

УДК 548.731

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ КВАЗИЗАПРЕЩЕННЫХ ОТРАЖЕНИЙ В БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С СИЛЬНО ОТЛИЧАЮЩИМИСЯ АТОМНЫМИ ФОРМФАКТОРАМИ КОМПОНЕНТ

© 2000 г. Л. И. Даценко, В. П. Кладько, В. Ф. Мачулин, В. М. Мельник

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, Украина

Поступила в редакцию 20.09.98 г.

Экспериментально показана возможность наблюдения маятниковых осцилляций интенсивности (МОИ) для квазизапрещенных отражений (КЗО) при использовании тормозного неполяризованного излучения в кристаллах GaP, характеризующихся большим различием атомных формфакторов компонент. Обосновано использование для измерений длин волн, расположенных в длинноволновой области вблизи *K*-края поглощения. Показано, что чувствительность МОИ для КЗО достаточна для контроля изменений в подрешетках GaP за счет замещения ее узлов атомами тяжелых элементов. Использование асимметричных отражений в экспериментах с КЗО позволяет уменьшить период осцилляций, увеличивая таким образом их число в данном толщинном интервале и точность подгонки результатов теоретических расчетов к экспериментальным значениям интегральной отражающей способности.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме изучения особенностей рассеяния рентгеновских лучей (РЛ) для квазизапрещенных отражений (КЗО) посвящено большое число работ, выполненных как в геометрии Брэгга [1–3], так и в геометрии Лауэ [4–6], в связи с проблемой определения степени нестехиометрии. В [5, 6] изучены особенности поведения толщинных зависимостей интегральной отражающей способности (ИОС) КЗО в бинарных кристаллах GaAs с близкими значениями атомных номеров компонент. Для КЗО в GaAs эффект Бормана отсутствует [5], поскольку оба волновых поля быстро затухают с толщиной, а ИОС в области тонкого кристалла определяется осциллирующей составляющей, описывающей взаимодействие этих полей. Экспериментальное изучение маятниковых осцилляций интенсивности (МОИ) в этих кристаллах позволило определить не только характеристики структурного совершенства (статистический фактор Дебая–Валлера L , коэффициент дополнительных потерь энергии за счет диффузного рассеяния на дефектах μ_{ds}), но и влияние параметра нестехиометрии Δ на период толщинных осцилляций ИОС.

Целью настоящей работы было изучение отличий характера рассеяния РЛ для КЗО и структурных рефлексов при лауэ-дифракции в бинарных кристаллах GaP, атомы подрешеток которых характеризуются большим различием атомных формфакторов по сравнению с их разностью в GaAs, а также влияния структурных дефектов на

МОИ и возможность контроля нестехиометрии в таких кристаллах.

Кроме того планировалось выяснить целесообразность использования метода асимметричной лауэ-дифракции, в котором можно управлять эффективным значением экстинкционной длины в кристалле Λ [7], что позволяет значительно уменьшить ее значение для КЗО по сравнению со случаем симметричной дифракции.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы GaP представляли интерес для исследования потому, что одна из подрешеток, как и в случае GaAs, построена из атомов Ga, дающих основной вклад в коэффициенты фотоэлектрического поглощения при измерениях на длинах волн вблизи *K*-края Ga. В отличие от кристаллов GaAs с близкими атомными формфакторами компонент для КЗО в GaP ($f_{Ga} \gg f_P$) вклады в дифференциальный коэффициент отражения R_y [8] сильно- и слабопоглощающихся волновых полей отличаются сильнее, поскольку коэффициент локальности поглощения волновых полей ϵ , равный отношению мнимых частей коэффициентов Фурье восприимчивости ($\epsilon = \chi_{ih}/\chi_{io}$), в этом случае достигает более высоких значений ($\epsilon_{200}^{GaP} = 0.25$, $\epsilon_{200}^{GaAs} = 0.14$). Вклады в ИОС волновых полей двух поляризаций как для структурных отражений 111, так и для КЗО 222 в GaP отличаются значительно меньше, чем в GaAs. Это обстоятельство,

с нашей точки зрения, должно было бы улучшить выявляемость МОИ в кристаллах GaP по сравнению с GaAs. Применение асимметричных отражений позволяет использовать ряд особенностей, которые связаны в значительной степени с влиянием дополнительного члена в полном коэффициенте интерференционного поглощения (ИКП) σ_m волновых полей [8], который может как увеличивать, так и уменьшать интерференционное поглощение в зависимости от геометрии съемки.

