

- [4] Дорфман В.Ф. // Кристаллогр. 1968. Т. 13. В. 1. С. 140-147.
- [5] Веренчикова Р.Г., Водаков Ю.А., Гончаров Е.Е., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Рамм М.Г., Роенков А.Д., Рябова Г.Г. В кн.: «Легирование полупроводниковых материалов» М.: Наука, 1985. С. 45-52.
- [6] Александров Л.Н., Лозовский С.В., Князев С.Ю. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 17. С. 1080-1084.
- [7] Рамм М.Г., Мохов Е.Н., Веренчикова Р.Г. // Неорг. мат. 1979. Т. 15. № 12. С. 2233-2234.
- [8] Левин В.И., Мадисон А.Е. // Известия ЛЭТИ. 1988. В. 395. С. 26-30.
- [9] Волькенштейн Ф.Ф. // Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [10] Lilov S.K., Tairov Yu.M., Tsvetkov V.F. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 40. N 1. P. 59-68.
- [11] Kim H.J., Davis R.F. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. N 11. P. 2350-2357.

Поступило в Редакцию
12 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 14

26 июля 1990 г.

05.2

© 1990

**ВНЕШНИЙ ФОТОЭФФЕКТ, ВОЗБУЖДЕННЫЙ
РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В УСЛОВИЯХ
БРЭГГОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО
ОТРАЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ**

С.И. Желудева, М.В. Ковальчук,
Н.Н. Новикова, И.Ю. Харитонов

Соли Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б) привлекают пристальное внимание специалистов самых разных направлений. Это связано прежде всего с перспективами развития так называемой молекулярной архитектуры, позволяющей проводить контролируемое нанесение на твердую подложку органических молекул с различными физическими

свойствами, при этом в отличие от методов нанесения неорганических материалов границы между слоями резкие. На основе этих слоев уже получены различные полупроводниковые многослойные структуры. Они используются также в оптической и электронной литографии, в качестве дифракционных решеток мягкого рентгеновского излучения, моделей биомембран [1]. При изготовлении пленок происходит послойная кристаллизация молекулярных слоев амфифильных молекул на твердой подложке. Общим для этих молекул является наличие гидрофобной, как правило углеводородной цепочки и гидрофильной головки. Такие молекулы как соли жирных кислот содержат в составе головки атомы металлов, что позволяет на их основе получать органические пленки с металлическими прослойками. Наличие слоев достаточно „тяжелых“ атомов в органической матрице принципиально при использовании для изучения структуры пленок Л-Б методов, основанных на регистрации выхода вторичных излучений. К таким методам относятся метод стоячих рентгеновских волн и исследования выхода вторичных излучений в области полного внешнего отражения, уже успешно опробованные на пленках Л-Б [2-5]. Причем, при изучении молекулярных слоев до сих пор в качестве вторичного процесса, угловые зависимости выхода которого несут структурную информацию, использовалось исключительно характеристическое флуоресцентное излучение. Нами впервые в настоящей работе продемонстрирована возможность исследования пленок Л-Б методом стоячих рентгеновских волн и в области полного внешнего отражения при использовании такого вторичного процесса, как внешний фотоэффект от атомов металла, входящих в состав пленок Л-Б.

Исследуемый образец представлял собой 100 монослоев стеарата свинца, осажденных на кремниевую подложку. Число дифракционных плоскостей равно 50 при расстоянии между ними 49 Å. Размер образца 2x200x300 мм³. Эксперимент проводился в двухкristальной схеме дифракции с монохроматором Si(111), на обычной рентгеновской трубке $CrK\alpha = 5.4$ кэВ. Ширина щели после монохроматора не более 30 мкм. Интенсивность рентгеновского отражения измерялась NaI детектором. Выход фотоэлектронов регистрировался газовым пропорциональным счетчиком [6], являющимся спектрометром с низким энергетическим разрешением (15-20%). Выделялся участок спектра, соответствующий M-фотоэлектронам от атомов свинца (см. вставку на рис. 1). Выход фотоэлектронов составлял 10^3 имп/с.

