

УДК 539.26

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ К-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А. А. Павлычев, А. Барри, С. С. Потапов

Установлено, что областью формирования тонкой структуры K -спектра фотопоглощения кристалла Si является кластер, включающий 12 координационных сфер (120 атомов). Показано, что эти атомы активно участвуют в формировании структуры спектра только при средних скоростях фотоэлектронов $3 \leq k \leq 6.5 \text{ \AA}^{-1}$. При меньших и больших скоростях тонкая структура спектра формируется в результате рассеяния фотоэлектронов на атомах, образующих кластер меньших размеров. Сравнение полученных результатов для K -спектра кристалла кремния с особенностями проявления «размерного» эффекта в K -спектрах щелочно-галогидных кристаллов, изученных ранее, демонстрирует их большое сходство.

Исследования кластерного приближения [1-3] показали, что область в виде двух кубов окружения возбужденного иона с $1s$ -вакансией позволяет с достаточно высокой точностью описать тонкую структуру (ТС) рентгеновских спектров поглощения (РСП) кристаллов LiF и NaF в широком спектральном интервале, включающем как ближнюю, так и дальнюю ТС. Таким образом, интерференционная картина, ответственная за появление ТС в сечении фотопоглощения этих кристаллов, складывается из взаимодействия выходящей из возбужденного иона и рассеянных на ~ 124 соседних ионах фотоэлектронных волн (эти ионы расположены на 9 координационных сферах (КС) окружения возбужденного иона; расстояние до наиболее удаленной КС равно $\sqrt{12}a$, где a — минимальное межионное расстояние в кристалле). Однако указанное выше достаточно большое число ионов принимает активное участие в формировании ТС только в диапазоне средних кинетических энергий E фотоэлектронов, который в [1-3] был оценен равным $30 \leq E \leq 160$ эВ, а для медленных ($E < 30$ эВ) и быстрых ($E > 160$ эВ) их число оказывается меньшим. Зависимость размеров области формирования ТС РСП от величины скорости фотоэлектронов («размерный» эффект) была объяснена в [1-3]. В то же время вопрос об общности полученных результатов для систем с иным типом химической связи остается полностью открытым, поэтому исследование «размерного» эффекта для РСП других объектов представляет повышенный интерес.

В данной работе рассмотрено проявление «размерного» эффекта в K -спектре поглощения кристаллического кремния (c -Si). С этой целью была рассчитана последовательность кривых $M_q(E)$, которые характеризуют ТС K -спектра поглощения атома Si в зависимости от размеров кластеров G_q , окружающих этот атом. Влияние кластера G_q , состоящего из N_i атомов Si, окружающих возбужденный атом, на волновую функцию фотоэлектрона характеризуется потенциалом (псевдопотенциалом) окружения W_q [3, 4]. Если потенциал W_q определен, то зависимость $M_q(E)$ находится на основе соотношений [1-4]

$$M_q = 1 + 2 \sum_{m \geq 1} \rho_q^m \cos [2m(\delta_1 + \varphi_q)]. \quad (1)$$

где $\delta_1(E)$ — фаза рассеяния p -волны на ионе Si_K^+ , $\varphi_q(E) = \arg B_q$, $\rho_q(E) = |B_q|$. Через $B_q(E)$ обозначена амплитуда отражения от окружения фотоэлектронной волны, выходящей из возбужденного атома с орбитальным моментом $l=1$ и энергией E . Величина B_q вычисляется на основе фазового уравнения

$$dB_q(E, r)/dr = (W_q(E, r)/2\sqrt{E}i)[h_1^+ + B_q(E, r)h_1]. \quad (2)$$

Использование соотношений (1), (2) предполагает, что влиянием анизотропии окружения и неупругими потерями фотоэлектрона в окружении можно пренебречь [1-3]. На этом основании мы не учитываем смешивание p -волны с другими атомными парциальными волнами и пренебрегаем мнимой частью потенциала окружения $\text{Im } W_q = 0$. Более того, в данной работе влияние потенциала кулоновской вакансии в области $r \geq b$ (b — радиус атома Si_K^+) также не учитывалось, поэтому волновую функцию фотоэлектрона в этой области представляем как суперпозицию функций Риккати—Ханкеля, сходящихся h_1^+ и расходящихся h_1^- из возбужденного атома. Граничное условие $B_q(E, R_q) = 0$ задается на радиусе действия R_q потенциала кластера G_q . Величина R_q складывается из расстояния до максимально удаленной КС в кластере и радиуса атома Si.

