

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ АМОРФНЫХ ОКИСЛОВ  $\text{SiO}_2$  И  $\text{GeO}_2$   
В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНОЙ ПОЛОСЫ

В. М. Золотарев

С помощью четырех методов: отражения, пропускания, Крамерса—Кронига и комбинированного метода, основанного на использовании результатов измерений первых двух методов, определены оптические постоянные в области основной валентной полосы аморфных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ .

Применение количественных методов ИК спектроскопии (пропускания, отражения, НПВО) для изучения строения веществ, обладающих сильными полосами поглощения, зачастую требует знания обеих оптических постоянных  $n$  и  $k$  ( $\bar{n} = n - ik$ ) в области данных полос поглощения. Сведения по оптическим постоянным необходимы, в частности, для выполнения радиационных расчетов, изучения структуры тонких пленок [1, 2], а также для отыскания спектрального хода коэффициента Эйнштейна и определения на этой основе параметров молекул [3]. Имеется большое число оригинальных работ по ИК спектрам отражения и пропускания (окислов кремния [4-6] и германия [7, 8]), обзор этих работ дан в книге [9]. Однако следует отметить, что литература по оптическим постоянным аморфных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  чрезвычайно ограничена. Имеется всего несколько работ, в которых приводятся сведения по оптическим постоянным плавленого кварца [10-13], тогда как для двуокиси германия такие сведения вообще отсутствуют.

Данная работа поставлена с целью получения точных значений оптических постоянных аморфных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  в области полосы валентных колебаний связей  $\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Ge}-\text{O}$ . Результаты работы использовались для расчетов ИК спектров сверхтонких слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  на поверхности  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$ . В связи с тем, что по данным разных авторов [9], разброс значений коэффициента отражения плавленого кварца в области полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  находится в пределах 60—80%, нами были выполнены независимые измерения отражения ( $R$ ), причем особое внимание было уделено подбору образцов и постановке метрологической части эксперимента.

Ряд оптических свойств плавленого кварца (пропускание в УФ и ближней ИК области, люминесценция и др.) зависит от предыстории образца: исходного сырья, способа получения, технологии процесса и последующей обработки — полировки [14]. В связи с этим были изучены образцы двуокисей кремния и германия, различающиеся по всем перечисленным пунктам. Причем наиболее подробно исследовались образцы плавленого кварцевого стекла, характеристики которых приведены в табл. 1. Обработка поверхностей отдельных образцов кварца была выполнена двумя принципиально различными способами: 1) обычным методом, применяемым в оптической промышленности (шлифовка абразивом с последующей полировкой); 2) ионной полировкой поверхности, которая первоначально подготавливалась по способу 1. Ионная полировка (использовались ионы аргона в поле высокочастотного разряда) является гораздо более тонким процессом по сравнению с первым методом полировки. В результате под-

Таблица 1

Образцы	Марка	Метод получения	Температура, °C	Исходное сырье	Изготовитель
Кварцевое стекло	КУ	Газопламенный	~ 1750	Кремнезем	ЛЕНЗОС
	КВ	Газопламенный	~ 1750		ЛЕНЗОС
	КИ	Вакуумкомпрессионный	~ 1800		ЛЕНЗОС
	—	Высокотемпературный гидролиз	~ 1600	SiCl <sub>4</sub>	Институт кварцевого стекла
Порошок SiO <sub>2</sub>	Инфразил	Вакуумкомпрессионный	> 1800	Кремнезем	Фирма Гереус
	Частицы Ø 150 Å, аэросил	Высокотемпературный гидролиз	—	SiCl <sub>4</sub>	Фирма Дегусса
Плавленный GeO <sub>2</sub>	Опытный образец	Плавка в тигле из платины	1600	Порошок GeO <sub>2</sub>	
			1550		

Примечание. Образцы GeO<sub>2</sub> были любезно предоставлены Е. И. Галантом и З. А. Воробьевой.

бора соответствующего режима ионной полировки толщина удаляемого слоя кварцевого стекла составляла около 6 мкм.

Измерения спектров пропускания и отражения выполнялись на спектрофотометрах Hilger H-800 и Perkin—Elmer моделей 225 и 457. Точность фотометрических измерений после калибровки шкал спектрофотометров составляла 0.5% от измеряемой величины. Рассеянный свет не превышал 0.1%, что достигалось путем установки дополнительных фильтров.

Измерение малых значений пропускания и отражения выполнялось с помощью эталонов и калиброванных ослабителей — сеток. Определение точных значений оптических постоянных сильных полос ( $k \geq 0.1$ ) с помощью только одного метода не представляется возможным, особенно в случае твердых образцов. Причина состоит в том, что каждый метод имеет оптимальную область значений  $n$  и  $k$ , где могут быть получены точные значения этих величин [15]. На этом основании в процессе измерений пришлось использовать четыре метода.