Расчет проводился на основе френелевской теории отражения для многослойных структур [7]. На рис. 1 представлены экспериментальные результаты и теоретический расчет угловых зависимостей выхода фотоэлектронов и интенсивности 1-го порядка отражения рентгеновских лучей для пленки Л-Б. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых отражения рентгеновских лучей говорит о достаточно низком структурном совершенстве исследуемой пленки Л-Б, приводящем к уширению кривой отражения и существенному уменьшению процентного отражения. При этом наблюдается качествен-

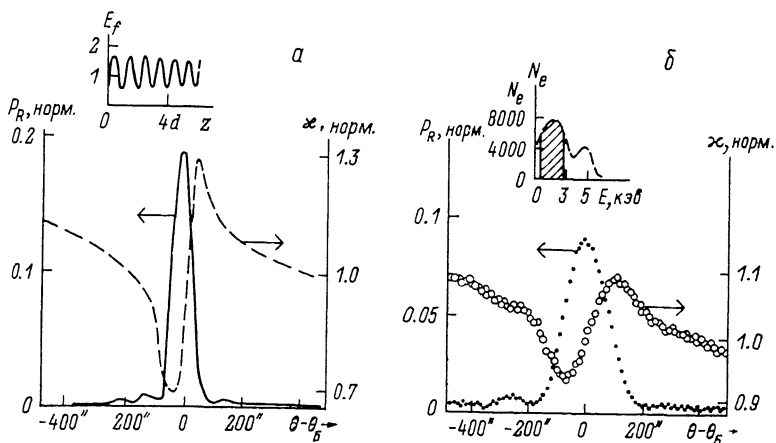


Рис. 1. Теоретические угловые зависимости выхода фотоэлектронов (α) и 1-го порядка отражения рентгеновских лучей (P_R) для совершенной пленки Лэнгмюра-Блоджетт (а) и экспериментальные результаты (б). На вставках: а - распределение интенсивности волнового поля E_f по глубине образца при $\theta = \theta_B$, где d - период пленки, б - энергетический спектр фотоэлектронов.

ное совпадение теоретических и экспериментальных угловых зависимостей выхода фотоэлектронов, имеющих дисперсионный характер и отражающих движение узлов и пучностей стоячей рентгеновской волны по отношению к слоям Л-Б.

Достаточно слабая модуляция выхода фотоэлектронов (рис. 1) связана с тем, что толщина исследуемого кристалла сравнима с глубиной проникновения рентгеновского излучения в области Брэгговской дифракции. Структурный фактор пленки Л-Б мал из-за низкой электронной плотности органических прослоек. Это приводит к слабому затуханию интенсивности волнового поля (см. вставку на рис. 1,а) по глубине образца при точном брэгговском угле и глубина экстинкции для такой структуры оказывается сравнимой с ее толщиной. Так, для стеарата свинца, как показано в работе [3], длина экстинкции соответствует примерно 70 монослоям. Невершенство структуры пленки Л-Б, приводящее к размытию формирующейся в ней стоячей рентгеновской волны, еще больше ослабляет модуляцию вторичных излучений по сравнению с теоретическими кривыми для идеальной структуры (рис. 1).

Вопрос о влиянии нарушений в пленках Л-Б на кривую отражения рентгеновских лучей и угловые зависимости выхода вторичных излучений будет рассматриваться в последующих работах.

