

PACS numbers: 61.10.Dp, 61.10.Eq, 61.10.Kw, 61.72.Dd, 61.72.Ff, 68.37.Yz

Рентгенодифракционная диагностика дефектной структуры и композиционного состава бинарных кристаллов

Л. И. Даценко, В. П. Кладько, С. Маннинен*, В. Б. Молодкин**

*Институт физики полупроводников НАН Украины,
просп. Науки, 45,
03028 Киев, Украина*

**Хельсинский университет, Отделение физики,
п.я. 9,*

00014 Хельсинки, Финляндия

***Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680 Киев-142, Украина*

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований параметров дефектной структуры и композиционного состава (нестехиометрии) реальных бинарных кристаллов, полученные авторами и другими исследователями при анализе интегральных отражающих способностей (ИОС) так называемых квазизапрещенных отражений в области длин волн непрерывного спектра рентгеновских лучей, где существенны эффекты аномальной дисперсии. Анализировались толщинные и энергетические (от длины волны) зависимости ИОС с помощью статистической динамической теории, не пренебрегающей мнимой частью коэффициента Фурье поляризуемости по сравнению с величиной действительной части этого параметра. Впервые одновременно получены как параметры структурного совершенства кристаллов, так и величина отклонения состава от стехиометрического, что свидетельствует о преимуществе использования динамического подхода в интерпретации данных по сравнению с представлением о возможности применения кинематической теории рассеяния.

Узагальнено результати експериментальних і теоретичних досліджень параметрів дефектної структури та композиційного складу (нестехіометрії) реальних бінарних кристалів, одержані авторами та іншими дослідниками при аналізі інтегральних відбитивих здатностей (ІВЗ) так званих квазизаборонених відбиттів в області довжин хвиль безперервного спектра рентгенівських променів, де істотними є ефекти аномальної дисперсії. Аналізувались товщинні та енергетичні (від довжини хвилі) залежності

сті IB3 з допомогою статистичної динамічної теорії, яка не нехтує уявюючи частиною коефіцієнту Фур'є поляризованості в порівнянні з величиною дійсної частини цього параметра. Вперше одночасно отримано як параметри структурної досконалості, так і величина відхилення будови кристалу від стехіометричного стану, що свідчить про перевагу використання динамічного підходу при інтерпретації даних в порівнянні із застосуванням уявлення про можливість застосування кінематичної теорії розсіювання.

The results of experimental and theoretical investigations of defect structure and chemical composition (nonstoichiometry) parameters obtained by the authors as well as by other investigators during analysis of an integral reflectivity (IR) for so called quasi-forbidden reflections within the region of X-ray continuous spectrum, where the effects of anomalous scattering are essential, for the real binary crystals are presented. The thickness as well as energy (on a wavelength scale) dependencies of IR are analysed by means of the statistical dynamical theory not neglecting the imaginary part of the Fourier susceptibility coefficient as comparing with the real part of this parameter. The structure-perfection characteristics as well as the nonstoichiometry parameters are simultaneously obtained for the first time. This provides for advantage of the dynamical approach by interpretation of experimental results as comparing with the idea about a possibility of kinematical-theory application.

Ключевые слова: интегральная отражающая способность, квазизапрещенные отражения, бинарные кристаллы, дефекты структуры, нестехиометрия.

(Получено 4 марта 2002 г.)

Композиционный состав и дефектная структура бинарных кристаллов, решетка которых состоит из атомов сорта *A* и *B*, оказывают существенное влияние на механические, оптические, электрические и другие свойства этих материалов. Так, например, в металлических бинарных кристаллах твердых растворов имеют место процессы упорядочения, которые влияют на пластические свойства сплавов. Степень упорядочения решетки характеризуют с помощью параметра дальнего порядка [1]

$$\eta = \frac{n_A - n_B}{1 - p_A}, \quad (1)$$

от которого зависит интенсивность *I* сверхструктурной линии в кинематической теории рассеяния:

$$I \propto \eta^2 (f_A - f_B)^2. \quad (2)$$

В (1) и (2) *n_A* — доля атомов *A*, занимающих узлы, которые они должны занимать в состоянии полного порядка; *p_A* — атомная

концентрация этой компоненты; f_A и f_B — атомные формфакторы. Анализ интенсивностей сверхструктурных линий в монокристаллах $\text{Fe}_{22,5}\text{Ni}_{77,5}$ [2] и в $\text{Fe}_{0,53}\text{Cr}_{0,47}$ [3] при использовании синхротронного излучения дал уникальную возможность определить коэффициенты ближнего порядка, описывающие химический порядок, что в конечном счете позволило определить статические смещения атомов, а также их кластериование. Последние две работы выполнены в рамках кинематической теории рассеяния, что не дало, однако, возможности авторам судить о средней дефектной структуре образцов. Аналогичная теоретическая основа являлась и базой экспериментальных работ Фуджимото [4, 5], который анализировал в GaAs вариации интенсивности ΔI_{200} по отношению к ее значению в стехиометрическом кристалле I для так называемых квазизапрещенных отражений (КЗО) ($h + k + l = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)) с весьма малой разностью $f_{\text{Ga}} - f_{\text{As}}$. Поскольку структурный фактор $F_{200} = 4(C_{\text{Ga}}f_{\text{Ga}} - C_{\text{As}}f_{\text{As}})$, то можно в первом приближении считать, что согласно [4, 5] прирост интенсивности ΔI в кристалле с нарушенной стехиометрией равен

$$\Delta I/I \cong K(C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}}). \quad (3)$$

Здесь коэффициент K зависит от дифракционных параметров кристалла и длины волны излучения. В предположении, что дефекты структуры (дислокации) не влияют на интенсивности КЗО, Фуджимото определил уровень нестехиометрии $\Delta = C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}}$ в кристаллах GaAs. Оказалось, что характер вариаций параметра Δ коррелировал с W -образным изменением плотности дислокаций по диаметру слитка (рис. 1). По-видимому, избыточные атомы As на уровне $\Delta \sim 5 \cdot 10^{-3}$ оседали на дислокациях, которые являются стоками для точечных дефектов. Конечно, предположение автора о том, что кристалл рассеивает излучение как мозаичный объект, является очень грубым приближением к реальной структурной ситуации, которая имеет место в большинстве полупроводниковых материалов. Более правильным было бы считать, что величина рассеивающей способности образца находится между значениями, рассчитанными в первом (кинематическая теория) и втором (динамическая теория) приближениях задачи Борна о рассеянии излучения. В этой ситуации полная рассеивающая способность R_Σ реального кристалла состоит из брэгговской (R_B) и диффузной ($R_{D\delta}$) составляющих. Такой подход впервые дал возможность рассчитать влияние параметра η в сплаве типа β -латуни на расстояния t' между полосами маятниковых колебаний интенсивности для сверхструктурных линий, а также на добавки к интерференционному коэффициенту поглощения при упорядочении сплава [6, 7]. Если не учитывать слабые поправки в диффузном рассеянии на тепловых колебаниях и статических искажениях, то