ИОС в случае приближения слабого поглощения идеальным кристаллом толщиной t для асимметричного случая лауэ-дифракции [8] равна:

$$R_i^{As} = C\pi|\chi_{rh}|\sqrt{1+\kappa^2}(2\sin 2\theta)^{1/2}\sqrt{\gamma_h/\gamma_0} \times \\ \times (1 \pm \kappa \sin \nu_h) \exp(-\sigma_m t) \left\{ \int_0^{2A} J_0(x) dx + \right. \\ \left. + I_0(\mu \epsilon t C / \sqrt{\gamma_0 \gamma_h}) - 1 \right\}, \quad (1)$$

где C – фактор поляризации ($C = 1$ для σ -поляризации и $C = \cos 2\theta$ для π -поляризации РЛ), $\chi_h = \chi_h^\alpha - \chi_h^\beta$ – коэффициенты Фурье восприимчивости бинарного кристалла (α, β – атомы подрешеток), $J_0(x)$, $I_0(\mu \epsilon t C / \sqrt{\gamma_0 \gamma_h})$ – функция Бесселя нулевого порядка, соответственно, действительного и мни-

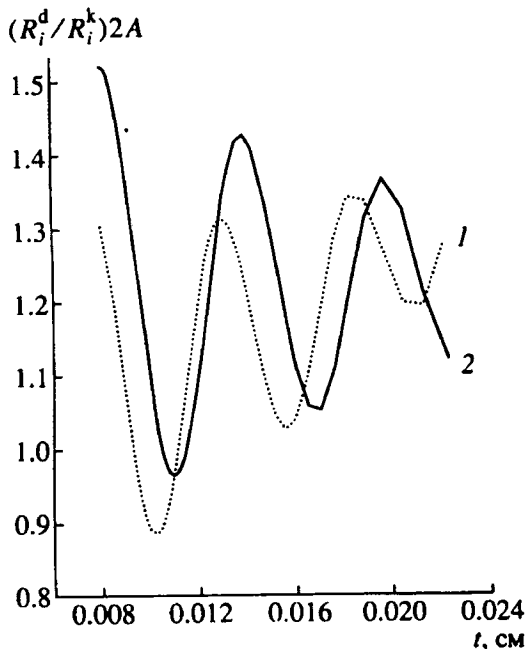


Рис. 1. Расчетные толщиновые зависимости нормализованной ИОС для рефлекса $2\bar{2}2$ в GaP: 1 – асимметричное отражение ($\Lambda = 0.0053 \text{ \AA}$); 2 – симметричное отражение ($\Lambda = 0.0059 \text{ \AA}$).

мого аргументов, $A = \pi t / \Lambda$, $\Lambda = \lambda \sqrt{\gamma_0 \gamma_h} / C \chi_h$ – экстинкционная длина, $\kappa = \chi_{ih} / \chi_{rh}$, $\gamma_0 = \cos(90 - \theta - \varphi)$ и $\gamma_h = \cos(90 + \theta - \varphi)$ – направляющие косинусы для падающего и дифрагированного пучка, φ – угол между поверхностью образца и отражающими плоскостями. Остальные обозначения в (1) полностью соответствуют [8]. Из (1) следует, что и в случае КЗО период осцилляций ИОС и ИКП в кристалле меняется по отношению к симметричному случаю. Это можно иллюстрировать с помощью рис. 1, полученного путем численных расчетов по (1) для идеального кристалла. В теоретических расчетах ИОС реального кристалла использовалась формула, обобщенная на случай асимметричной дифракции [9]:

$$R_i^A = \{ R_i^d + \gamma_h / \gamma_0 [\text{sh}(\bar{\mu}t) / (\bar{\mu}t)] R_i^k \} \times \\ \times \exp[-m(h+z)], \quad (2)$$

где R_i^d и R_i^k – отражающие способности идеального и идеально-мозаичного кристаллов, $\bar{\mu} = 0.5\mu(\gamma_0^{-1} - \gamma_h^{-1})$, m – комбинация направляющих косинусов, $z = \mu_{ds}t / \bar{\gamma}$.

