

05; 07

© 1992

ИЗМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА  
ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИЕ.О. Ф и л а т о в а, С.И. С а г и т о в,  
Т.А. Б л а г о в е ш е н с к а я, С.К. К о ж а х м е т о в,  
А.Б. П р е о б р а ж е н с к и й

Целью настоящей работы является изучение влияния воздействия лазерного излучения на стекло (лазерная полировка стекла). Исследуемые объекты представляли собой подложки из кварца диаметром 30 мм после простой полировки с последующей лазерной обработкой и после глубокой полировки с аналогичной лазерной обработкой. Использовался промышленный непрерывный  $\text{CO}_2$  лазер мощностью 100 Вт. Образцы облучались при диаметре зоны облучения 15 мм без дополнительной фокусировки с использованием сканирования пятна вдоль облучаемой поверхности.

Анализ атомной структуры приповерхностных слоев стекол проводился методом ультрамягкой рентгеновской рефлектометрии [1, 2] с использованием рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500 в специальной камере-приставке. Для зондирования по глубине использовалась зависимость глубины формирования отраженного пучка от угла падения на образец  $\theta_0$ .

На рис. 1, а приведены  $\text{SiL}_{2,3}$ -спектры отражения монокристалла  $\alpha$ -кварца и стеклообразной массивной пленки  $\text{SiO}_2$  толщиной 800 Å, выращенной методом сухого окисления на кремниевой подложке. Видно, что для всех спектров характерно наличие трех основных полос А, В, С. При этом полосы С' и С'' наблюдаются при всех изученных углах скользкого падения  $\theta_0$  и, следовательно, на всех глубинах зондирования, только в спектрах  $\alpha$ -кварца.

Процесс поглощения рентгеновских лучей имеет локальный характер, поэтому определяющую роль в формировании ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) играет ближайшее окружение поглощающего атома. В связи с этим для расчета спектров поглощения часто используется кластерный или квазимолекулярный подход, в котором задача нахождения волновых функций, энергии и матричных элементов вероятности переходов решается для выделенного квазимолекулярного или кластерного фрагмента, удовлетворяющего принципу трансляционной симметрии кристалла [3, 4].

Благодаря существованию корреляции изменений тонкой структуры спектров поглощения и отражения возможен непосредственный анализ кривых отражения  $R(E)$  без трудоемкого расчета спектров поглощения. Согласно [5, 6], в рамках квазимолекулярного подхода полоса С наиболее чувствительна к изменениям поля атомов окру-

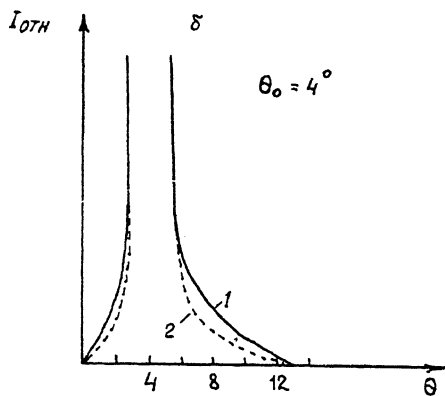
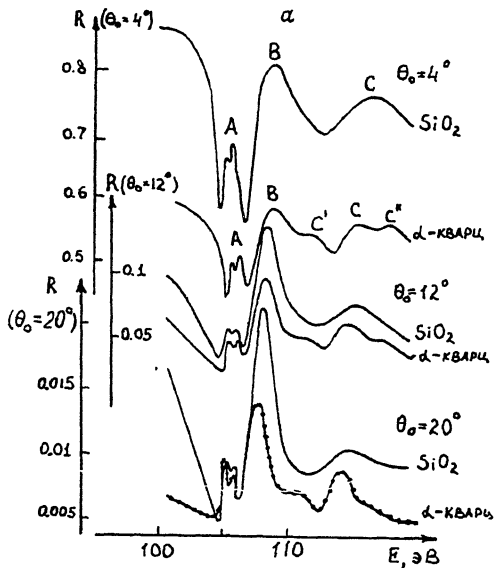


Рис. 1. а) Ближняя тонкая структура  $Si L_{2,3}$ -спектров отражения монокристалла  $\alpha$ -кварца и стеклообразной массивной пленки  $SiO_2$  при углах скользящего падения  $\theta_0 = 4^\circ, 12^\circ$  и  $20^\circ$ .

б) Угловые распределения рассеянного излучения длины волны  $\lambda = 57 \text{ \AA}$  для угла скользящего падения  $\theta_0 = 4^\circ$ :  $\alpha$ -кварц (1),  $SiO_2$  (2).

жения поглощающего атома кремния, поэтому тонкая структура  $C', C''$  в области максимума С спектра отражения будет ассоциироваться нами с переходами в искаженные молекулярным полем состояния  $d$ -типа атомов кремния.