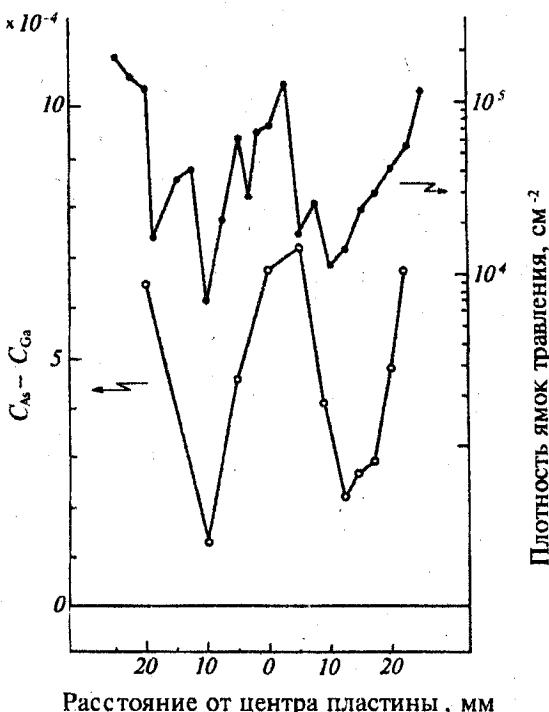


Рис. 1. Профили плотности ямок травления и параметр отклонения от стехиометрии ($C_{As} - C_{Ga}$) относительно образца, полученного методом горизонтального плавления по Бридженму [4, 5].

$t' = 2\pi\gamma/\lambda\eta(f_A - f_B)Nsina$, где N — число ячеек кристалла, λ — длина волн, γ — косинус брэгговского угла, α — угол клина.

Цель настоящей публикации — обсуждение экспериментальных результатов, полученных в реальных бинарных кристаллах с относительно большой (GaP) и малой (GaAs) разностью атомных формфакторов при измерениях интенсивностей КЗО в случаях лауз- и брэгг-дифракции в области аномальной дисперсии рентгеновских лучей как вблизи K -краев поглощения компонент, так и при частотах тормозного излучения, где действительная часть структурного фактора приближается к нулю. Такой подход впервые дал возможность определить одновременно как параметры дефектной структуры (плотность дислокаций, средний размер и концентрацию кулоновских деформационных центров), так и степень нестехиометричности кристаллов. При этом удалось показать удовлетворительную корреляцию величины указанных параметров, полученных в независимых рентгенодифракционных экспериментах в области длин волн, где существенны поправки Хёнля к действительной и мнимой частям атомного формфактора.

1. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОТРАЖАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ БИНАРНОГО КРИСТАЛЛА В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Важнейшим параметром, который, как известно [9], характеризует интенсивность дифракционного максимума в динамической теории рассеяния РЛ, является коэффициент Фурье поляризуемости кристалла χ_h . Последний зависит от структурного фактора F_h или от атомного формфактора f_h :

$$\chi_h = \frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2 V} F_h = \frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2 V} 8 f_h. \quad (4)$$

При выводе соответствующих коэффициентов отражения для рассматриваемого положения кристалла ($u \approx \Delta\Theta$) относительно брэгговского максимума Лауз [9] предположил, что для частот, далеких от K -края поглощения v_K , мнимой частью χ_{ih} функции χ_h можно пренебречь по сравнению с действительной частью χ_{rh} . Жилинская-Рогозинская усовершенствовала указанные формулы для частот, близких к v_K , не пренебрегая мнимой частью χ_h [10]. Таким образом, должны приниматься во внимание резонансные поправки Хёнля к f_h :

$$f_h = f_0 + \Delta f_{rh}' + i \Delta f_{ih}'', \quad (5)$$

где $\Delta f_{rh}'$ и $\Delta f_{ih}''$ — соответственно действительная и мнимая части f_h .

Характер изменения поправок Хёнля f' и f'' вблизи K -края поглощения Ga в кристаллах GaAs показан на рис. 2. Кривые на этом рисунке рассчитаны по теории Хёнля [11] в предположении возможности применения водородоподобных функций для рассеивающего атома (пунктир), а также с использованием релятивистского подхода Дирака—Слэттера [12] в [13]. Видно, что в обоих подходах f' меняется скачком вблизи энергии тормозного спектра, отвечающего K -краю поглощения Ga, а действительная часть поправки к функции атомного формфактора f' практически симметрична по отношению к E_K и расчет этой величины в обоих подходах дает близкие значения.

Область аномальной дисперсии РЛ, располагающаяся между λ_K Ga и λ_K As, при рассмотрении КЗО типа 200 характеризуется другой интересной особенностью, если рассматривать f_{Ga} и f_{As} совместно (рис. 3). Из рисунка следует, что для длины волны $\lambda \sim 0,110$ нм (отмеченной стрелкой) $f_{Ga} + \Delta f_{Ga}' = f_{As} + \Delta f_{As}'$. Для этой точки действительная часть $\chi_h = 0$ и отражательная способность описывается только мнимой частью χ_h [14]:

$$R_h = (|\cos\Theta_2| \cos\Theta_1)^{1/2} (|\chi_h| / \sin 2\Theta) \int (P_h / P_0) dy, \quad (6)$$

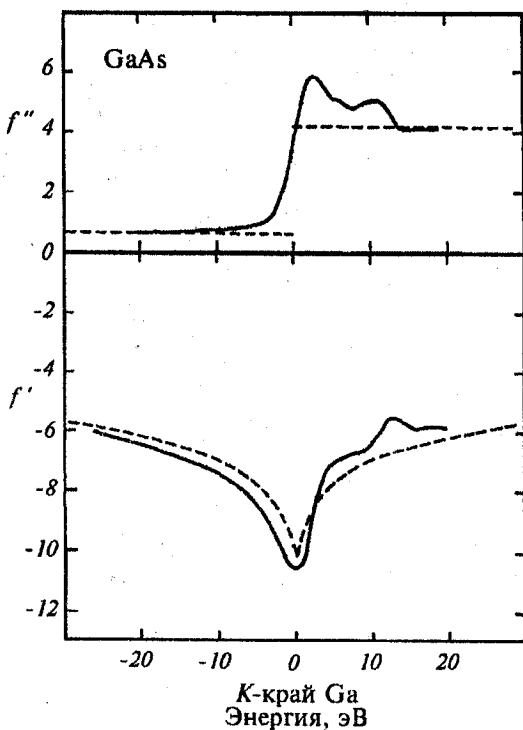


Рис. 2. Расчетные значения дисперсионных поправок для K -края Ga в GaAs: сплошные кривые — расчет по [13]; штриховые кривые — по Хёнлю [11].