Рассматривая модели дефектов соединения GaP в области гомогенности и учитывая положение атомов в решетке стехиометрического кристалла, получим, аналогично [10], выражения для структурного фактора реального образца F_{h0}^{exp} , включающего в себя температурный фактор Дебая–Валлера $\exp(-M_i)$, и параметр нестехиометрии $\Delta = c_{Ga} - c_P$ (c_i – концентрация i -той компоненты кристалла):

$$F_{h0}^{exp} = 4[(1 - \Delta)f_{Ga} - f_P], \quad (3) \\ \Delta = (F_{h0}^i - F_{h0}^{exp}) / 4f_{Ga},$$

где F_{h0}^i и F_{h0}^{exp} – структурные факторы для стехиометрического и реального кристаллов, учитывающие влияние температурного и статического факторов Дебая–Валлера. Атомные факторы f каждой из компонент, согласно Хенлю, равны: $f = f_0 + \Delta f' + \Delta f''$, здесь $\Delta f'$ и $\Delta f''$ – действительная и мнимая поправки за счет аномальной дисперсии вблизи K -края поглощения вещества. Таким образом, восприимчивость кристалла χ является функцией параметра Δ .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения интегральных интенсивностей (ИИ) для отражений $1\bar{1}1$ и $2\bar{2}2$ в кристаллах GaP с (111) -ориентацией поверхности проводились с помощью однокристалльного спектрометра (ОКС), при работе которого коррекция влияния неста-

бильности питания производилась с помощью мониторингового измерения интенсивности первичного пучка I_0 . Величина $I_0 = 6 \cdot 10^6$ рад для заданной длины волны непрерывного спектра определялась экспериментально с помощью эталонного совершенного кристалла Si(220), ИОС которого рассчитывалась по формулам динамической теории рассеяния идеальным кристаллом [8]. Ширина спектрального окна ОКС для двух выходных щелей размером $S = 0.005$ см составляли $\Delta\lambda = 0.0063 \text{ \AA}$ (отражение $1\bar{1}1$) и $\Delta\lambda = 0.0029 \text{ \AA}$ (рефлекс $\bar{2}22$). Режим питания установки $U = 20$ кВ, $I = 30$ мА позволял избавиться от влияния кратных гармоник $n\lambda/2$ для выбранной длины волны λ .

Результаты, полученные ранее в кристаллах GaAs, показывают, что в случае КЗО экстинкционное расстояние Λ для длин волн характеристического спектра может в несколько раз превышать реальную толщину кристаллов. Поэтому необходимо принимать специальные меры для уменьшения Λ . Одной из таких мер может быть работа на длинах волн вблизи K -краев поглощения вещества. С этой целью измерялись толщинные зависимости ИИ или R_i для рефлексов $\bar{2}00$ и $\bar{2}22$ в коротко- и длинноволновых областях длин волн вблизи K -края поглощения атомов Ga ($\lambda_K = 1.1957 \text{ \AA}$). Однако одной этой меры недостаточно для решения задачи. Для четкого наблюдения в эксперименте МОИ для КЗО необходим тщательный подбор оптимального соотношения параметров рассеяния и поглощения для этой области длин волн (рис. 2). Анализ этих данных привел к заключению, что в работе необходимо использовать тонкие ($t \leq 100$ мкм) образцы ($t \sim \Lambda$) при измерениях на длинах волн $\lambda_2 = 1.1972 \text{ \AA}$ для GaP и $\lambda_2 = 1.1984 \text{ \AA}$ для GaAs, на которых поправки Хенля к f_{Ga} могут существенно увеличивать структурный фактор КЗО в случае GaAs и уменьшать его в GaP. Уровень поглощения при этом не подавляет составляющие двух волновых полей ($\mu\epsilon \approx 0.25$). Был использован метод наклона образца вокруг вектора дифракции [11, 12]. Наклон производился ступенчато с шагом 1° в интервале углов $\pm 65^\circ$. Пластины GaP(111) с наиболее совершенной структурой (плотность дислокаций $N_d \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$) отбирались как с помощью рентгеновской топографии, так и по минимальным полуширинам кривых качания.

Поскольку при распространении РЛ в кристалле возникает два состояния поляризации, расчетным путем было изучено их влияние на поведение толщинной зависимости осциллирующей интенсивности. Было установлено, что усредненная по двум состояниям поляризации толщинная зависимость ИОС для КЗО имеет осциллирующий характер

во всем исследуемом интервале толщин для этих соединений.