1. О т р а ж е н и е ( $R$ ). Измерение спектров отражения осуществлялось с помощью приставок СП-122 [16] и IRR-3. Погрешность в отсчете угла при использовании приставки СП-122 не превышала 2 дуговых минут. Для получения поляризованного света использовались полиэтиленовые пленки-реплики дифракционных решеток, а также поляризаторы с подложкой из хлористого серебра, напыленные золотом [17]. В процессе отыскания значений  $n$  и  $k$  было выполнено несколько серий измерений  $R$  с помощью относительного метода (образцы сравнения CaF<sub>2</sub>, AgCl, Al). Величина  $R$  измерялась при углах падения 12, 20 и 70° для  $s$ - и  $p$ -компонент поляризованного света. Найденные значения  $R$  использованы для вычислений  $n$  и  $k$  путем решения двух уравнений Френеля с помощью ЭВМ и обычных номограмм. Как показали эксперимент и выполненные расчеты, результаты измерения  $R$  для данного угла падения заметным образом зависят от поляризующей способности прибора и его апертуры. Так, при угле 20° различие в максимуме отражения плавленого кварца при  $\nu = 1120 \text{ см}^{-1}$  для  $s$ - и  $p$ -компонент составляет более 5% абсолютных. Следует отметить, что соотношение  $R_s/R_p$ , определяющее поляризационные характеристики спектрофотометра, зависит от области спектра и может меняться от 1 до 5 [18].

2. П р о п у с к а н и е ( $T$ ). Поскольку значения  $R$  плавленого кварца в области 2000—1300 см<sup>-1</sup> составляют менее 2%, для отыскания точной

величины показателя поглощения  $k$  был использован метод пропускания. Так как при измерении пропускания образца плавленого кварца (толщина  $18 \pm 0.5$  мкм) потери на отражение практически отсутствовали (при  $n \approx 1$  и  $k \ll 0.1$  величина  $R \approx 0$ ), значения  $k$  находились непосредственно из формулы Бугера—Бера. Точность вычислений  $k$  составляла 3%. При измерениях  $T$  также применялась методика таблетирования ультрамелкого порошка (частицы  $\varnothing 150 \text{ \AA}$ )  $\text{SiO}_2$  в КВг. В этом случае хорошие результаты, совпадающие с данными других методов, получены в области  $0.4 < n < 2$  для значений  $k < 0.2$ .

3. Метод  $R-T$ . Комбинированный метод  $R-T$  основан на использовании независимых экспериментальных значений  $R$  и  $T$ . Путем подстановки величин  $R$  и  $k$  в уравнение Френеля для нормального падения

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

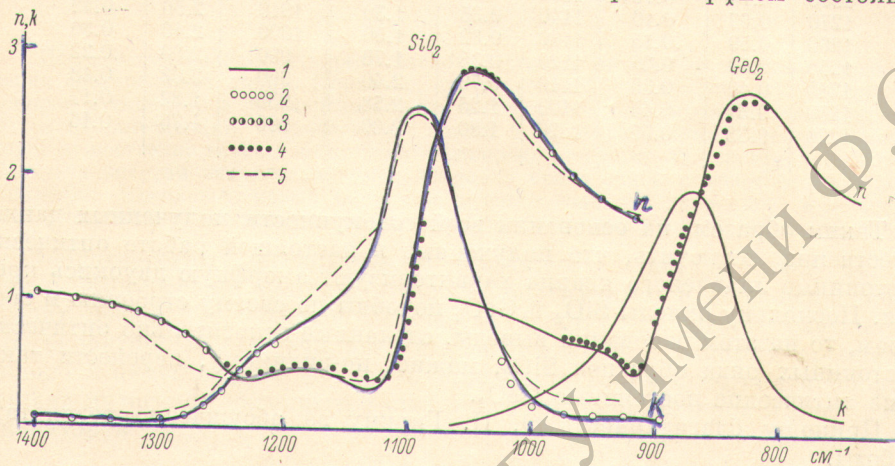
можно найти значение  $n$ . Метод  $R-T$  применен для определения значений  $n$  плавленого кварца в области  $2000-1300 \text{ см}^{-1}$ . Использовались значения  $R$ , измеренные при угле  $12^\circ$ . Из рассмотрения приведенного уравнения следует, что для веществ с относительно невысоким показателем преломления  $1.5 < n < 2$  в окрестности сильных полос поглощения ( $k > 1$ ) наименьшее значения  $R$  в спектре отражения будет находиться при частоте, для которой значение  $n \approx 1$  (в области  $k < 0.1$ ). Таким образом, измеряя положение  $R_{\text{мин}}$ , без каких-либо дополнительных вычислений, можно найти значение  $n$  в одной точке спектра. При этом средняя точность определения  $n$  составляла 2%.

