

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

МАКСИМЕНКО ЗОЯ ВАСИЛІВНА

УДК 539.26; 548.73; 548.4; 539.26

ДИСЕРТАЦІЯ
РЕЗОНАНСНА РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ ПОБЛИЗУ
К-КРАЇВ ПОГЛИНАННЯ КОМПОНЕНТ ПРИ ДОСЛІДЖЕННЯХ
БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР

01.04.07 – фізика твердого тіла
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ З.В. Максименко

Науковий керівник: **Кладько Василь Петрович**, член-кореспондент НАН
України, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Максименко З.В. Резонансна рентгенівська дифрактометрія поблизу К-країв поглинання компонент при дослідженнях багатошарових структур. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2019 р.

В дисертації наведені результати досліджень особливостей дифракції Х-променів для інтервалу довжин хвиль в області К-країв поглинання компонент бінарних сполук, що містять дефекти і порушення стехіометрії при використанні квазізаборонених рефлексів.

Встановлено, що в бінарних кристалах з близькими номерами атомів підгра-ток для довжин хвиль поблизу К-країв поглинання компонент для КЗР мають місце динамічні ефекти розсіяння Х-променів. Одночасне використання структурних і квазізаборонених рефлексів дає змогу коректно визначити як характеристики дефектів, так і параметр нестехіометрії.

Встановлено, що в геометрії Брегг-дифракції існує мінімум в енергетичній залежності ІВЗ, котрий викликаний наближенням до нуля дійсної частини коефіцієнта розкладу Фур'є поляризованості кристалу. Характер зміни положення мінімумів інтенсивності в області довжин хвиль поблизу К-країв поглинання компонент визначається відхиленням від стехіометрії, яке впливає на величину структурного фактора. На основі співставлення експериментальних і теоретичних залежностей ІВЗ для КЗР та їх мінімумів може бути визначена степінь нестехіометричності, а також характеристики мікродефектів в бінарних кристалах.

Встановлено, що параметр нестехіометрії епітаксійних структур в значній мірі залежить від їх структурної досконалості (наявності кулонівських центрів, збагачених кремнієм). Тому рівень легування шарів атомами кремнію не завжди може корелювати з концентрацією носіїв струму, яка залежить від числа атомів кремнію, що заміщують атоми власних компонент кристала.

Розвинуто основи неруйнуючого X-променевого дифракційного методу контролю нестехіометрії бінарних кристалів на рівні $\sim 10^{-5}$, а також характеристик мікрodefektів (розмір, концентрація), який базується на вимірюваннях енергетичних залежностей ІВЗ для КЗР і структурних рефлексів в області К-країв поглинання.

Методами рентгенівської дифракції визначено деформаційний стан короткоперіодних надграток $Al_xGa_{1-x}N/GaN$, а також період і товщини його шарів, склад твердого розчину. Виявлено, що структури, вирощені з низьким співвідношенням потоків компонент III/V, мають більшу ступінь атомного дальнього упорядкування.

Встановлено, що рівень деформацій в періоді НГ залежить від співвідношення товщин яма-бар'єр. Показано, що швидкості росту окремих шарів в значній мірі залежать від деформаційного стану системи – при збільшенні напружень збільшується швидкість росту бар'єрного шару.

Ключові слова: X-променева дифракція, К-краї поглинання, аномальна дисперсія, стехіометрія, квазізаборонені рефлекси.

ANNOTATION

Maksimenko Z.V. Resonant X-ray diffractometry near K-edges of absorption of components in studies of multilayer systems. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

The Ph. D thesis for a scientific degree of the candidate of science (Doctor of Philosophy) on physics and mathematics, field 01.04.07 «Solid state physics». – V. Laskarev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kiev, 2019.

The dissertation presents the results of research of singularities of X-ray diffraction for the interval of wavelengths in the region of the K-edges of absorption of components of binary compounds containing structural defects and stoichiometric disturbances using quasi-forbidden reflexes (QFR).

In particular, it was found that in the binary crystals with close numbers of atoms of sublattice for the wavelengths near the K-edges of absorption of components for the

QFR there are dynamic effects of scattering of X-rays. Simultaneous use of structural and quasi-forbidden reflexes makes it possible to correctly determine both the characteristics of defects and the parameters of non-stoichiometry.

For the wavelengths of the waves located between the two K-edges of the absorption component, where the actual part of the structural factor for the quasi-forbidden (QF) of binary crystals is equal to zero, it is established that the integral reflectivity ability (IRA) is determined only by the magnitude of its imaginary part.

It is established that in the Bragg-diffraction geometry there exists a minimum in the energy dependence of the electromagnetic spectrum, which is caused by the closure of the real part of the coefficient of the Fourier decomposition of the polarization of the crystal. The nature of the change in the position of the minimum intensity of intensity in the wavelength region near the K-edges of the absorption of components is determined by the deviation from the stoichiometry, which affects the magnitude of the structural factor. On the basis of comparison of the experimental and theoretical dependences of IRA for quasi-forbidden reflexes (QFR) and their minima, the degree of non-stoichiometry, as well as the characteristics of microdefects in binary crystals, can be determined.

