СПЕКТР ОТРАЖЕНИЯ КРЕМНИЯ В РАЙОНЕ $L_{2,3}$-ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

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

В области энергий квантов $\hbar\omega = 90 \div 190$ эВ получены спектры отражения от пл скости (111) монокристаллического кремния КМД 4ВИЛ с помощью специально ра работанной камеры-приставки к рентгеновскому спектрометру-монохроматор РСМ-500. Тонкая структура спектра отражения кремния исследована с энергетич ским аппаратурным разрешением монохроматора РСМ-500 $\Delta E \approx 0.3$ эВ при скольз щих углах падения излучения на образец 4, 8 и 12°. Абсолютные значения коэффицие тов отражения, измеренных на тормозном спектре, исправлены путем сравнения величинами коэффициентов отражения, которые получены при измерениях на хара теристических рентгеновских линиях. Обнаружено, что тонкая структура спектр хорошо воспроизводится при всех использованных углах отражения, а энергетич ские положения ее деталей практически не меняются. В результате сравнения тонк структуры полученных спектров отражения с данными методик пропускания и кванто вого выхода внешнего фотоэффекта для всех спектров отмечается хорошая корреляци деталей структуры, отражающих энергетическое строение зоны проводимости кремния

Экспериментальные исследования особенностей процессов взаимо действия ультрамягкого рентгеновского излучения с твердыми телам представляет большой интерес с точки зрения получения информаци об электронном строении кристаллов. Эти исследования в основном осу ществляются методами пропускания и квантового выхода внешнего рент геновского фотоэффекта [1], однако использование метода пропускани в области ультрамягкого рентгеновского излучения требует приготовле ния тонких слоев исследуемых веществ оптимальной толщины (0.05–0.3 мкм), что сильно затрудняет исследование монокристаллов. Кром того, свойства тонких пленок могут заметно отличаться от свойств массив ных образцов. В случае второго метода приходится считаться с относи тельно невысокими величинами квантового выхода (часто менее 10%) Существенно также то, что эта методика не дает прямой количественно информации о распределении силы осцилляторов в спектре.

Учитывая вышесказанное, представляется целесообразным использо вание методики отражения, широко применяемой в видимой и ультра фиолетовой областях спектра и до настоящего времени слабо использу мой в диапазоне ультрамягкого рентгеновского излучения [1, 2]. Эт методика позволяет исследовать монокристаллы, а также относительн просто получать количественную информацию об оптических константа твердого тела.

Основная задача данной работы: на примере результатов исследовани спектров отражения монокристаллического кремния в районе $L_{2,3}(2p)$ порога ионизации проанализировать возможности методики отражени ультрамягкого рентгеновского излучения в применении к изучени энергетической структуры зоны проводимости кристаллов.

Все измерения были выполнены на рентгеновском спектрометре монохроматоре РСМ-500 [3] с покрытой золотом дифракционной решеткой имеющей радиус кривизны 2 м и плотность штрихов 600 штр/мм. Иссле

дование спектров отражения проводилось непосредственно в специальной камере-приставке к РСМ-500, разработанной нами для проведения измерений спектральных и угловых зависимостей коэффициентов отражения ультрамягкого рентгеновского излучения от поверхности твердых тел. Функционально наша камера отражения не отличается от описанных ранее в литературе [2, 4], имеются лишь некоторые различия в конструкции механизма двойного вращения.

В основных чертах использованная нами методика исследования спектров отражения аналогична описанной в работе [2], поэтому отметим лишь характерные методические особенности наших исследований. Регистрация интенсивности падающего I_0 и отраженного I_R пучков осуществлялась с помощью пропорциональных счетчиков с метилалевым наполнением. Размеры окон счетчиков выбирались таким образом, чтобы полностью измерялась интенсивность пучка. При работе монохроматора со щелями $S_1=S_2=30$ мкм и использовании вертикальной и горизонтальной диафрагм решетки $h_2=3$ мм и $D=0.3$ мм ширины окон детекторов выбирались равными 0.3 и 1.0 мм соответственно. Высоты окон обоих счетчиков были одинаковыми (15 мм). Величина коэффициента отражения R определялась отношением интенсивностей отраженного и падающего пучков I_R/I_0 с учетом поправки на различие эффективностей детекторов, которая оценивалась путем сравнения интенсивностей падающего пучка, измеренных поочередно обоими счетчиками. Несовпадение эффективностей детекторов, обусловленное главным образом различием в толщине пленок из нитроцеллюлозы на входных окнах детекторов, не превышало обычно 40%.