Для вычисления псевдопотенциала $W_q(E, r)$ на первом этапе потенциал каждого атома $\text{Si } v_j(r_j) = v_j(r - R_j)$ в составе кластера G_q , находящегося на расстоянии R_j от атома Si_K^+ , заменяется модельным энергозависящим псевдопотенциалом $v_j^{ps}(E, r_j)$, который описывает действие v_j на волновую функцию атомного фотоэлектрона. На втором этапе суперпозиция всех атомных псевдопотенциалов кластера G_q раскладывается в ряд по мультиполям относительно центра возбужденного атома.

При нахождении $v_j^{ps}(E, r_j)$ мы исходили из условия

$$\hat{v}_j^{ps} h_1^+(\sqrt{E}r) = v_j^{ps}(E, r_j) h_1^+(\sqrt{E}r). \quad (3)$$

В качестве \hat{v}_j^{ps} использовался модельный потенциал Хейне—Абаренкова [5]: $\sum_i A_i^j(E) \hat{P}_i^j$, где A_i^j — парциальная глубина потенциала плоской ямы с радиусом b_j ; \hat{P}_i^j — проекционный оператор, который выделяет l -гармонику в разложении заданной функции (в данном случае $h_1^+(\sqrt{E}r)$) относительно центра атома j . Величина $A_i^j(E)$ вычисляется из равенства логарифмических производных

$$L_i^j(u_i^2) = Q_i^j(E), \quad (4)$$

где

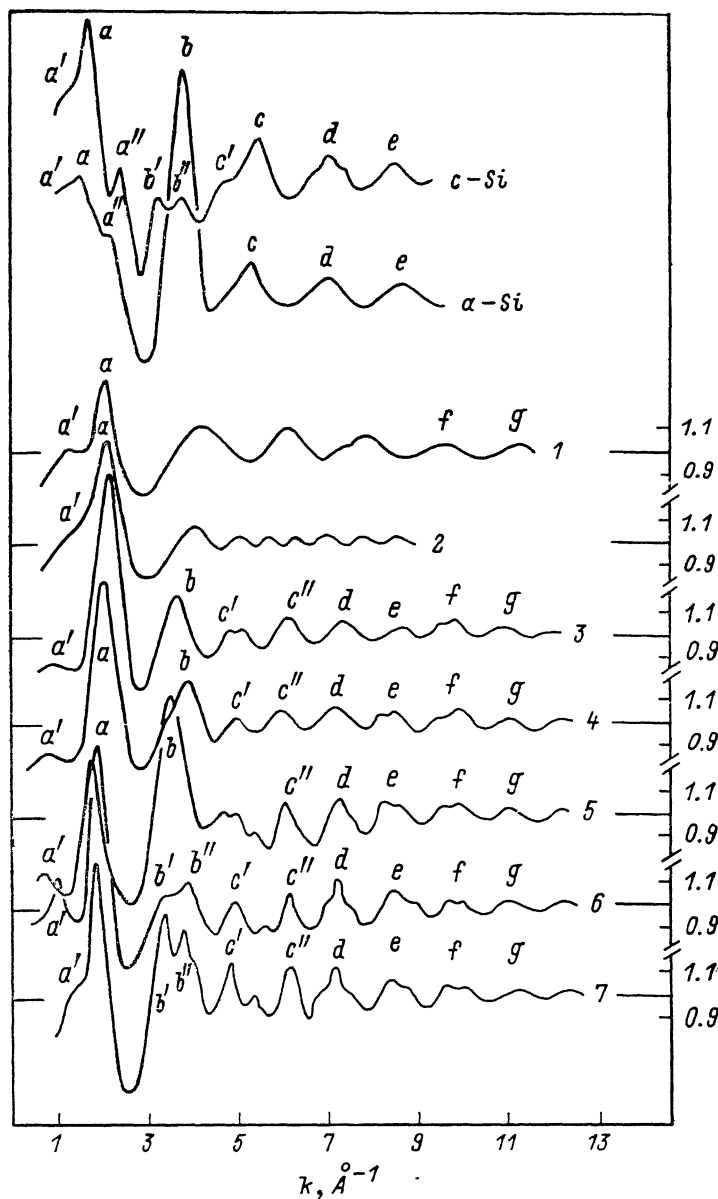
$$L_i^j = \left[\frac{d}{dr} \tilde{f}_l(u_i^2 r) / \tilde{f}_l(u_i^2 r) \right]_{r=b_j}, \quad Q_i^j = \left[\frac{d}{dr} \psi_l^j(E, r) / \psi_l^j(E, r) \right]_{r=b_j}.$$