Для реальных кристаллов трудно судить о характере МОИ непосредственно по экспериментальному ходу толщинных зависимостей ИОС из-за уменьшения ИИ с толщиной кристалла, связанного с фотоэлектрическим поглощением. Решение поставленных задач упрощается, если в измеренные величины ИИ ввести поправку на поглощение и аномальное прохождение. Тогда для обработки результатов и расчета параметров L , μ_{ds} и Δ формулы (1), (2) преобразуем к виду:

$$r_i = (\bar{R}_i/R_i^k)2A + 1 - I_0(\mu\epsilon t), \quad (4)$$

где \bar{R}_i в свою очередь является функцией искомым подгоночных параметров χ , μ_{ds} , L . R_i^k – кинематическая рассеивающая способность единицы объема. Процедура определения этих параметров в предположении выполнения нормального закона распределения ошибок [13] сводится к поиску минимума функции:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (R_i^{\text{exp}} - \bar{R}_i)/\delta_i^2, \quad (5)$$

где n – число измерений, δ_i – ошибка статистики счета, R_i^{exp} – экспериментальные значения ИОС. Процедура подгонки описана в [6].

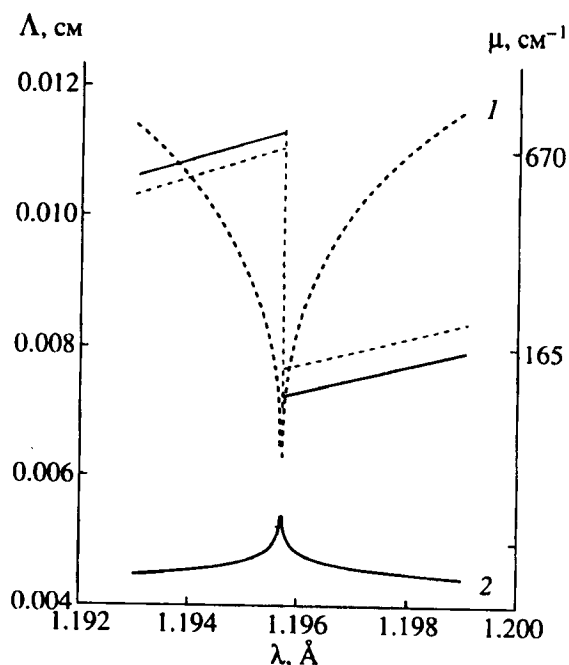


Рис. 2. Зависимости поведения экстинкционной длины Λ и нормального коэффициента поглощения μ для кристаллов GaAs (1) и GaP (2) вблизи K -края поглощения Ga.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены расчетные (1, 2) и экспериментальные (точки) толщинные зависимости ИОС для КЗО $2\bar{2}2$ в GaP и 200 в GaAs, на которых отчетливо наблюдаются маятниковые осцилляции. Зависимости 1 рассчитывались с использованием формулы (1) для совершенного стехиометрического кристалла, а 2 – с учетом подгоночных параметров χ , L , μ_{ds} (таблица). Как следует из графиков для КЗО $2\bar{2}2$ в GaP и

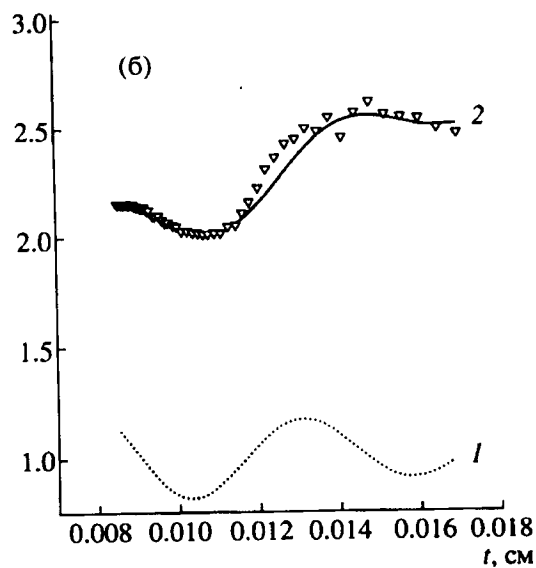
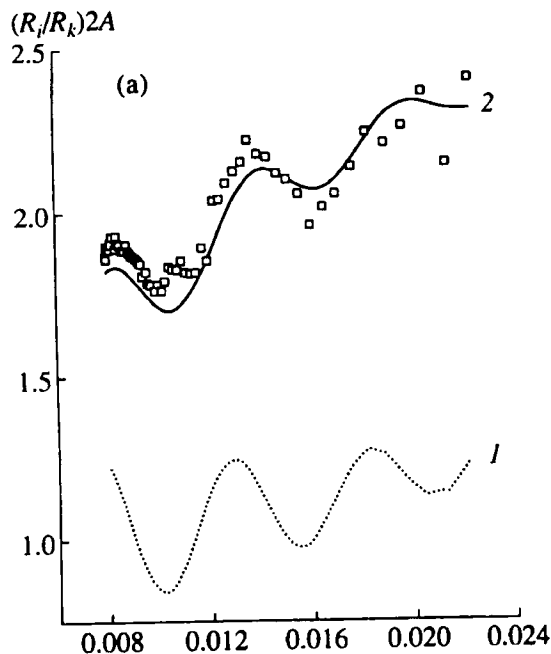