4. Метод Крамерса—Кронига. Метод использован для взаимной проверки значений  $n$  и  $k$  в окрестности валентных полос поглощения окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . В качестве исходных данных в ЭВМ вводились значения  $k$ , приведенные на рисунке. Привязка кривых дисперсии, вычисленных с помощью метода Крамерса—Кронига, производилась по независимым значениям  $n$ , измеренным в области минимума с помощью метода 3. С целью повышения точности вычислений интегрирование кривой  $k$  велось по области  $4000-200 \text{ см}^{-1}$ . Расхождение значений  $n$ , полученных с помощью методов 1, 3 и вычисленных с помощью соотношения Крамерса—Кронига, не превышало погрешности экспериментальных методов 1 и 3.

Итоговые результаты вычислений  $n$  и  $k$  исследованных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  приведены на рисунке. Вследствие широкого использования оптических констант плавленого кварца значения  $n$  и  $k$  для этого материала приведены в табл. 2. Как видно из рисунка, для всех исследованных образцов плавленого кварца наблюдается очень хорошее соответствие между результатами вычислений  $n$  и  $k$ , полученными с помощью четырех независимых методов. Сравнение полученных значений  $n$  и  $k$  для плавленого кварца с литературными данными [10-12] показывает, что в целом имеется хорошее согласие между экстремальными значениями измеряемых величин. Однако из сравнения полученных результатов с наиболее обстоятельной работой [12] видно, что имеются заметные систематические различия на крыльях полосы, особенно в значениях показателя поглощения  $k$ . Это связано, по-видимому, с тем, что метод 1, использованный в работе [12], не оптимален для измерения малых значений  $k$ . Следует отметить, что обнаруженные небольшие различия между нашими измерениями  $n$  и  $k$  и данными [12] приводят к существенно различным результатам при расчетах спектров пропускания тонких пленок [2]. Очень значительные различия наблюдаются также и в спектрах НПВО тонких пленок  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке, особенно для  $p$ -компоненты.

Образцы кварца не отличались друг от друга по величине  $R$  (в пределах воспроизводимости измерений 0.5%), несмотря на различия в условиях

получения образцов. Вместе с тем известно, что область валентных колебаний связи Si—O весьма чувствительна к изменению параметров тетраэдра  $\text{SiO}_4$  — структурного элемента плавленого кварца [1, 19]. Поскольку при получении плавленого кварца в качестве исходного сырья использовался в одном случае порошок кристаллического кварца, а в другом газ  $\text{SiCl}_4$  и при измерениях  $R$  в обоих случаях получены одинаковые результаты, то это позволяет предположить, что структура исследованных образцов является аморфной и не содержит заметных количеств кристаллической фазы. Хорошая сходимость результатов вычислений  $n$  и  $k$  при использовании четырех различных методов, которые разработаны для случая изотропного состояния вещества, также свидетельствует в пользу выказанного предположения. Естественно, что и при аморфном состоянии



Оптические постоянные аморфных окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ .

Измерения выполнены с помощью методов: 1 — отражения ( $R$ ), 2 — пропускания ( $T$ ), 3 — комбинированного метода  $R-T$ , 4 — Крамерса—Кронига, 5 — данные [12].

двуокиси кремния для ближнего порядка должно сохраняться тетраэдрическое окружение атома кремния атомами кислорода. Параметры тетраэдра  $\text{SiO}_4$ , как следует из эксперимента, практически не зависят от способа получения массивных образцов плавленого кварца (табл. 1).

С другой стороны, известно, что применение специальных методов, используемых в технике вакуумных покрытий (плазменный, электронно-лучевой и др.), для получения пленок двуокиси кремния приводит к заметным различиям в спектрах этих пленок по сравнению со спектром аморфной пленки  $\text{SiO}_2$ , полученной термическим методом на кремниевой подложке. Но-видимому, подтверждением того, что исследованные образцы плавленого кварца имели аморфное строение, может служить совпадение (с точностью  $\approx 2\%$ ) расчетных и экспериментальных кривых  $R$  и  $T$ , полученных для термальной пленки  $\text{SiO}_2$ . Для расчета кривых  $R$  и  $T$  системы пленка—подложка (кремний) использовались оптические постоянные плавленого кварца (табл. 2). Экспериментальные данные для пленки двуокиси кремния толщиной 1.17  $\mu\text{м}$ , выращенной термическим методом на кремниевой подложке в атмосфере влажного кислорода, получены из работы [2]. Из совпадения расчетных и экспериментальных кривых  $R$  и  $T$  следует, что оптические постоянные сравнительно толстой термальной пленки  $\text{SiO}_2$  в области 1400—900  $\text{cm}^{-1}$  не отличаются от значений  $n$  и  $k$  плавленого кварца. В частном сообщении Е. В. Потапов доложил о результатах измерения  $n$  и  $k$  термальной пленки  $\text{SiO}_2$  с помощью модифицированного метода 2. Следует отметить хорошее соответствие между нашими измерениями оптических постоянных плавленого кварца и соответствующими измерениями термальной пленки  $\text{SiO}_2$  особенно для значений  $k$