где дифференциальное отношение отраженной волны P_h к падающей P_0 при заданной величине отклонения

$$y = -(\sin 2\Theta) / |(\cos \Theta_1) \cos \Theta_2|^{1/2} K_0 |\chi_h| \quad (7)$$

равно в случае брэгговской дифракции

$$P_h/P_0 = K[\Pi - (\Pi^2 - 1)^{1/2}]. \quad (8)$$

Параметр Π в (6)–(8) является сложной функцией таких важных характеристик условия дифракции, как $p = |\chi_{rh}| |\chi_{ih}| / |\chi_h|^2$, $b = 2^{1/2} |\chi_{ih}| / |\chi_h|$, $d = \chi_{i0} / |\chi_h|$, и разности фаз между мнимой и действительной частью поляризуемости χ . Аналогичные формулы были получены в [14] и для случая дифракции Лауз. Все они дают возможность рассчитать в этом интересном случае форму кривых качания, а также маятниковые колебания интенсивности. При $p = 0$ ($\chi_{rh} = 0$) и $p = -1,0$ ($\chi_h = \chi_{ih}$) получается весьма узкая кривая отражения, которую, очевидно, можно наблюдать с помощью син-

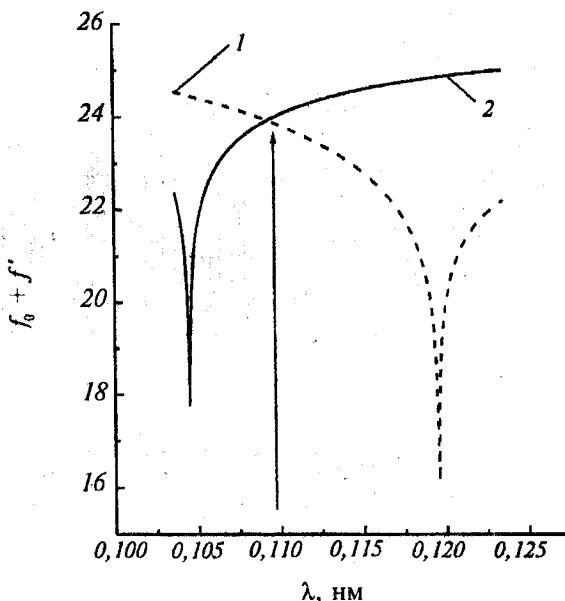


Рис. 3. Энергетическая зависимость действительных частей атомного формфактора для атомов Ga (1) и As (2) (стрелкой обозначена длина волны, где $(f_0 + f')_{\text{Ga}} = (f_0 + f')_{\text{As}}$).

хротронного излучения.

Для описания рассеяния реальными кристаллами, содержащими равномерно распределенные дефекты, в случае $F_{rh} = 0$ необходимо преобразовать приведенные выше формулы (6), (8) в соответствии с теорией Молодкина [15—17]. Полная отражающая способность реального кристалла R_Σ состоит в этом случае из брэгговской (когерентной) R_B и диффузной R_{DS} составляющих. Когерентная составляющая может быть получена из (6) заменами χ_h на $\chi_{h\text{exp}}(-L_h)$, где L_h — статический фактор Дебая—Валлера, а χ_{lo} (поглощение) на ($|\chi_{\text{lo}}| = \mu_{ds}/K$), где μ_{ds} — коэффициент дополнительных потерь энергии за счет диффузного рассеяния на дефектах (экстинкция) в образце толщиной t . Диффузная составляющая согласно [17] после интегрирования по сфере Эвальда ($K = K'$ вблизи узла H равна

$$R_D(\Delta\Theta) = \int_{K' = K} R_{DS}(k) dS_K / K^2 = F_{\text{dyn}}(\Delta\Theta) \mu_{\text{lo}}^\theta(\Delta\Theta) t / \gamma_0. \quad (9)$$

Здесь дифференциальное диффузное рассеяние $R_{DS}(k)$ для $k = K' - K - H$ (отклонение волнового вектора K' диффузно рассеянной волны от узла обратной решетки H) может быть записано следующим образом:

$$R_{DS} = \frac{1}{\gamma_0 S} \left(\frac{PVK^2}{4\pi} \right) F_{dyn} S(q), \quad (10)$$

где $S(q) = \langle |\delta\chi_{Hq}|^2 \rangle$; F_{dyn} — экстинкционный фактор, описывающий модуляцию перерассеяния диффузно рассеянной интенсивности; $S(q)$ — площадь входной щели счетчика; $dS_K = K^2 d\Omega_K$ — элемент поверхности в обратном пространстве.

Формулы отражающей способности для КЗО реального кристалла позволяют одновременно рассчитать не только характеристики дефектной структуры, но и параметр нестехиометричности бинарных кристаллов при фиттировании экспериментальных значений интенсивности.

2. ПОЛУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ И КОМПОЗИЦИОННОЙ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ТОЛЩИННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИОС ДЛЯ КЗО

Одним из перспективных путей экспериментального определения параметра Δ является анализ характера маятниковых колебаний отражающей способности для КЗО:

$$R_i = (C\pi |\chi_{rh}| / 2\sin 2\Theta (1 + K^2)^{1/2} \exp(-\mu t/\gamma)) \left[\int_0^{2\Lambda} I_0(x) dx + I_0(h) - 1 \right]. \quad (11)$$

Здесь $\chi_{rh} = \chi_{rh}^{Ga} - \chi_{rh}^{Al}$ состоит из поляризуемости двух подрешеток GaAs; $K = \chi_{ih}/\chi_{rh}$. Функция Бесселя вычисляется, как всегда, для динамического параметра $A = \pi t/\Lambda$, где Λ — экстинкционная длина для излучения с длиной волны λ . Параметр $h = \mu t \epsilon / \gamma$, где ϵ — величина, характеризующая локальность поглощения блоховских волн в кристалле.