Рис. 3. Толщинные зависимости нормализованной ИОС для КЗО $2\bar{2}2$ в GaP (а) и 200 в GaAs (б): 1 – расчетная для идеального кристалла; 2 – расчетная с учетом подгоночных параметров структурного совершенства, значки – эксперимент.

200 в GaAs, период МОИ реальных кристаллов удовлетворительно описывается параметрами структурного совершенства, введенными в формулу (2). Сравнение, например, значений коэффициентов Фурье поляризуемости кристаллов χ_{r222} , рассчитанных для реального кристалла GaP, и длины волны, на которой проводились измерения (с учетом ширины спектрального окна прибора), а также полученных экспериментально $\chi_{r222}\exp(L)$, т.е. свободных от влияния дефектов структуры, указывает на увеличение последней. Это свидетельствует, вероятно, о влиянии каких-то дополнительных факторов на величину χ . Как указывалось ранее [14], это влияние может быть вызвано отклонением от стехиометрического состава образца, что влечет за собой изменение структурного фактора. Рост F_{h0}^{\exp} по сравнению с F_{h0}^1 легко объяснить на основании результатов работы [15], где обнаружено увеличение концентрации вакансий фосфора (V_P) в кристаллах GaP с избытком галлия. Несложный расчет показывает, что к такому эффекту (увеличение F_h на 7%) может привести изменение в концентрации $V_P \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения скажем, что изменения в концентрации Ga для кристаллов GaAs на том же уровне приводят к изменениям χ_{r200} на ~25%. Таким образом, влияние нестехиометрии в кристаллах GaP на отражающую способность КЗО рентгеновских лучей значительно меньше (рис. 4), чем в случае кристаллов GaAs, что вызвано, по-видимому, более резким отличием атомных формфакторов f_{Ga} и f_P .

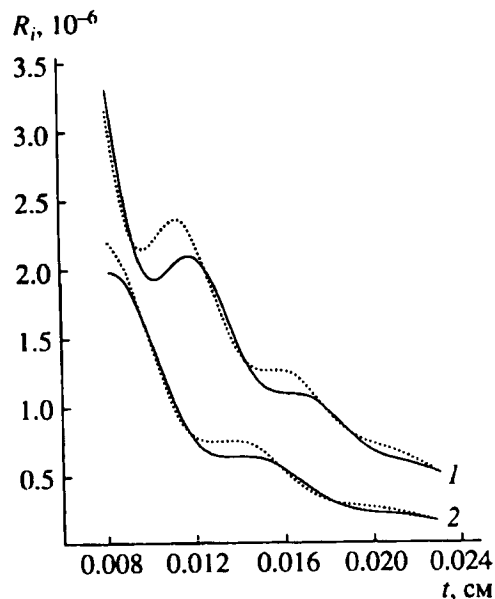


Рис. 4. Толщинные зависимости ИОС КЗО для идеального и нестехиометрического кристаллов GaAs (1) и GaP (2) при $\Delta = 0.05$. Сплошная линия – стехиометрический состав, пунктирная – реальный кристалл.