Анализируя структурные отличия обсуждаемых объектов, следует обратить внимание на отсутствие в стекле дальнего порядка,

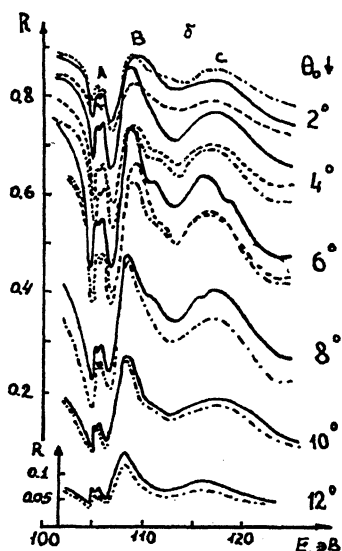
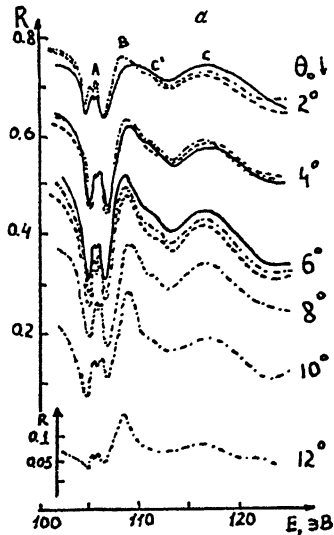


Рис. 2. а) Ближняя тонкая структура  $SiL_{2,3}$  -спектров отражения стекла после простой полировки с последующей лазерной обработкой (серии  $N1$ ) при углах скользющего падения  $\theta_0 = 2^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$  и  $12^\circ$ :  $N5$  - стекло после полировки (1),  $N4$  - стекло после полировки с последующей „медленной“ (32 об/мин) лазерной обработкой (2),  $N6$  - стекло после полировки с последующей „быстрой“ (70 об/мин) лазерной обработкой (3). б) Ближняя тонкая структура  $SiL_{2,3}$  -спектров отражения стекла после глубокой полировки с последующей лазерной обработкой (серия  $N2$ ) при углах сколь-

характерного для  $\alpha$ -кварца [7], а также правильность тетраэдров  $SiO_4$  ( $R_{Si-O} = 1.62 \text{ \AA}$ ,  $R_{O-O} = 2.65 \text{ \AA}$ ), в отличие от слегка искаженных тетраэдров  $SiO_4$  ( $R_{Si-O} = 1.597 \text{ \AA}$ ,  $R_{Si-O} = 1.617 \text{ \AA}$ ,  $R_{O-O} = 2.604-2.640 \text{ \AA}$ ) в  $\alpha$ -кварце [8]. Таким образом, можно предположить, что наличие полос С и С' в  $\alpha$ -кварце обусловлены либо искажением тетраэдров  $SiO_4$ , а, следовательно, понижением симметрии, что приводит к дополнительному расщеплению полосы С, либо существованием дальнего порядка в кристалле, либо обоими факторами вместе. Проводимые в настоящее время расчеты позволят дать более конкретный ответ на этот вопрос. С точки же зрения рефлектометрии как метода исследования, важна возможность обнаружения кристаллических слоев в приповерхностной области, а также определения толщины этих слоев.

Следует также обратить внимание на существенно большие в случае стеклообразной пленки абсолютные значения коэффициентов отражения. Угловые распределения рассеянного от обсуждаемых зеркал излучения длиной волны  $\lambda = 57 \text{ \AA}$  при угле скользкого падения  $\theta_0 = 4^\circ$ , приведены на рис. 1, б. Видно, что индикатрисы рассеяния незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о небольшой разнице в величинах шероховатостей отражающих поверхностей, не способной провести к наблюдаемым различиям в абсолютных значениях коэффициентов отражения. Поэтому можно предположить, что в области аномальной дисперсии для стеклообразной пленки характерна более высокая отражающая способность, нежели для кристаллической. Представленные на рис. 1 спектры образцов  $\alpha$ -кварца и стеклообразной пленки  $SiO_2$  будут служить эталонами при анализе спектров отражения исследованных стекол.

На рис. 2 приведена тонкая структура  $SiL_{2,3}$ -спектров отражения до и после лазерной обработки (рис. 2, а - после полировки с последующей лазерной обработкой - серия N1, рис. 2, б - после глубокой полировки с последующей лазерной обработкой - серия N2). Видно, что хотя все спектры сходны по числу основных деталей структуры (полосы А, В, С) и их энергетическому положению, имеются и существенные различия между ними.