Для наблюдения маятниковых полос необходима такая эффективная величина параметра A , чтобы в кристалле сосуществовали оба типа блоховских волн. Кроме того, поскольку экстинкционная длина Λ при КЗО может намного превышать значения этого параметра для структурного отражения (скажем, 400), необходим подбор таких длин волн тормозного спектра, чтобы расстояния между маятниковыми полосами с учетом влияния поправок Хенля $\Delta f_{rh}'$ не превышали толщины образца. Расчет величин экстинкционной длины Λ_{200} , а также коэффициентов поглощения показал [18], что этим двум условиям удовлетворяют длины волн тормозного спектра, расположенные в длинноволновой области $\lambda_K Ga$.

Графики составляющих отражательной способности (слабопоглащающейся моды, сильно поглащающегося поля и интерференционного члена) как функции параметра $\mu t \epsilon$ показаны для сравнения на рис. 4 для КЗО, отражения 200 и структурного рефлекса 400. Легко видеть существенное увеличение периода маятниковых коле-

баний для КЗО по сравнению со структурным рефлексом. На этих же рисунках можно проследить резкое погасание вклада обоих волновых полей уже при $\mu t \epsilon \sim 0,5$ для длин волн, локализованных вблизи K -края поглощения Ga. Рис. 4 позволяет также установить интересный факт отсутствия эффекта Бормана для 200 КЗО, поскольку вклад слабопоглощающейся моды в GaAs быстро приближается к нулю [19]. В кристаллах GaP, где разница для f_{Ga} и f_p не столь мала, как $f_{Ga} - f_{As}$, эффект аномального прохождения РЛ не пропадает.

Экспериментально [20, 21] удобно наблюдать осцилляции отражательной способности при нормировании величины R_i в (11) на кинематическую ИОС R_K , умноженную на параметр $2A$, т. е. $r_i = R_i / (R_K 2A)$ (рис. 5). Легко видеть (рис. 5, б), что экспериментальные значения r_i (точки), полученные в кристалле GaAs с дислокациями для длины волны $\lambda = 0,1198$ нм, благодаря диффузному рассеянию на дефектах располагаются выше графика 1 для иде-

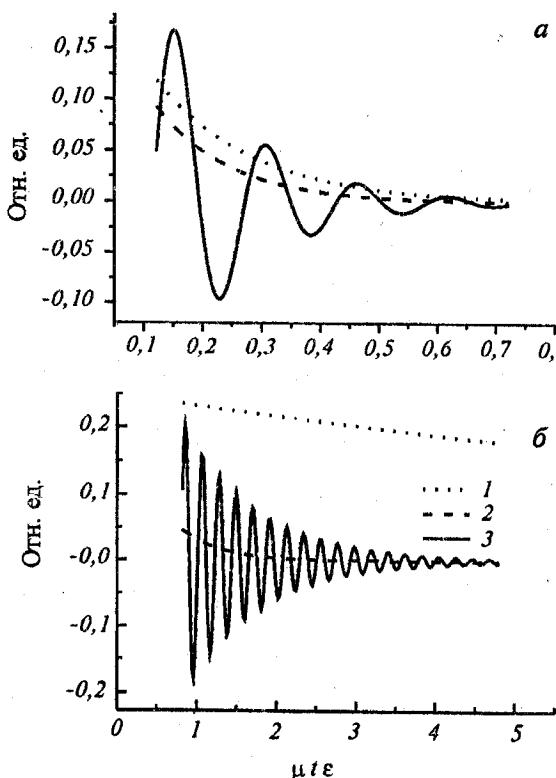


Рис. 4. Зависимость составляющих коэффициента отражения волновых полей для слабопоглощающегося (1), сильно поглощающегося (2) полей и интерференционного члена (3) от параметра $h = \mu t \epsilon$ в кристалле GaAs: а — рефлекс 200; б — рефлекс 400 (1 (· · ·); 2 (— · —); 3 (—)).

ального кристалла. Подгоночная кривая 2, удовлетворительно описывающая экспериментальные результаты, кроме того, смещена вправо по оси абсцисс по отношению к кривой 1 из-за влияния статического фактора Дебая—Валлера ($L = 0,052$).

Последний эффект зависит также и от степени нестехиометричности кристалла, поскольку без учета влияния параметра Δ согласования рассчитанных параметров (сплошная кривая) и экспериментальных значений r_i достичь не удалось. Для рефлекса 400 (рис. 5, а) влияние параметра Δ на маятниковые осцилляции не было установлено. Параметры же динамического рассеяния для этого рефлекса оказались близкими к значениям, полученным в случае квазизапрещенного рефлекса 200.

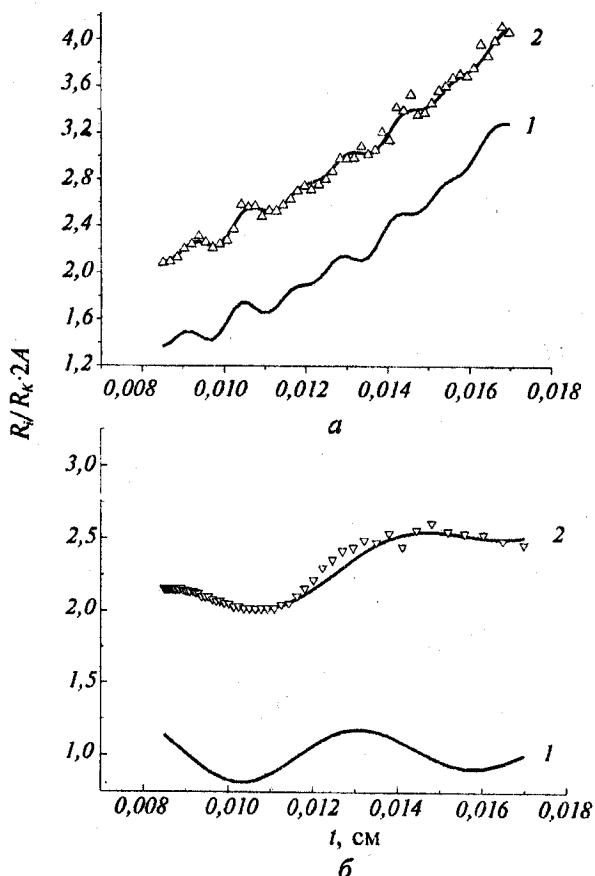


Рис. 5. Толщинные зависимости приведенной интенсивности r_i для рефлексов 400 (а) и 200 (б) в GaAs ($\lambda = 0,1198$ нм): 1 — расчет для идеального кристалла; 2 — расчетная зависимость реального кристалла с параметрами L и μ_{DS} , где точки — эксперимент.