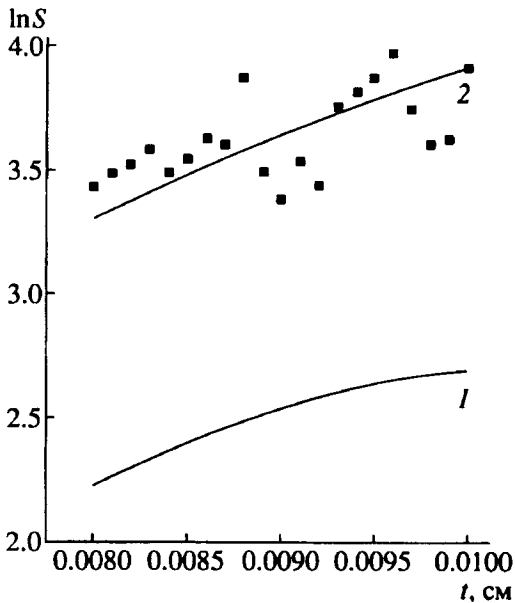


Рис. 5. Толщинные зависимости логарифма скачка интенсивностей вблизи К-края поглощения атомов Ga в кристалле GaP (отражение 22̄2): 1 – идеальный кристалл, 2 – реальный кристалл, точки – эксперимент.

Другим возможным механизмом увеличения структурного фактора может быть влияние упругих напряжений. Величина измеренного отношения интенсивностей $Y = R_i(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/R_i(hkl)$ для фриделевских пар симметричных лауэ-рефлексов типа 220, которая незначительно отличается от единицы ($Y = 1.012$), дала основание исключить возможное влияние упругих деформаций.

Экспериментальные и расчетные толщинные зависимости ИОС для структурного асимметричного рефлекса 11̄1 для длины волны $\lambda_2 = 1.1984 \text{ \AA}$ вблизи К-края поглощения атомов Ga свидетельствуют о том, что для этих рефлексов влияние нестехиометрии на величину структурного фактора незначительно (меньше ошибки измерений).

Для повышения степени достоверности полученных L и μ_{ds} использовались независимые методы их определения, основанные на анализе особенностей динамического рассеяния РЛ с длина-

ми волн вблизи К-края Ga [16, 17]. Например, статический фактор Дебая–Валлера может быть найден из логарифма толщинных зависимостей скачков S (отношений ИОС; $S = R_{12}/R_{11}$), (рис. 5), измеренных вблизи К-края поглощения:

$$\exp(-L) = (1 - A^r z)/(1 - A^p z), \quad (6)$$

где A^r и A^p – наклоны к оси абсцисс функций $\ln S = f(t)$ для реального (кривая 2) и идеального стехиометрического (кривая 1) кристаллов, $z = \gamma_1 \gamma_2 / (\mu_{01} \gamma_2 - \mu_{02} \gamma_1)$ – параметр, зависящий от коэффициентов нормального поглощения μ_{01} и μ_{02} , γ_1 и γ_2 – косинусы углов между направлениями дифрагированных пучков и нормалью к поверхности.

Измерения в коротковолновой области вблизи К-края поглощения Ga ($\lambda_1 = 1.193 \text{ \AA}$), где имеет место чистый эффект Бормана, дало возможность согласно [17, 18] независимо определить μ_{ds} . Параметры L и μ_{ds} , полученные этими методами, близки к значениям, рассчитанным методом подгонки.

ВЫВОДЫ

С помощью экспериментальных исследований при использовании тормозного неполяризованного излучения рентгеновской трубки, а также путем численного моделирования влияния дифракционных условий показана возможность наблюдения маятниковых осцилляций интенсивности для квазизапрещенных отражений в кристаллах GaP, характеризующихся большим различием атомных формфакторов компонент. Обосновано использование длин волн, расположенных в длинноволновой области вблизи К-края поглощения, где можно оптимизировать величины дифракционных параметров.

Показано, что чувствительность МОИ для КЗО к отклонениям в химическом составе GaP значительно более слабая, чем в GaAs. Эта чувствительность, возможно, достаточна для контроля с помощью регистрации МОИ для КЗО изменений в подрешетках GaP за счет замещения ее узлов атомами тяжелых элементов.

