Действительно, только в спектрах монокристаллов первый переход наблюдается в виде отдельных полос a и a' ($E_{a-a'}=0.7$ эВ), хотя спин-орбитальное расщепление $L_{2,3}$ -уровня атома кремния (0.6 эВ [15]) должно приводить к дублетной структуре этой полосы и в остальных спектрах.³

Обнаруженным выше закономерностям в изученных спектрах отражения можно дать простое качественное объяснение, если при анализе БТС этих спектров воспользоваться квазимолекулярным подходом [16, 17]. Допустимость такого подхода в данном случае основана на сравнении полученных $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров твердотельных соединений кремния и свободной молекулы SiF_4 [10], которое обнаруживает сильное сходство этих спектров по виду БТС — числу и энергетическим положениям основных деталей (см. таблицу). Учитывая, что для всех твердотельных соединений кремния, как и для молекулы SiF_4 , характерно тетраэдрическое окружение поглощающего атома кремния ближайшими соседями — атомами кислорода, азота и углерода [18], представляется естественным связать наблюдаемые различия в БТС исследованных спектров с изменениями химического состояния атома кремния в ряду $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$. Действительно, постепенное уменьшение электроотрицательности атомов окружения ($\text{F} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C}$) приводит к уменьшению эффективного положительного заряда на атоме кремния [19], что в свою очередь вызывает наблюдаемое низкоэнергетическое смещение БТС спектров и уменьшение взаимного энергетического расстояния между отдельными деталями тонкой структуры.

Далее в рамках квазимолекулярного подхода для идентификации деталей структуры в исследованных спектрах отражения можно восполь-

¹ В $L_{2,3}$ -спектрах поглощения и отражения монокристаллического кремния соответствующие детали БТС имеют практически совпадающие энергетические положения [8, 14].

² Полосу e в области энергий квантов $E \sim 154-157$ эВ естественно отнести к структуре L_1 (2s)-спектра кремния, так как энергия связи $2s$ -электронов в кремнии ~ 148.7 эВ [15].

³ Дублетный характер полос $b-d$ не наблюдается в спектре вследствие их большой собственной ширины.

зоваться результатами детального анализа процесса формирования БТС в спектрах поглощения молекулы SiF_4 [10, 20, 21] и на их основании связать основные детали $a-d$ в спектрах твердотельных соединений кремния с переходами в следующие возбужденные состояния кластера SiX_4 ($X = \text{O}, \text{N}, \text{C}$): a_1 ($\text{Si}3s$), t_2 ($\text{Si}3p$), e ($\text{Si}\epsilon d$) и $t_2 + e$ ($\text{Si}\epsilon d$).

Согласно теоретическим расчетам [20, 21], наличие полос поглощения c и d в спектре молекулы SiF_4 можно рассматривать как результат расщепления анизотропным полем атомов окружения (фтора) резонанса формы в сечении $2p \rightarrow \epsilon d$ -перехода свободного атома кремния, причем величина этого расщепления должна монотонно убывать с уменьшением электроотрицательности атомов окружения. Так как именно такое поведение полос c и d наблюдается в БТС спектров отражения соединений кремния SiO_2 , SiO_x , Si_3N_4 и SiC , то полученные нами экспериментальные результаты служат подтверждением высказанного ранее предположения [20, 21] о связи запороговых полос поглощения в $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрах соединений кремния с особенностями непрерывного поглощения свободного атома кремния.

В заключение авторы выражают благодарность В. Ф. Цветкову за предоставление для исследования монокристалла карборунда.

Л и т е р а т у р а

- [1] EXAFS for inorganic systems, Proceed of the Daresbury Study Weekend, Ed. C. D. Garner, S. S. Hasnain. 28—29 March, 1981.
- [2] В. А. Фомичев, Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов, А. М. Евдокимов. Ж. структурной химии, 11, 676, 1970.
- [3] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектроск., 31, 685, 1971.
- [4] Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 248, 1972.
- [5] A. S. Vinogradov. Int. Bericht DESY, F41—79/02, Januar, 1979.
- [6] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Изд. ЛГУ, 1971.
- [7] О. А. Ершов. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л., 1966.
- [8] А. С. Виноградов, Е. О. Филатова, Т. М. Зимкина. ФТТ, 24, 1718, 1982.
- [9] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, с. 4. Л., Машиностроение, 1967.
- [10] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектроск., 31, 542, 1971.
- [11] О. А. Ершов, Д. А. Гоганов, А. П. Лукирский. ФТТ, 7, 2355, 1965.
- [12] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., Мир, 1976.
- [13] Л. К. Израилева, И. Б. Боровский. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 438, 1972.
- [14] Е. О. Филатова, А. С. Виноградов, И. А. Сорокин, Т. М. Зимкина. ФТТ, 25, в. 5, 1983.
- [15] J. A. Bearden, A. F. Burr. Rev. Mod. Phys., 39, 125, 1967.
- [16] А. С. Виноградов, А. Ю. Духняков, Т. М. Зимкина, В. М. Ипатов, И. В. Карунина, Д. Е. Онопко, А. А. Павлычев, С. А. Титов, Е. О. Филатова. ФТТ, 22, 2602, 1980.
- [17] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов. ФТТ, 23, 3564, 1981.
- [18] И. Наран-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АН Венгрии, 1969.
- [19] Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М., Наука, 1966.
- [20] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектроск., 52, 231, 1982.
- [21] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектроск., 52, 506, 1982.

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

Поступило в Редакцию
23 ноября 1982 г.