Таким образом, при использовании маятниковых колебаний интенсивности для КЗО 200 впервые удалось определить не только характеристики динамического рассеяния (L и μ_{ds}) реального кристалла, но и величину нестехиометрии.

Толщинные осцилляции интенсивности для сверхструктурных линий КЗО 222 были использованы также для определения величины нестехиометрической в кристаллах GaP, в которых $f_{\text{Ga}} \gg f_{\text{P}}$ [22].

3. АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИОС В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ РЛ

В [23] отмечалось, что максимальную чувствительность КЗО к нестехиометрии в бинарных кристаллах следует ожидать при дифракции тормозного излучения в точке, где действительная часть

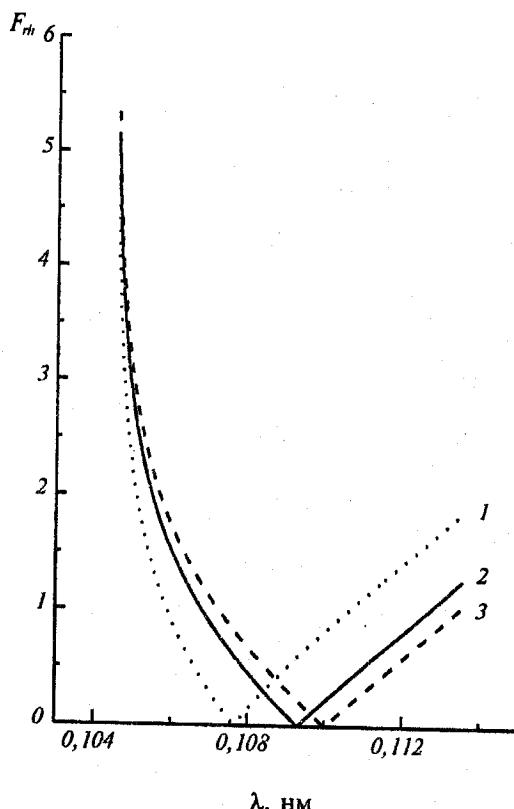


Рис. 6. Зависимость положения точки $F_{rh} = 0$ от степени отклонения состава кристалла от стехиометрического: 1 — $C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0,01$; 2 — $C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0$; 3 — $C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = -0,01$.

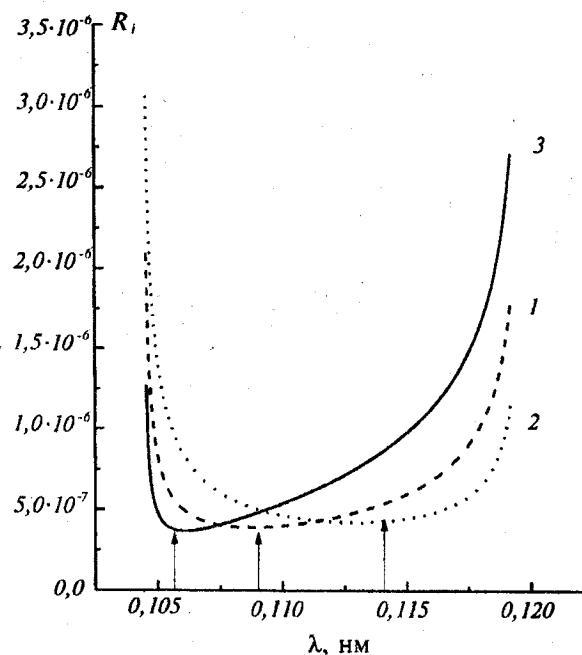


Рис. 7. Энергетические зависимости когерентной компоненты ИОС для КЗО 200 GaAs, рассчитанные для кристаллов: 1 — стехиометрического состава; 2 — с избытком Ga ($C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0,05$); 3 — с избытком As ($C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = -0,05$).

структурного фактора с учетом поправок на аномальную дисперсию, равна нулю (рис. 3). Поэтому изучение энергетической зависимости (от длины волны) ИОС представляет большой интерес для материаловедения бинарных кристаллов. С этой целью в [24] в первую очередь был проанализирован характер вариаций с длиной волны структурного фактора F_m для квазизапрещенных отражений 200 в GaAs (рис. 6). Легко видеть, что при $C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0,01$ кривая 1 для нестехиометрического кристалла смещается влево по сравнению со случаем, когда $C_{\text{Ga}} = C_{\text{As}}$. В случае же $C_{\text{As}} > C_{\text{Ga}}$ (т. е. $C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = -0,01$) график, наоборот, сдвигается в противоположную сторону. Расчет влияния на ИОС для КЗО 200 в GaAs избытков Ga ($C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0,05$) или As ($C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}} = 0,05$) был изучен в [25, 26] (рис. 7). Минимум кривой $R_i = f(\lambda)$, как видно из этого рисунка, меняет свое положение на шкале длин волн. Таким образом, точка, где $R_{i_{\min}}$, также может использоваться для определения параметра Δ .