Использование асимметричных отражений в экспериментах с КЗО позволяет уменьшить пе-

Параметры рассеяния и структурного совершенства для различных отражений в кристаллах GaP и GaAs

Рефлекс	L	$\mu_{ds}, \text{ см}^{-1}$	$\Lambda_0^i, \text{ см}$	$\Lambda_0^{\text{exp}}, \text{ см}$	$F_{h0}^{\text{exp}} / F'_{h0}$	Δ
22̄2 GaP	0.0978 ± 0.0045	35 ± 3	0.00587	0.00548 ± 0.00002	1.075	$8.3 \cdot 10^{-3}$
200 GaAs	0.0675 ± 0.003	21 ± 2	0.00673	0.00528 ± 0.00015	1.239	$1.5 \cdot 10^{-2}$
11̄1 GaP	0.0297 ± 0.0037	41 ± 5	0.00158	0.0016 ± 0.00007	0.987	0

Примечание. Экстинкционные длины Λ_0 рассчитаны из значений поляризуемости χ согласно соотношению: $\Lambda_0 = \lambda \cos \theta / C |\chi_h|$.

риод осцилляций, увеличивая таким образом их число в данном толщинном интервале, следовательно, и точность подгонки результатов теоретических расчетов к экспериментальным значениям интегральной отражающей способности.

Развитая в работе методика исследований может быть, по-видимому, эффективно использована в случае синхротронного излучения, где имеется возможность работы на поляризованном излучении, а также использования длин волн, более близко расположенных к K -краю поглощения Ga.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Micklich F., Oettel H., Petzow G.* // *Z. Metallkund.* 1993. V. 84. № 6. P. 419.
2. *Cockerton G., Green G.S., Tanner B.K.* // *Mat. Res. Symp. Proc.* 1989. V. 138. P. 65.
3. *Кладько В.П.* // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1998. Т. 20. № 1. С. 3.
4. *Fukamachi T., Kawamura T.* // *Acta Cryst. (A).* 1993. V. 49. № 3. P. 384.
5. *Кладько В.П., Даценко Л.И., Ткач И.И. и др.* // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999. Т. 21. № 3. С. 3.
6. *Даценко Л.И., Кладько В.П., Мельник В.М., Мачулин В.Ф.* // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999. Т. 21. № 8. С. 46.
7. *Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М.* Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. М.: Наука, 1986. 95 с.
8. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.
9. *Мачулин В.Ф., Хрупа В.И.* Рентгеновская диагностика структурного совершенства слабо искаженных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1995. 191 с.
10. *Кладько В.П.* // *УФЖ.* 1994. Т. 39. № 3. С. 330.
11. *Somenkov V.A., Shilstein S.Sh., Belova N.E., Utemisov K.* // *Sol. St. Commun.* 1978. V. 25. P. 593.
12. *Воронков С.Н., Пискунов Д.И., Чуховский Ф.Н., Максимов С.К.* // *ЖЭТФ.* 1987. Т. 92. № 3. С. 1099.
13. *Пустыльник Е.И.* Статистические методы анализа и обработки результатов. М.: Наука, 1968. 288 с.
14. *Fujimoto I.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1984. V. 23. № 5. P. L287.
15. *Бублик В.Т., Морозов А.Н., Ковальчук И.А. и др.* // *Электронная техника. Сер. 6. Материалы.* 1983. № 6. С. 45.
16. *Даценко Л.И., Молодкин В.Б., Осинковский М.Е.* Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. Киев: Наукова думка, 1988. 198 с.
17. *Даценко Л.И.* // *УФЖ.* 1979. Т. 24. № 5. С. 577.
18. *Datsenko L.I., Khrupa V.I.* // *Acta Phys. Polon. (A).* 1994. V. 86. № 4. P. 597.

Dynamical Effects by X-Ray Diffraction for Quasi-Forbidden Reflections in Binary Crystals with Strongly Distinguished Atomic Formfactors of Components

L. I. Datsenko, V. P. Kladko, V. F. Machulin, V. M. Melnik

Possibility of the Pendellösung phenomena observation was shown for quasi-forbidden reflections (QFRs) when using continuous nonpolarized radiation in GaP crystals characterized by large difference of the atomic formfactors of components. Utilizing of the wavelengths situated in the longwave region near the absorption K -edges, where the values of diffraction parameters can be optimized was substantiated. Sensitivity of the pendulum oscillation of an intensity for the QFRs to deviation of chemical composition in GaP crystals was shown to be more weak as comparing with GaAs samples but it is perhaps enough for a structure changes control in the GaP sublattices at the expenses of the substantiation of their points by heavy atoms. Utilization of asymmetrical reflections in the experiments with QFRs permits to decrease a period of oscillations what can result in growth of their numbers in a given thickness interval. This circumstance may increase the accuracy of the adjustment procedures for crystal reflectivity by comparing of the theoretical calculations results with experimental ones.