Что касается глубины выхода фотоэлектронов, то надо обратить внимание на то, что рассеяние фотоэлектронов в пленке Лэнгмюра-Блоджетт в основном идет на атомах свинца. Эффективная толщина

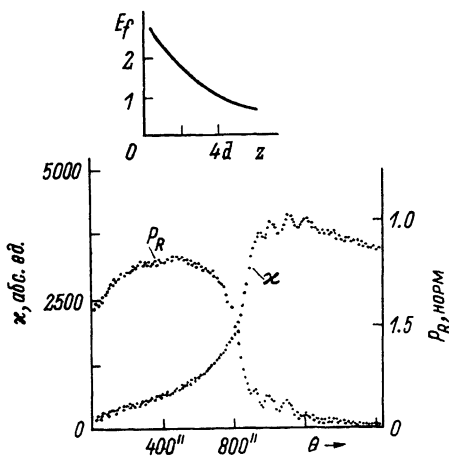


Рис. 2. Экспериментальные угловые зависимости интенсивности выхода фотоэлектронов (α) и коэффициента зеркального отражения рентгеновских лучей (ρ_R). На вставке - распределение интенсивности волнового поля E_f по глубине образца при $\theta = \theta_c$ для пленки.

рассеивающего слоя свинца может быть оценена как толщина одного слоя, примерно равная диаметру иона Pb [2] на число слоев, что дает $2.5 \text{ \AA} \times 50 = 125 \text{ \AA}$. Оценка глубины выхода фотоэлектронов по формулам [8] в кристалле с плотностью, соответствующей плотности свинца в пленке Лэнгмюра-Блоджетт, для $E=6$ кэВ примерно равна 600 \AA . Это означает, что выход фотоэлектронов идет из всей толщины исследуемой пленки Лэнгмюра-Блоджетт.

Отметим, что угловая зависимость выхода фотоэлектронов на данном образце аналогична угловой зависимости выхода характеристического флуоресцентного излучения от Pb для такого же образца стеарата свинца [5], так как и в том и в другом случаях глубина выхода вторичного процесса ограничена толщиной образца, а малая электронная плотность пленки Лэнгмюра-Блоджетт приводит к тому, что практически весь образец пронизан стоячей волной.

На рис. 2 представлены экспериментальные угловые зависимости выхода фотоэлектронов и кривая отражения в области полного внешнего отражения рентгеновских лучей. Ясно видно две области полного внешнего отражения, соответствующие отражению от кремниевой подложки ($\theta_c = 1170''$) и от пленки $PbSt_2$ ($\theta_c = 896''$). Наблюдаемые осцилляции соответствуют интерференции между лучами, отраженными от границы раздела пленка-подложка и воздух-пленка [9]. Отметим, что пленка достаточно толстая (50 слоев), а расчет для идеального по структуре образца дает глубину проникновения волнового поля в образец вблизи критического угла всего порядка нескольких периодов (см. вставку на рис. 2). Прохождение рентгеновского излучения до подложки означает, по-видимому, что структурное несовершенство пленки Л-Б связано не только с воз-

возможными изменениями периода из-за наклонов углеводородных цепочек, но и с отсутствием атомов металла в некоторых гидрофильных головках и разрывами отдельных слоев. Это приводит к большей глубине проникновения рентгеновского излучения и, следовательно, возможности наблюдения полного внешнего отражения от подложки и интерференционных эффектов при отражении от различных границ раздела.

В заключение отметим, что измерение угловых зависимостей выхода фотоэлектронов при брэгговской дифракции и в области полного внешнего отражения дает возможность, как и при измерении флуоресценции, контролировать структурное совершенство пленок Л-Б. При этом фотоэмиссионный сигнал значительно интенсивнее, что позволяет проводить измерения с достаточной статистикой на обычных рентгеновских трубках. К тому же флуоресцентные кванты имеют глубину выхода много больше толщин пленок Л-Б, в результате чего невозможно (затруднено) получение информации об изменении структуры пленок Л-Б по глубине. Другим ограничением при использовании флуоресцентного излучения является отсутствие возможности регистрации малоэнергетических ≤ 1 кэВ квантов, что не позволяет фиксировать сигнал от атомов легких элементов.