Здесь $\psi_l^j(E, r)$ — радиальная волновая функция электрона с энергией E и орбитальным моментом l в поле v_j ; $\tilde{f}_l(u_i^2 r)$ — функция электрона с той же энергией и тем же орбитальным моментом в поле модельного потенциала плоской ямы с глубиной A_i^j . Отсюда ясно, что $A_i^j = E - u_i^2$, $r_j \tilde{f}_l$ — функция Риккати—Бесселя.

Следует выделить два важных момента при определении величины $A_i^j(E)$ из уравнения (4): вычисление зависимости $Q_i^j(E)$ и собственно решение уравнения (4). В работах [1-3] зависимости Q_i^j вычислялись для потенциалов свободных ионов, смещенных по энергии на величину потенциала Маделунга. В представленной работе зависимости $Q_i^j(E)$ вычислялись с помощью потенциалов атомов кремния, полученных в ходе ССП МРВ X_α расчетов основного состояния кластера $[\text{SiSi}_4]^0$ (в качестве v_j

брался потенциал центрального атома в кластере). Таким выбором потенциала частично учитывалось перераспределение электронной плотности атомов в кристалле.

Непосредственно при решении уравнения (4) мы сталкиваемся с трудностями, связанными с неоднозначностью выбора глубин A_i' из-за наличия



Тонкая структура K-спектра фотопоглощения кристаллического кремния.

бесконечного набора независимых ветвей у логарифмической производной $L_i'(E)$. При любой правой части уравнение (4) имеет бесконечное число решений, поэтому, чтобы устранить указанную неоднозначность и выбрать единственное решение, следует наложить дополнительные условия на зависимости $A_i'(E)$ и $u_i^{j2}(E)$. Естественно потребовать: 1) непрерывной зависимости парциальных глубин от E , 2) $\lim_{E \rightarrow \infty} u_i'(E) = \sqrt{E}$. Поскольку с ростом кинетической энергии фотоэлектрона его взаимодействие

с потенциалом атома j уменьшается, а $\psi_l^j(E, r_j)$ стремится к $\bar{j}_l(\sqrt{E}r_j)$, а условие «2» оказывается эквивалентным

$$\lim_{E \rightarrow \infty} A_l^j(E) = 0. \quad (5)$$

На основе вышеописанного подхода были рассчитаны зависимости $M_q(E)$ для семи различных по своим размерам кластерам G_q . Рассчитанные зависимости M_q в интервале энергий фотоэлектронов от 1 до 600 эВ представлены на рисунке. Значения q от 1 до 7 соответствуют кластерам, образованным из 1, 2, 3, 4, 7, 12, 19 КС, окружающих возбужденный атом с вакансией на 1s-оболочке. (Кластеры со значениями $q \geq 4$ получены путем последовательного расширения элементарной ячейки в кристалле).

Сравнительный анализ рассчитанных кривых $M_q(k)$, где $k = \sqrt{E}$, позволяет выделить три характерные спектральные области: область низких $k < 3 \text{ \AA}^{-1}$, средних $3 < k < 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ и высоких $k > 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ скоростей фотоэлектронов (конечно, границы областей определены достаточно условно). Из этого рисунка видно, что на участке до 3 \AA^{-1} основные детали ТС РСР — полоса a и длинноволновый наплыв a' — формируются кластером минимальных размеров. Эти детали по мере увеличения размеров кластера сохраняются, и новых элементов ТС не возникает, тем не менее их энергетическое положение и интенсивность претерпевает изменения при расширении области окружения вплоть до 150 атомов. В области высоких энергий ТС РСР также формируется кластером небольших размеров. Так, элементы d, e, \dots ($k > 6.5 \text{ \AA}^{-1}$) возникают при учете трех КС, а элементы f, g, \dots ($k > 9 \text{ \AA}^{-1}$) — при учете только одной ближайшей КС. Как видно из приведенных результатов, наибольшее число КС принимает участие в формировании ТС РСР в области средних энергий фотоэлектронов. В интервале $3 < k < 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ происходят заметные изменения в спектре при увеличении числа КС от 7 до 12 и даже до 19 КС. Однако отметим, что изменения в ТС РСР при переходе от 12 к 19 КС сосредоточены лишь в достаточно узкой области в окрестности $k \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$.