Тонкая структура спектров отражения изучалась с использованием тормозного спектра вольфрамового анода рентгеновской трубки, работавшей в режиме $U=5$ кВ и $i=120$ мА. При щелях монохроматора $S_1=S_2=30$ мкм интенсивность излучения на выходе в рабочей области длин волн 65—125 Å плавно уменьшалась от трех до одной тысячи квантов в секунду. Для устранения возможного наложения на рабочий участок спектра коротковолнового излучения, отраженного от решетки в высших порядках дифракции, на входе монохроматора под углом 4°13′ к падающему пучку устанавливался покрытый полистиролом фокусирующий фильтр-отражатель с радиусом кривизны 1360 мм. В этом случае излучение с длиной волны, меньшей 50 Å, слабо отражалось от фильтра и практически не попадало в монохроматор. Тем не менее непрерывный спектр на выходе монохроматора содержит заметный фон, обусловленный, кроме высших порядков, рассеянием излучения на решетке, поэтому результаты измерений на тормозном спектре исправлялись путем сравнения с величинами коэффициентов отражения, полученными при измерениях на характеристических рентгеновских линиях, когда легко можно учесть влияние фона [1, 2]. Для этой цели, а также для энергетической привязки исследуемых спектров отражения кремния нами были использованы следующие линии: Rb M_ξ (128.7 Å), Pb $N_{VII}O_V$ (104.3 Å), Zr M_ξ (82.1 Å), Nb M_ξ (72.19 Å), B K_α (67.6 Å) и Mo M_ξ (64.38 Å) [5]. Измеренные с помощью характеристических линий коэффициенты отражения всегда на 1—8% превышали величины, полученные при использовании тормозного излучения, что однозначно свидетельствует о преобладании в фоне высокоэнергетических квантов рентгеновского излучения.

Для исследования спектра отражения кремния нами была использована пластина монокристаллического кремния КМД 4ВИЛ. Пластинка толщиной 210 мкм была ориентирована плоскостью (111), полированной по 13 классу чистоты. Перед установкой в измерительную камеру ее промывали в плавиковой кислоте. Длина исследуемого образца определяет минимальный угол скольжения, начиная с которого возможно измерение коэффициента отражения [4], поэтому в нашем случае при $l=28$ мм и расстоянии от выходной щели монохроматора до образца $L=96.5$ мм изме-

рение спектров отражения целесообразно проводить при углах скольжения, больших 1°.

На рис. 1 представлены энергетические зависимости коэффициента отражения R кремния для скользящих углов падения 4, 8 и 12° в области энергий квантов 90—190 эВ. Энергетические положения деталей тонкой структуры даны в таблице. Все спектры получены при щелях монохроматора $S_1=S_2=30$ мкм, что соответствует в районе $L_{2,3}$-порога ионизации кремния (≈ 99.2 эВ [6]) энергетическому аппаратурному разрешению $\Delta E \approx 0.3$ эВ. Тонкая структура всех спектров хорошо воспроизводится

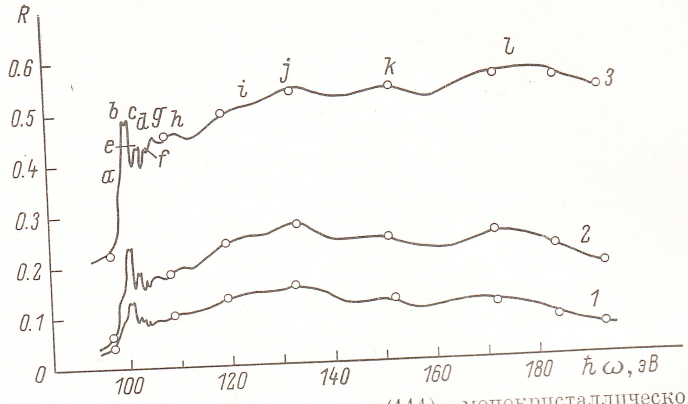


Рис. 1. Спектры отражения от плоскости (111) монокристаллического кремния КМД4ВИЛ в области энергий квантов 90—190 эВ при скользящих углах падения 4, 8 и 12° (кривые *3—1*).

Результаты измерений на характеристических рентгеновских линиях показаны кружками.

при всех использованных углах, и энергетические положения деталей практически не меняются. С увеличением угла падения от 4 до 12° происходит увеличение контрастности тонкой структуры в спектре отражения (относительно уровня «фона» при $\hbar\omega=95$ эВ) и наблюдается естественное уменьшение величины коэффициента отражения. По внешнему виду деталей тонкой структуры вся исследованная область спектра однозначно распадается на два участка: первый соответствует области энергий квантов 95—105 эВ, т. е. вблизи $L_{2,3}$-порога ионизации, а второй — области с энергиями квантов $\hbar\omega > 105$ эВ. Вблизи края поглощения наблюдаются узкие и резкие пики отражения a—f, тогда как во второй области все детали тонкой структуры g—l представляют собой значительно более широкие и плавные колебания коэффициента отражения. Вполне возможно, что появление в спектре полосы k связано с возбуждением L_1 ($2s$)-электронов кремния, имеющих энергию связи 147.8 эВ [6].