Фотоэлектроны же обладают значительно меньшей глубиной выхода и существует возможность ее спектроскопического варьирования, что позволяет „послойно“ исследовать структуру пленок Л-Б. Нет также ограничений при регистрации фотоэлектронов малых энергий. Особенно ярко преимущества фотоэлектронов проявляются при использовании для их регистрации высокоразрешающих β -спектрометров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Львов Ю.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 800-815.
- [2] Iida A., Matsushita T., Ishikawa T. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. P. 4675-4678.
- [3] Nakagiri T., Sakai K., Iida A., Ishikawa T., Matsushita T. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 219-225.
- [4] Matsushita T., Iida A., Ishikawa T., Nakagiri T., Sakai K. // Nucl. Instr. Meth. 1986. V. A245. P. 751-754.
- [5] Zheludeva S.I., Lagomarsino S., Novikova N.N., Kovalchuk M.V., Scarcini F. // To be published in Thin Solid Films.
- [6] Hertel N., Kovalchuk M.V., Afanasev A.M., Imamov R.M. // Phys. Lett. Ser. A. 1980. V. 75. P. 501-503.
- [7] Born M., Wolf E. // Principles of Optics. New York, 1975.

- [8] К о в а л ь ч у к М.В., К о н В.Г. // УФН. 1986. Т.149. В. 1. С. 69-103.
- [9] R i e n t o r d F., B e n a t t a r J.J., B o s s i o L., R o b i n P., B l o t C., d e K o u c h - k o v s k y R. // J. Phys. 1987. V. 48. P. 679-687.

Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
8 июня 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 14

26 июля 1990 г.

06; 06.2

© 1990

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ НИКЕЛЕМ И ХРОМОМ

К.А. А д и л о в, Ш.С. Т у р с у н о в

Процессы квазихимической перестройки глубоких примесных центров (ГПЦ) в Si^i , протекающие при термическом и радиационном воздействиях, изучены подробно. В настоящей работе показана возможность протекания процессов фотохимической перестройки (ФХП) в Si^i при облучении „сверхнизкоэнергетическим“ светом из области примесного поглощения на примере ГПЦ Ni и Cr .

Методом $DLTS$ [1] исследованы барьеры Шоттки на $p-Si$ марки КДБ с $R_{исх} = 0.2-2$ Ом см. Легирование атомами Ni и Cr проводилось термодиффузией при 1273-1523 К в течение 3-30ч с последующей быстрой закалкой. В результате облучения светом с $E_3 = 0.65-0.70$ эВ, $I_3 = 10^{15}-10^{17}$ квант/см²·с и $D_3 \geq \geq 3.6 \cdot 10^{19}$ квант/см² при $T_3 = 300-400$ К (E_3, I_3, D_3 и T_3 - энергия, интенсивность, доза и температура засветки) и последующего охлаждения до 77 К со скоростью $\sim 0.3-1.0$ К/с происходил процесс ФХП в исследованных образцах.

1. В $p-Si < Ni >$ до облучения ГПЦ, обусловленные Ni , не наблюдались, что, видимо, связано с электронейтральностью атомов Ni в $p-Si$. Как видно из рис. 1 и 2 (кривые 1), после облучения светом с $E_3 \approx 0.65$ эВ и $D_3 \geq 5.4 \cdot 10^{19}$ квант/см² появляется ГПЦ с энергией ионизации $E_V + 0.23$ эВ (см. рис. 1, а, кривая 1). Так как в контрольных образцах из $p-Si$ (без Ni) после такой же обработки данный ГПЦ не обнаружен, то его можно отнести к одному из ГПЦ (акцепторных) никеля, обусловленному узловым атомом Ni_S^- [2].

Анализ проявления ГПЦ $E_V + 0.23$ эВ в рамках механизма перезарядки центров [3] показывает, что междоузельный атом никеля в нейтральном состоянии Ni_i^0 , захватывая неравновесный электрон,