Возникает вопрос о роли диффузной компоненты R_{iD} в R_i как для структурного (кривая 1 на рис. 8), так и для КЗО (кривая 2) в кристаллах GaAs, содержащих $n_0 = 2,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ кластеров со средним радиусом $R_0 = 1 \text{ мкм}$ [25, 26]. Поведение этих графиков показывает, что вклад диффузной компоненты в ИОС для рефлекса

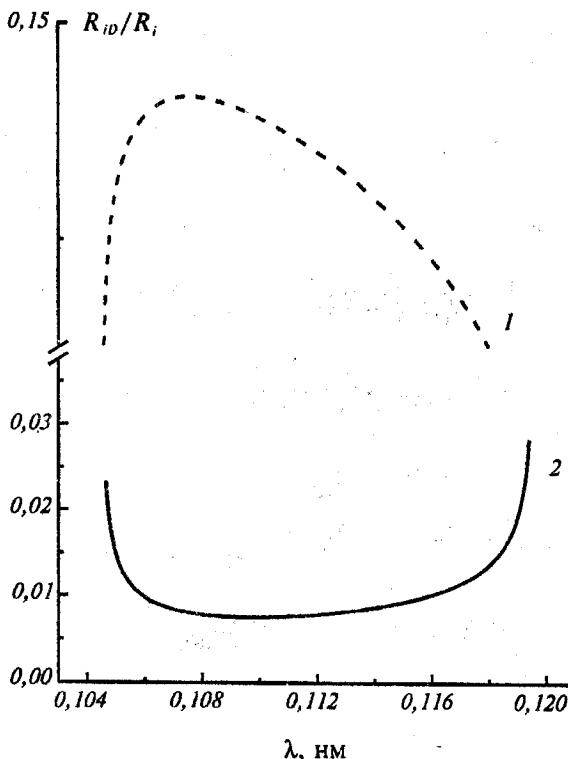


Рис. 8. Энергетические зависимости относительного вклада $R_{D,i}$ в ИОС для рефлексов 400 (1) и 200 (2) в GaAs ($n = 2,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, $R_0 = 1 \text{ мкм}$).

200 значительно меньший, чем для структурного отражения 400 во всем интервале длин волн между $\lambda_K \text{Ga}$ и $\lambda_K \text{As}$. Тем не менее при расчетах ИОС пренебречь влиянием диффузной компоненты для квазизапрещенного отражения нельзя.

Примеры измеренных и рассчитанных энергетических зависимостей полной интегральной интенсивности R_i (точки) для брэгговского отражения 200 для 4-х различных образцов показаны на рис. 9. Кривая 1 на рис. 9, а соответствует расчету R_i для идеального стехиометрического кристалла. Графики 2—4 получены при подгонке расчетных значений ИОС по формулам (6)—(9) к экспериментальным величинам.

Значения статического фактора Дебая—Валлера L , параметров дефектной структуры R_0 , n_0 , полученные в процессе фиттингования для структурного и квази-запрещенного отражений, приведены в табл. 1. В правой колонке таблицы приведены значения параметра нестехиометричности Δ , величина и знак которого различны в образцах 2—4. Порядок параметров дефектной структуры в образцах 3

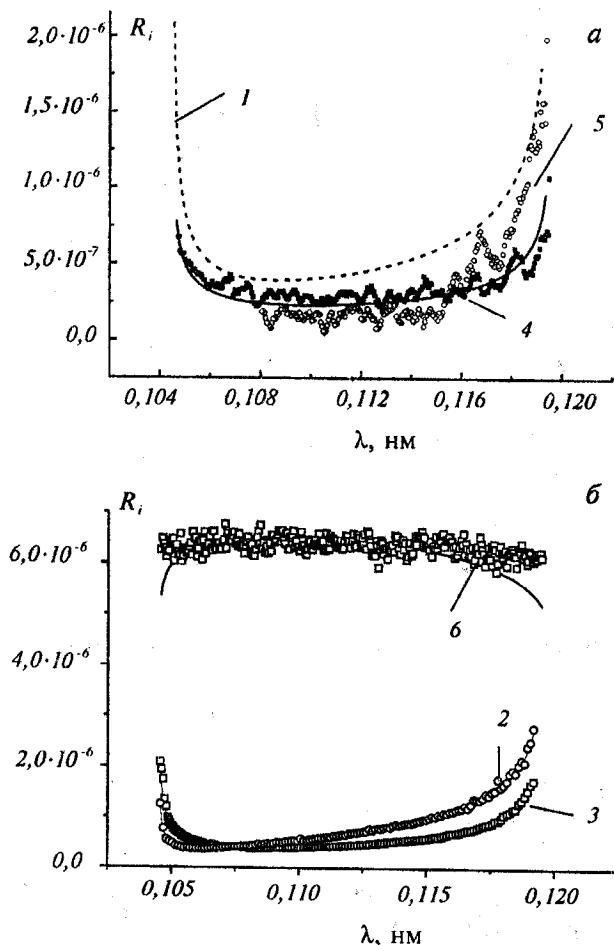


Рис. 9. Энергетические зависимости $R_i = f(\lambda)$ для кристаллов GaAs: 1 — расчетная для идеального стехиометрического кристалла; 2—4 — экспериментальные зависимости; 5 — образец с механически поврежденной поверхностью (1—5 — рефлекс 200, 6 — рефлекс 400).

и 4, имеющих разный знак отклонения от стехиометрии, совпадает.

4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ СТРУКТУРНОГО И КОМПОЗИЦИОННОГО АНАЛИЗА СОСТАВА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕЗАВИСИМЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Дефектная структура и композиционный состав кристалла GaAs в отличие от работ [25, 26] изучались при лауэ-дифракции тормоз-

ного спектра РЛ в независимых опытах (наблюдение маятниковых колебаний интенсивности и анализ энергетических зависимостей ИОС) для доказательства возможности получения достоверных величин структурных (табл. 2) и композиционных (табл. 3) параметров [21]. В этих экспериментах использовались 200 и 600 квазизапрещенные, а также 400 структурный рефлексы. Видно, что значения статического фактора Дебая—Валлера для 200- и 400-отражений как в образце 1 (плотность дислокаций $N_d = 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$), так и в образце 2 ($N_d = 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$) близки между собой. Отклонения от стехиометрии $\Delta = C_{\text{As}} - C_{\text{Ga}}$ в первом образце близки как при использовании тормозного, так и характеристического CuK_{α} -излучения. Разумные значения параметра Δ были получены и при использовании сверхструктурного отражения 600.

Таким образом, при наблюдении лауз-дифракции для КЗО в независимых экспериментах как с варьированием толщины образца методом наклона, так и длины волны тормозного излучения при $t = \text{const}$ были получены весьма близкие значения искомых параметров. Уровень параметра Δ в двух образцах коррелирует с плотностью дислокаций. Во втором из них, характеризующимся более высоким значением параметра L , уровень нестехиометрии Δ больше, чем в кристалле 1.

5. КОНТРОЛЬ НАЛИЧИЯ МАКРОВЫДЕЛЕНИЙ ФАЗ В БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ АНАЛИЗЕ СКАЧКОВ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ВБЛИЗИ К-КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Область аномальной дисперсии РЛ оказалась весьма перспективной также для качественного и количественного анализа структурной однородности бинарных кристаллов (наличия макровыделений фаз компонент).