Как указывалось выше, интересно сравнить полученные нами спектры с результатами других исследований: в первую очередь это относится к тонкой структуре вблизи $L_{2,3}$-порога ионизации (рис. 2), так как именно она содержит в себе информацию об энергетической структуре зоны проводимости кремния [1]. Прежде всего отметим, что структура спектра отражения кремния в районе $L_{2,3}$-порога ионизации исследовалась

Энергетические положения (в эВ) деталей тонкой структуры спектров отражения от плоскости (111) монокристалла кремния КМД 4ВИЛ в районе $L_{2,3}$-порога ионизации

$\vartheta°$	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*j*	*k*	*l*
4	99.7	100.5	101.15	102.5	103.0	104.1	105.0	110.5	121.2	133.7	152.7	176.6
8	99.6	100.5	101.15	102.3	102.7	104.1	105.0	110.5	121.2	132.7	151.2	171.0
12	99.8	100.5	101.15	102.4	103.0	104.1	105.0	110.5	121.2	131.8	150.1	168.2

ранее в нескольких работах [7-10], причем все работы были выполнены с использованием синхротронного излучения (СИ) электронных ускорителей. Для всех этих исследований характерным является проведение измерений в узком спектральном интервале вблизи $L_{2,3}$-порога ионизации кремния: $\hbar\omega=93-110$ эВ в работах японских физиков [7, 8] и $\hbar\omega=98-102$ эВ в американских исследованиях [9, 10]. Интересно, что только в более ранних работах [7, 8] была сделана попытка получить абсолютные значения коэффициентов отражения для кремния, на основе которых можно рассчитать оптические константы вещества. В работах [9, 10] коэффициент отражения дается в относительных произвольных единицах. Качество спектров, полученных японскими физиками, весьма невысоко: в них можно заметить только структуру, связанную с проявлением $L_{2,3}$-порога ионизации (полосы a, b и c). Этот факт отмечался также в более поздних американских работах [9, 10]; полученный в этих работах при угле скольжения 5° спектр отражения кремния приведен на рис. 2 (кривая *4*). Как видно из рисунка, этот спектр по виду тонкой структуры (полосы a, b и c) хорошо коррелирует с нашими спектрами (кривые *1—3*), правда, имеются небольшие различия (до 0.5 эВ) в энергетических положениях деталей.

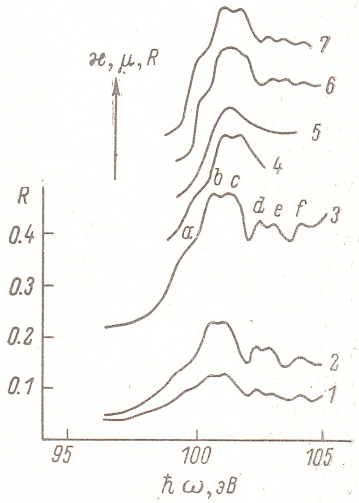


Рис. 2. Тонкая структура спектров отражения, поглощения и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта монокристаллического кремния в районе $L_{2,3}$-порога ионизации.

1, *2*, *3* — наши спектры отражения при скользящих углах падения 12, 8 и 4 соответственно; *4* — спектр отражения R при угле падения 5° [9, 10]; *5*, *6* — спектры поглощения μ по данным работ [11] и [12, 13]; *7* — спектр квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [14].

Сравнение полученных нами абсолютных значений коэффициентов отражения кремния с данными работ [7, 8] указывает также на то, что абсолютные величины R в последних сильно завышены. Так, при скользящем угле падения 15° в цитируемых работах коэффициент отражения в районе $\hbar\omega\approx 101$ эВ достигает величины порядка 30%, тогда как у нас при меньшем угле 12° коэффициент в этом спектральном интервале (полосы b и c) не превышает 13%. Косвенным свидетельством ошибочности коэффициентов отражения, приведенных в обсуждаемых работах, может служить тот факт, что вычисление из этих экспериментальных данных оптических констант кремния приводит к величине показателя преломления $n>1$, мало вероятной для области рентгеновского излучения [1, 2]. Наиболее вероятная причина получения завышенных R в японских работах — использование недостаточно хорошо монохроматизированного СИ, что является следствием методических трудностей при работе с интенсивными пучками СИ в области ультрамягкого рентгеновского излучения. Последние связаны с существованием значительного фона в СИ за счет более жесткого рентгеновского излучения, отраженного от решетки в высших порядках дифракции, и рассеянного вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения. Так как ВУФ излучение имеет бóльшие коэффициенты отражения, чем ультрамягкое рентгеновское излучение, и использованный в работах [7, 8] детектор (вторично-электронный умножитель) весьма чувствителен к ВУФ излучению, то становятся вполне понятными большие величины R в цитируемых работах. В пользу высказанного предположения говорит также сравнение контрастности тонкой структуры обсуждаемых спектров: в нашем спектре при $\vartheta=12°$ (рис. 1 и 2) отношение коэффициента отражения в максимуме полосы b ($\hbar\omega\approx 101$ эВ) к уровню «фона» ($\hbar\omega=95$ эВ) равно 5, тогда как по данным