На основании проведенного анализа кривых M_q можно заключить, что в качестве области формирования ТС К-спектра фотопоглощения кристаллического кремния в основном выступает кластер, состоящий из 12 КС, т. е. из 120 атомов окружения. Полученные результаты о проявлении «размерного» эффекта в формировании ТС К-спектра поглощения кристаллического кремния находятся в удивительном согласии с результатами, полученными для ШГК. Действительно, в обоих случаях 1) отчетливо выделяются три характерные спектральные области, границы которых практически совпадают (!) и 2) в области средних энергий фотоэлектронов достигается наивысшая чувствительность ТС РСР к влиянию далеких КС (при этом число атомов (ионов), активно участвующих в ее формировании, также оказывается примерно равным).

ТС К-спектров поглощения кристаллического (*c*-Si) и аморфного (*a*-Si) кремния, полученная на основе экспериментальных исследований [6], также приведена на рисунке. Сопоставление экспериментальных и теоретических (кривая M_q) данных демонстрирует их достаточно хорошую корреляцию, что служит подтверждением справедливости используемого подхода и правомочности сделанных приближений. Однако ряд элементов экспериментального спектра (пик a'' и полоса c) не воспроизводятся в расчетах. По-видимому, их формирование не связано с интерференцией упруго рассеянных на атомах окружения фотоэлектронных волн,¹ определяющей спектральную зависимость M_q . Можно предположить, что их

¹ По крайней мере в рамках диагонального приближения, т. е. когда анизотропной частью потенциала пренебрегается.

появление в РСЦ обусловлено многоэлектронными эффектами в процессах фотоионизации K -оболочки кремния и рассеяния фотоэлектронов на соседних атомах. Согласно [7], структура Si K -спектра фотопоглощения a - Si вблизи $k \sim 5.7 \text{ \AA}^{-1}$ (т. е. как раз в окрестности полосы c) не может быть объяснена без учета многоэлектронных возбуждений. Вероятно, что этот процесс также ответствен за отличие между экспериментальной и теоретическими кривыми в окрестности полосы c и в данном случае.

Обратим внимание на тот факт, что наиболее сильное различие в экспериментальных спектрах кристаллического и аморфного кремния наблюдается в области средних энергий фотоэлектронов, что может быть объяснено, если принять во внимание влияние «размерного» эффекта на формирование ТС РСЦ. Выше было отмечено, что ТС РСЦ в области средних энергий является наиболее чувствительной к влиянию далеких КС, следовательно, именно в этой области наличие дальнего порядка в решетке будет проявляться наиболее сильно. Примечательно, что расхождения между двумя экспериментальными спектрами достигает максимума вблизи 4 \AA^{-1} (т. е. в окрестности полосы b в РСЦ a - Si и полос b' и b'' в спектре c - Si), где, согласно нашим расчетам, область формирования ТС РСЦ достигает наибольших размеров (19 КС).

Авторы искренне благодарны Д. Е. Онопко за предоставление результатов ССЦ МРВ X_α расчетов основного состояния кластера $[SiSi_4]^0$

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2881—2884.
- [2] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S., Kondratieva I. V. // Cryst. Res. Technol. 1988. V. 23. N 6. P. 831—834.
- [3] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Потапов С. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3683—3690.
- [4] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 837—843.
- [5] Abarenkov I. V., Heine V. // Phil. Mag. 1965. V. 12. N 3. P. 592—599.
- [6] Filipponi A. et al. // J. de Physique. 1986. EXAFS—V, V. 1. P. 8—375.
- [7] Filipponi A., Bernieri E., Mobilio S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 5. P. 3298—3304.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
23 августа 1990 г.