It is shown that in real crystals and film structures with strong absorption, the contribution of the diffusive component to the total reflectivity when using QFR is quite substantial and should be taken into account for the correct determination of the defect parameter.

The basis of the non-destructive X-ray diffraction method of control of non-stoichiometry of binary crystals at the level of $\sim 10^{-5}$, as well as the characteristics of microdefects (size, concentration), was developed. The basis of this method is the measurement of the energy dependences of the IRA for the QFR and the structural reflexes in the minimization of IRA.

X-ray diffraction methods have determined the deformation state of short-period $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{GaN}$ superlattices (SL), as well as the period and thickness of its layers and the composition of the solid solution. Structures grown with a low ratio of III / V

component flows have been found to have a greater degree of atomic long-range forging.

It is established that the level of deformation in the SL period depends on the ratio of the pit-barrier thicknesses. It is shown that the growth rates of individual layers depend to a large extent on the deformation state of the system - as the stress increases, the growth rate of the barrier layer increases.

Key words: X-ray diffraction, K-absorption regions, anomalous dispersion, stoichiometry, quasi-defended reflexes.

АННОТАЦИЯ

Максименко З.В. Резонансная рентгеновская дифрактометрия вблизи К-краев поглощения компонент в исследовании многослойных систем. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». – Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, 2019.

В диссертации изложены результаты исследования особенностей дифракции X-лучей для интервала длин волн в области К-краев поглощения компонент бинарных соединений, содержащих дефекты структуры и нарушения стехиометрии при использовании квазизапрещенных рефлексов.

В частности, было установлено, что в бинарных кристаллах с близкими номерами атомов подрешеток для длин волн вблизи К-краев поглощения компонент для КЗО имеют место динамические эффекты рассеяния X-лучей. Одновременное использование структурных и квазизапрещенных рефлексов дает возможность корректно определить как характеристики дефектов, так и параметр нестехиометрии.

Установлено, что в геометрии Брэгг-дифракции существует минимум в энергетической зависимости ИОС, который вызван приближением к нулю действительной части коэффициента разложения Фурье-поляризуемости

кристалла. Характер изменения положения минимумов интенсивности в области длин волн вблизи К-краев поглощения компонент определяется отклонением от стехиометрии, которое влияет на величину структурного фактора. На основе сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей ИОС для КЗО и их минимумов может быть определена степень нестехиометричности, а также характеристики микродефектов в бинарных кристаллах.

Установлено, что параметр нестехиометрии эпитаксиальных структур в значительной степени зависит от их структурного совершенства (кулоновские центры, обогащенные кремнием). Поэтому уровень легирования слоев атомами кремния не всегда может коррелировать с концентрацией носителей тока, которая зависит от числа атомов кремния, замещающего атомы собственных компонент кристалла.

Развиты основы неразрушающего дифракционного метода контроля нестехиометрии бинарных кристаллов на уровне $\sim 10^{-5}$, а также характеристик микродефектов (размер, концентрация). Основой этого метода является измерение энергетических зависимостей ИОС для КЗО и структурных рефлексов в области К-краев поглощения.

Методами рентгеновской дифракции определены деформационные состояния короткопериодных сверхрешеток $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, а также период и толщины его слоев, состав твердого раствора. Выявлено, что структуры, выращенные с низким соотношением потоков компонент III / V, имеют большую степень атомного дальнего упорядочения.

Установлено, что уровень деформаций в периоде НГ зависит от соотношения толщин яма-барьер. Показано, что скорости роста отдельных слоев в значительной степени зависят от деформационного состояния системы - при увеличении напряжения увеличивается скорость роста барьерного слоя.