работы [8] это отношение имеет величину порядка 1.2. Такая низкая контрастность тонкой структуры спектра отражения [7, 8] может служить дополнительным свидетельством наличия в использованном СИ заметного ВУФ фона.

Наибольший интерес представляет сравнение полученных результатов с данными методик пропускания [11-13] и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [14], которые также приведены на рис. 2 (кривые *5*, *6* и *7* соответственно). Хорошо видно, что тонкая структура наших спектров отражения кремния (кривые *1—3*) во всем спектральном интервале сравнения идентична со структурой спектров пропускания [12, 13] (кривая *6*) и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [14] (кривая *7*), полученных в хороших экспериментальных условиях при использовании интенсивных пучков СИ. Спектр поглощения кремния [11] (кривая *5*), исследованный с помощью тормозного спектра рентгеновской трубки, по разрешению заметно уступает нашим спектрам отражения, полученным в аналогичных экспериментальных условиях.

Таким образом, проведенное выше сравнение наглядно демонстрирует возможности методики отражения при изучении тонкой структуры спектра твердых тел в районе порогов ионизации: даже при использовании тормозного излучения рентгеновской трубки получаются спектры, по своей информативности практически не уступающие результатам работ, выполненных с использованием более интенсивных пучков СИ и методик пропускания и внешнего рентгеновского фотоэффекта. Получение же в обычных условиях с рентгеновской трубкой таких качественных спектров поглощения или квантового выхода, по-видимому, маловероятно [11], а если и осуществимо, то заведомо окажется более трудоемким, нежели получение спектра отражения. Действительно, тонкая структура в спектре отражения достаточно четко проявляется уже при угле падения 4°, когда коэффициент отражения в районе структуры превышает 40%, т. е. интенсивность отраженного пучка всего в 2—2.5 раза меньше интенсивности падающего. С другой стороны, исследование тонкой структуры спектра квантового выхода и поглощения сопровождается обычно значительно большими потерями в интенсивности падающего пучка.

В данном сообщении мы не останавливаемся на обсуждении природы деталей тонкой структуры исследованных спектров отражения и установлении связи этих деталей с электронным строением зоны проводимости кремния, так как это целесообразно сделать в будущем после получения из экспериментальных данных, используя соотношения Крамерса—Кронига, информации о спектральном поведении вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости.

В заключение авторы выражают благодарность В. Ф. Вакорину за помощь в разработке камеры отражения для рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500.

Литература

[1] Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Изд. ЛГУ, 1971.
[2] О. А. Ершов. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л., 1966.
[3] А. П. Лукирский, И. А. Брытов, Н. И. Комяк. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 2, с. 4. Машиностроение, Л., 1967.
[4] И. А. Брытов, А. Я. Грудский, Е. А. Оболенский, А. Ф. Панов. ПТЭ, № 6, 125, 1979.
[5] T. A. Bearden. Rev. Mod. Phys., *39*, 78, 1967.
[6] T. A. Bearden, A. F. Burr. Rev. Mod. Phys., *39*, 125, 1967.
[7] H. Fujita, Y. Iguchi, Y. Okada, T. Sasaki. J. Phys. Soc. Japan, *33*, 1494, 1972.
[8] H. Fujita, Y. Iguchi. Japan J. Appl. Phys., *14*, 220, 1975.
[9] R. S. Bauer, R. Z. Bachrach, T. C. McMenamin, D. E. Aspnes. Nuono Cimento, *39B*, 409, 1977.
[10] D. E. Aspnes, R. S. Bauer, R. Z. Bachrach, T. C. McMenamin. Phys. Rev., *B16*, 5436, 1977.

[11] О. А. Ершов, А. П. Лукирский. ФТТ, *8*, 2137, 1966.
[12] F. C. Brown, O. Rustgi. Phys. Rev. Lett., *28*, 497, 1972.
[13] F. C. Brown, R. Z. Bachrach, M. Skibowski. Phys. Rev., *B15*, 4781, 1977.
[14] W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz, D. E. Aspnes, M. Cardona. Phys. Stat. Sol. (b), *88*, 135, 1978.

Ленинградский государственный
университет
им. А. А. Жданова

Поступило в Редакцию
13 октября 1981 г.
В окончательной редакции
14 января 1982 г.