Анализ особенностей динамического рассеяния РЛ при лауз-дифракции для структурных отражений в тонких бинарных кристаллах показал, что величина скачка интенсивности $S = i_2/i_1$, где i_2 и i_1 — соответственно интенсивности, измеренные в длинноволновой (λ_2) и коротковолновой (λ_1) областях вблизи K -края A и B компонент, не зависит от структурного совершенства образца [27]. Это обстоятельство позволило при рассмотрении толщинных зависимостей скачков интенсивностей вблизи K -краев поглощения Te и Cd (рис. 10) установить присутствие фаз Cd и Te в кристаллах CdTe , содержащих избыток Cd (графики 3 и 4), а также Te (графики 5 и 6) [28].

Избыток атомов Cd (прямая 3) приводит к резкому увеличению наклона функции $\ln S = f(t)$, измеренной в области длин волн вблизи $\lambda_K \text{ Cd}$, по сравнению со стехиометрическим состоянием (прямая 1). Одновременно уменьшается влияние наклона исходной прямой

ТАБЛИЦА 1. Характеристики дефектов и параметры нестехиометрии для различных образцов GaAs.

№ образца	Рефлекс 400			Рефлекс 200				$\Delta = C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}}$
	L	R_0 , мкм	$n_0 \cdot 10^{-8}$, см $^{-3}$	L	R_0 , мкм	$n_0 \cdot 10^{-9}$, см $^{-3}$	$\Delta = C_{\text{Ga}} - C_{\text{As}}$	
3	0,029(3)	0,20(2)	3000(30)	0,005(1)	0,31(5)	2800(80)	-0,0003	
2	0,22(5)	0,57(5)	200(10)	0,075(5)	0,7(1)	29(3)	-0,0037	
4	0,14(3)	1,0(1)	5(1)	0,035(3)	4,0(3)	6(1)	+0,0012	

2, отвечающей стехиометрическому составу (скачок поглощения атомами Te), что приводит к графику 4. Эффективная концентрация компонент в образце с выделениями кадмия оказалась раной $C_N^{\text{Cd}} = 0,67$ и $C_N^{\text{Te}} = 0,61$, что очень близко к значениям концентрации, определенной с помощью рентгеноспектрального микроанализа.

Необходимо при этом отметить, что использование обеих величин скачков интенсивностей, измеренных в кристалле с нарушением состава S_N^{Cd} , S_N^{Te} , а также в стехиометрическом образце S_0^{Cd} , S_0^{Te} (рис. 10) обеспечивает уникальную возможность определения концентраций компонент C_N^{Cd} , а также $C_N^{\text{Te}} = 1 - C_N^{\text{Cd}}$ без знания величины плотности кристалла ρ_{CdTe} . Для этой цели в [28] было получено следующее соотношение:

$$\frac{\ln S_N^{\text{Cd}} / \ln S_0^{\text{Cd}}}{\ln S_N^{\text{Te}} / \ln S_0^{\text{Te}}} = \frac{C_N^{\text{Cd}} / C_0^{\text{Cd}}}{C_N^{\text{Te}} / C_0^{\text{Te}}} . \quad (12)$$

ТАБЛИЦА 2. Значения параметров структурного совершенства кристаллов GaAs, полученные различными методами.

Метод	Рефлекс	Образец 1		Образец 2	
		L	μ_{DS} , см $^{-1}$	L	μ_{DS} , см $^{-1}$
Толщинные осцилляции интенсивности	400	$0,005 \pm$ $\pm 0,0003$	20 ± 3	$0,0052 \pm$ $\pm 0,0004$	27 ± 4
	200	$0,052 \pm$ $\pm 0,004$	31 ± 3	$0,067 \pm$ $\pm 0,004$	21 ± 5
Анализ энергетических зависимостей ИОС	200	$0,067 \pm$ $\pm 0,003$	18 ± 3	$0,085 \pm$ $\pm 0,0005$	10 ± 2
	600	$0,07 \pm$ $\pm 0,005$	—	$0,088 \pm$ $\pm 0,003$	—
	400	$0,006 \pm$ $\pm 0,0007$	—	$0,0082 \pm$ $\pm 0,0005$	—

ТАБЛИЦА 3. Параметр $\Delta = C_{\text{As}} - C_{\text{Ga}}$ отклонения структуры образцов GaAs от стехиометрического состава, полученный различными методами.

Кристалл	Метод осцилляций ИОС		Анализ энергетических зависимостей ИОС		Кинематическое приближение, CuK $_{\alpha_1}$	
	$C_{\text{As}} - C_{\text{Ga}}$		$C_{\text{As}} - C_{\text{Ga}}$		$C_{\text{As}} - C_{\text{Ga}}$	
	Рефлекс 200	Рефлекс 600	Рефлекс 200	Рефлекс 200	Рефлекс 600	Рефлекс 600
1	$0,0003 \pm 0,00005$	$0,0004 \pm 0,00006$	$0,00032 \pm 0,00005$	$0,0007 \pm 0,00004$	$0,00037 \pm 0,00005$	
2	$0,002 \pm 0,000039$	$0,007 \pm 0,00006$	$0,007 \pm 0,000059$	—	—	

В [29] впервые была измерена толщинная зависимость $\ln S = f(t)$ для квазизапрещенного 200 и структурного 400 отражений в бездислокационном кристалле InSb. Было показано, что смещение графика $\ln S_{200} = f(t)$ по оси ординат относительно прямой $\ln S_{400} = f(t)$ связано с отклонением состава кристалла от стехиометрического на уровне $\Delta = C_{\text{In}} - C_{\text{Sb}} = 0,0027$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги выполненных исследований, отметим, что, изме-

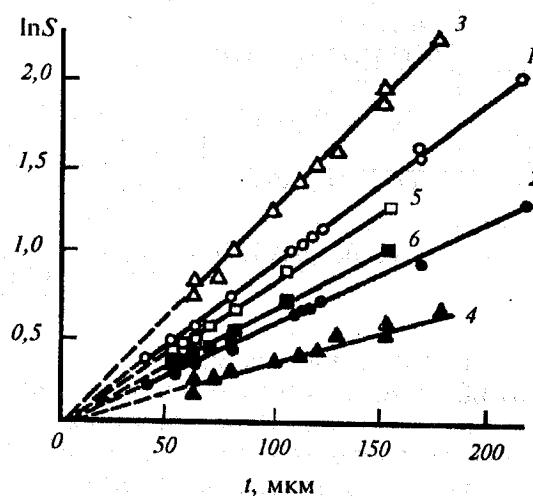


Рис. 10. Зависимости $\ln S = f(t)$ для кристаллов CdTe, измеренные вблизи К-краев Cd (1, 3, 5) и Te (2, 4, 6): 1, 2 — стехиометрического состава; 3, 4 — с выделениями фазы Cd; 5, 6 — с выделениями фазы Te.