Таблица 2

Оптические постоянные аморфного окисла  $\text{SiO}_2$ 

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$n$	$k$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$n$	$k$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$n$	$k$
1400	1.04	0.014	1210	0.40	0.65	1080	2.48	2.35
1370	1.00	0.016	1200	0.43	0.72	1070	2.68	2.05
1340	0.94	0.022	1190	0.45	0.78	1060	2.88	1.70
1310	0.88	0.041	1180	0.45	0.82	1050	2.88	1.42
1300	0.84	0.055	1170	0.44	0.94	1040	2.85	1.42
1290	0.80	0.068	1160	0.43	1.05	1030	2.77	0.80
1280	0.74	0.080	1150	0.39	1.15	1020	2.68	0.55
1270	0.67	0.10	1140	0.35	1.30	1010	2.56	0.42
1260	0.59	0.15	1130	0.32	1.50	1000	2.40	0.30
1250	0.50	0.25	1120	0.38	1.78	990	2.30	0.22
1240	0.40	0.35	1110	0.70	2.40	960	2.02	0.18
1230	0.37	0.45	1100	1.25	2.58	930	1.82	0.17
1220	0.38	0.55	1090	1.80	2.60	900	1.76	0.16

Таким образом, на основании всей совокупности полученных данных естественно заключить, что полученные в настоящей работе оптические постоянные плавленого кварца характеризуют аморфную двуокись кремния. Поскольку окислы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  подобны по своему строению и свойствам, то на этом основании выводы, сделанные относительно оптических постоянных ряда образцов  $\text{SiO}_2$ , можно, по-видимому, перенести также и на оптические постоянные  $\text{GeO}_2$ .

Приношу благодарность О. П. Гирину за обсуждение результатов работы.

## Литература

- [1] W. A. Pliskin. *Thin Solid Films*, 2, 1, 1968.
- [2] А. В. Раков, Е. В. Потапов, Л. П. Мизгирева. *Опт. и спектр.*, 25, 417, 1968.
- [3] О. Н. Гирин, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 25, 438, 1968.
- [4] V. D. Saksena. *Proc. Phys. Soc.*, 72, 463, 1958.
- [5] Н. А. Севченко, В. А. Флоринская. *ДАН СССР*, 109, 1115, 1956.
- [6] P. Tarte. *Industrie chim. Belge*, 27, 4, 1962.
- [7] В. В. Обухов-Денисов, И. Н. Соболев, В. П. Черемиснов. *Опт. и спектр.*, 8, 505, 1960.
- [8] А. А. Венедиктов, В. Н. Морозов, В. Н. Полухин. *Ж. прикл. спектр.*, 10, 969, 1969.
- [9] М. А. Безбородов. *Синтез и строение силикатных стекол*. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [10] I. Simon, H. O. McMahon. *J. Chem. Phys.*, 21, 23, 1953.
- [11] D. Grozier, R. W. Douglas. *J. Phys. and Chem. Glasses*, 6, 240, 1965.
- [12] N. Neuroth. *Z. Phys.*, 144, 85, 1956.
- [13] N. Neuroth. *Glastech. Berichte*, 28, 11, 1955.
- [14] О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский. *Кварцевое стекло*. Изд. «Литерат. по строительству», М., 1965.
- [15] А. П. Пришивалко. *Отражение света от поглощающих сред*. Изд. АН БССР, Минск, 1963.
- [16] В. М. Золотарев, В. А. Каринский, Ю. Д. Пушкин. *Опт.-механич. промышл.*, № 8, 24, 1966.
- [17] Э. А. Яковлев, Ф. М. Герасимов. *Опт.-механич. промышл.*, № 10, 28, 1964.
- [18] R. S. George. *Appl. Spectr.*, 20, 101, 1966.
- [19] T. Sugano. *K. Hoh. Japan J. Appl. Phys.*, 7, 715, 1968.

Поступило в Редакцию 29 сентября 1969 г.