Спектры отражения стекла после полировки с последующей лазерной обработкой (рис. 2, а) слабо различаются по абсолютным величинам коэффициентов отражения для фиксированных углов  $\theta_0$ , в то же время для второй серии образцов (рис. 2, б) наблюдается существенный разброс по  $R$ . При этом абсолютные значения коэффициентов отражения от всех образцов второй серии (рис. 2, б) значительно (10%) превосходят величины коэффициентов отражения при тех же углах  $\theta_0$  от образцов первой серии (рис. 2, а). Как

---

заящего падения  $\theta_0 = 2^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$  и  $12^\circ$ : N1 - стекло после полировки (1), N2 - стекло после полировки с последующей „медленной“ (32 об/мин) лазерной обработкой (2), N6 - стекло после полировки с последующей „быстрой“ (70 об/мин) лазерной обработкой (3).

указывалось выше, стеклообразная пленка характеризуется существенно большей отражающей способностью по сравнению с кристаллической. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое различие связано с присутствием на поверхности образцов второй серии стеклообразной пленки с меньшей степенью упорядоченности по сравнению с образцами первой серии. Вид тонкой структуры спектров отражения для  $\theta_0 = 2^\circ$  говорит в пользу высказанного предположения. Действительно, в спектрах отражения второй серии (рис. 2, б) отсутствуют детали структуры  $C'$  и  $C''$  (только на кривой 3 виден небольшой наплыв  $C'$ ), являющиеся атрибутами тонкой структуры спектра отражения кристалла. В спектрах отражения образцов первой серии (рис. 2, а) видна четко выраженная полоса  $C'$  на кривых 4, 6 и затянутый край на кривой 5, указывающие на некоторое упорядочение структуры приповерхностного слоя.

Детальное рассмотрение тонкой структуры спектров, показанных на рис. 2 позволяет выявить следующие закономерности. Поверхностный слой стекол после полировки оказывается стеклообразным (отсутствуют максимумы  $C'$  и  $C''$ ). Толщина этого слоя при простой полировке составляет примерно  $70 \text{ \AA}$ , а при глубокой —  $80 \text{ \AA}$ . Однако затянутый край полосы В в спектре стекла, прошедшего простую полировку (кривая 5), указывает на некоторое упорядочение атомного строения и в этом случае. Появление и постепенное усиление детали  $C'$  при увеличении глубины зондирования ( $\theta_0 = 4^\circ, 6^\circ$ ) в спектрах отражения стекла после простой полировки свидетельствует об усилении процесса упорядочения атомного строения с глубиной в этом образце. В то же время глубже стеклообразного слоя на поверхности стекла после глубокой полировки находится слой с высокой степенью упорядоченности, близкой к кристаллической (ярко выражены максимумы  $C'$  и  $C''$ ). Толщина этого слоя примерно  $60 \text{ \AA}$ .

Как „медленная“, так и „быстрая“ лазерная обработка стекол, прошедших разную полировку, создают примерно одинаковую картину атомного строения поверхностного слоя — формируется слой с признаками кристаллизации толщиной примерно  $170 \text{ \AA}$ . Поскольку максимум  $C'$  в спектрах стекол после глубокой полировки и лазерных обработок, полученных при  $\theta_0 = 4^\circ$  (рис. 2, б), проявляется отчетливее, чем в других спектрах, можно предположить, что в этих условиях возникает некоторое распределение степени упорядоченности по глубине с максимумом в районе  $\text{\AA}$ .

## С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ф и л а т о в а Е.О. Тонкая структура спектров отражения и оптические постоянные кремния и его соединений в области ультрамягкого рентгеновского излучения. Автореф. канд. дис. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1984.

- [2] Благ ов е ш е н с к а я Т.А., Ф и л а т о в а Е.О. // П и с ь м а в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 12. С. 14-16.
- [3] П а в л ы ч е в А.А., В и н о г р а д о в А.С., К о н д р а т ь е в а И.В. // ФТТ. 1976. Т. 28. В. 9. С. 2881.
- [4] А б а р е н к о в И.В., А н т о н о в а И.М. // К в а н т о в а я т е о р и я а т о м о в и м о л е к у л. Л.: ЛГУ, 1981. В. 1. С. 8.
- [5] Ф и л а т о в а Е.О., В и н о г р а д о в А.С., З и м к и н а Т.М. // ФТТ. Т. 27. В. 4. С. 987-999.
- [6] П а в л ы ч е в А.А., В и н о г р а д о в А.С., З и м к и н а Т.М. // О п т и к а и с п е к т р о с к о п и я. 1982. Т. 52. В.11 С. 231-236.
- [7] А п п е н А.А. Х и м и я с т е к л а Л.: Х и м и я, 1970. С. 352.
- [8] С и л и н ь А.Р., Т р у х и н А.Н. Т о ч е ч н ы е д е ф е к т ы и э л е м е н т а р н ы е в о з б у ж д е н и я в к р и с т а л л и ч е с к о м и с т е к л о о б р а з н о м  $SiO_2$ . Р и г а, 1985.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
26 февраля 1992 г.  
В окончательной редак-  
ции 29 мая 1992 г.