рения толщинных, энергетических зависимостей ИОС в области аномальной дисперсии РЛ, а также анализ скачков интенсивностей вблизи K -краев поглощения компонент для квазизапрещенных отражений позволяют судить о составе бинарных кристаллов не только на качественном, но и на количественном уровнях. В предположении, что в реальном кристалле имеют место процессы многократного рассеяния РЛ (второе приближение Борна), удается, кроме того, определить и параметры дефектной структуры. Поэтому такое приближение, основанное на динамическом рассеянии РЛ реальным кристаллом, имеет преимущество над представлением о кристалле как мозаичном объекте.

Все результаты обсуждавшихся в настоящем обзоре работ были получены на тормозном излучении серийных рентгеновских трубок, интенсивность излучения которых не позволила подойти более близко к K -краям поглощения, а также провести надежные измерения в окрестности точки, где рассеяние определяется только мнимой частью коэффициента Фурье поляризуемости. Это позволило бы измерить в реальных кристаллах более слабые отклонения от стехиометрии, а также установить связь этого явления с дефектной структурой.

Использование синхротронного излучения может обеспечить получение новой научной информации. С этим источником излучения, по-видимому, можно было бы экспериментально изучить и влияние процессов упорядочения в сплавах на динамические маятниковые колебания интенсивности, предсказанные несколько десятилетий назад.

Ряд результатов, полученных с помощью стандартных источников излучения, могут быть использованы в экспериментах на синхротроне. К ним, например, относится показанная в [30] возможность безэталонного измерения параметров динамического рассеяния РЛ реальных кристаллов на однокристальном спектрометре.

В заключение авторы выражают благодарность С. И. Олиховскому, Т. Г. Крыштаб, Е. Н. Кисловскому, И. В. Прокопенко, Д. О. Григорьеву за обсуждение ряда результатов и активное участие в выполнении отдельных измерений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Бюрен, *Дефекты в кристаллах* (Москва: Изд-во иностр. лит: 1962).
2. G. E. Ice, C. J. Sparks, A. Habenschuss, and L. B. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 6: 863 (1992).
3. L. Reinhard, J. L. Robertson, S. C. Moss et al., *Phys. Rev. B*, **45**, No. 6: 2662 (1992).
4. I. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, No. 5: L287 (1984).

5. I. Fujimoto, *Mater. Sci. Eng. B*, **14**: 426 (1992).
6. В. Б. Молодкин, *Динамическая теория рассеяния излучений в несовершенных кристаллах* (Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук) (Киев: Ин-т металлофизики АН УССР: 1969).
7. G. I. Gudzenko, V. B. Molodkin, and V. N. Novitski, *Phys. Status Solidi A*, **77**, No. 1: 115 (1983).
8. В. П. Кладько, *Вплив точкових дефектів і їх асоціації на розсіювання рентгенівських променів реальними кристалами напівпровідників* (Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Киев: 2000).
9. M. V. Laue, *Röntgenstrahlinterferenzen* (Leipzig: Akad. Verl: 1948).
10. E. Zelinska-Rogozinska, *Acta Phys. Pol.*, **27**, No. 4: 587 (1965).
11. H. Hönl, *Ann. Phys.*, **18**, No. 6: 625 (1933).
12. L. G. Parratt and C. F. Hempstead, *Phys. Rev.*, **94**, No. 6: 1593 (1954).
13. T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura, and M. Okunuki, *Acta Crystallogr. A*, **33**, No. 1: 54 (1977).
14. T. Fukamachi and T. Kawamura, *Acta Crystallogr. A*, **49**, 2: 384 (1993).
15. В. Б. Молодкин, *Металлофизика*, **2**, № 1: 3 (1980).
16. В. Б. Молодкин, *Металлофизика*, **3**, № 4: 27 (1981).
17. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, No. 10: 82 (2001).
18. В. П. Кладько, Л. И. Даценко, И. И. Ткач и др., *Металлофiz. новейшие технол.*, **21**, № 3: 3 (1999).
19. L. I. Datsenko, V. P. Klad'ko, V. M. Melnik, and V. F. Machulin, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **19**: 1077 (2001).
20. L. I. Datsenko, V. P. Klad'ko, V. F. Machulin et al., *Theory and Computation for Synchrotron Radiation Spectroscopy* (Eds. M. Benefatto, C. R. Natoly, and E. Pace) (American Institute of Physics), **514**: 153 (1999).
21. В. П. Кладько, Л. И. Даценко, В. Ф. Мачулін, В. М. Мельник, *УФЖ*, **44**, № 9: 1148 (1999).
22. Л. И. Даценко, В. П. Кладько, В. Ф. Мачулін, В. М. Мельник, *Поверхность*, № 10: 3 (2000).
23. F. Mücklich and H. Oettel, *Phys. Status Solidi A*, **129**, No. 2: 323 (1992).
24. Л. И. Даценко, В. П. Кладько, *Кристаллография*, **45**, № 5: 775 (2000).
25. В. П. Кладько, Л. И. Даценко, С. Й. Оліховський та інш., *Наук. вісник ЧДУ. Фізика. Електроніка*, вип. 63: 28 (1999).
26. В. П. Кладько, С. И. Олиховский, Л. И. Даценко, *Металлофiz. новейшие технол.*, **22**, № 6: 22 (2000).
27. Л. И. Даценко, В. П. Кладько, Е. Н. Кисловский, В. И. Хрупа, *Кристаллография*, **26**, № 6: 1066 (1984).
28. В. П. Кладько, А. Н. Гуреев, Л. И. Даценко и др., *Кристаллография*, **32**, № 5: 1202 (1987).
29. L. I. Datsenko, V. P. Klad'ko, and T. G. Kryshتاب, *Defects in Crystal: Proc. of the 8th Inter. School on Defects in Crystals* (Ed. E. Mizera) (Singapore: World Scientific: 1988).
30. D. Grigoriev, S. Manninen, L. Datsenko et al., *Металлофiz. новейшие технол.*, **22**, No. 5: 32 (2000).