Ключевые слова: X-лучевая дифракция, К-края поглощения, аномальная дисперсия, стехиометрия, квазизапрещенные рефлексy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Structural and composition irregularities in GaAs:Si/GaAs films grown by liquid-phase epitaxy / V.P. Kladko, L.I. Datsenko, Z.V. Maksimenko, O.S. Lytvyn, I.V. Prokopenko, Z. Zytkevich *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2000. V.3, N.3. P.343-348.
2. Calculation of two-dimensional maps of diffuse scattering by a real crystal with microdefects and comparison of results obtained from three-crystal diffractometry / V.P. Kladko, L.I. Datsenko, J. Bak-Misiuk, S.I. Olikhovskii, V.F. Machulin, I.V. Prokopenko, V.B. Molodkin, Z.V. Maksimenko. *Journal of Physics D: Appl. Phys.* 2001. V.34. P.A87-A92.
3. Microdefects and nonstoichiometry level in GaAs:Si/GaAs films grown by liquid-phase epitaxy method. V.P. Kladko, L.I. Datsenko, Z. Zytkevich, J. Bak-Misiuk, Z.V. Maksimenko. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. V.328, P.218-221.
4. Complex diffractometrical investigation of structural and compositional irregularities in GaAs:Si/GaAs films heavily doped with silicon L.I. Datsenko, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, J. Domogala, V.F. Machulin, I.V. Prokopenko, V.B. Molodkin, Z.V. Maksimenko. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2001. V.4, No 3. P.146-151
5. Структурні властивості імплантованих шарів арсеніду галію в полях пружних деформацій / Кладько В.П., Даценко Л.І., Максименко З.В., Кладько І.В. *Український Фізичний Журнал*. 2001. Т.46, №7. С.749-751.
6. Изучение структуры тонких пленок арсенида галлия с помощью трехкристальной рентгеновской дифрактометрии / Кладько В.П., Домагала Я., Даценко Л.И., Молодкин В.Б., Олиховский С.И., Маннинен С., Максименко З.В. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2001. Т.23, №2. С.241-254.
7. Deformation state of short-period AlGaIn/GaN superlattices at different well-barrier thickness ratios / V.P. Kladko, N.V. Safriuk, H.V. Stanchu, A.V. Kuchuk, V.P. Melnyk, A.S. Oberemok, S.B. Kriviy, Z.V. Maksymenko, A.E. Belyaev, B.S. Yavich. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2014. V.17, No 4. P.317-324.

8. Modification of elastic deformations and analysis of structural and optical changes in Ar⁺-implanted AlN/GaN superlattices / O. Liubchenko, T. Sabov, V. Kladko, V. Melnik, V. Yukhymchuk, B. Romanyuk, O. Kolomys, O. Hreshchuk, O. Dubikovskiy, Z. Maksimenko, O. Gudymenko, and A. Belyaev. *Applied Nanoscience*. 2019. P. 1- 9.
9. Вплив деформаційних полів на швидкість розпилення іонним пучком надграток AlN/GaN / Т.М. Сабов, О.В. Дубіковський, О.В. Косуля, О.І. Любченко, В.П. Мельник, З.В. Максименко. І міжнародна науково-практична конференція “Елементи, прилади та системи електронної техніки” (ЕПСЕТ-18). Збірник тез. Запоріжжя, Україна. 14-16 листопада 2018. с.62.
10. Про кореляцію структурних дефектів (стехіометрії) та електрофізичних параметрів епітаксійних плівок GaAs:Si/GaAs / Кладько В.П., Даценко Л.І., Мачулін В.Ф., Прокопенко І.В., Максименко З.В. 1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-1 (Україна, Одеса, 10-14 вересня 2002р). Одеса: Астропринт.2002. Тези доповідей. Т.2. С.240-241.
11. Analysis of nanosized multilayer structures by X-ray diffraction and SNMS / O. Oberemok, O. Gudymenko, Z. Maksimenko. 2nd International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014). 2014. Lviv, Ukraine. P.244.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	10
ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ І. КВАЗІЗАБОРОНЕНА РЕФЛЕКСОМЕТРІЯ ПОБЛИЗУ	
К-КРАЇВ ПОГЛИНАННЯ (Огляд літератури).....	17
Вступ.....	17
1.1. Флуоресцентне випромінювання.....	18
1.2. Когерентне розсіяння рентгенівських променів атомом. Атомний фактор розсіяння.....	20
1.3. Аномальне розсіяння та його використання.....	24
1.4. Дифракція Брега в області аномальної дисперсії рентгенівських променів в кристалах GaAs в досконалій структурі.....	30
1.4.1. Енергодисперсійні дослідження поведінки інтегральної відбивної здатності в області аномальної дисперсії рентгенівських хвиль в досконалих кристалах GaAs.....	32
1.5. Дифракція рентгенівських променів для квазізаборонених рефлексів в багатошарових структурах.....	35
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ І.....	39
РОЗДІЛ ІІ. ЗАСТОСУВАННЯ ОДНОКРИСТАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА	
ДЛЯ ВИМІРЮВАНЬ ІВЗ НА НЕПЕРЕРВНОМУ СПЕКТРІ	
РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ.....	40
Вступ.....	40
2.1. Вимірювання К-краю поглинання рентгенівського випромінювання за допомогою суцільного (неперервного) спектра.....	41
2.2. Вимірювання ІВЗ на неперервному спектрі рентгенівських променів.....	42
2.3. Методи розрахунків та експериментального виміру атомних форм-факторів та дисперсійних поправок.....	46
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ ІІ.....	55
РОЗДІЛ ІІІ. ОСОБЛИВОСТІ БРЕГГ-ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ	
ПРОМЕНІВ В ОБЛАСТІ К-КРАЇВ ПОГЛИНАННЯ КОМПОНЕНТ	
АРСЕНІДУ ГАЛІЮ.....	56
Вступ.....	56
3.1. Дифракція рентгенівських променів в GaAs при рівності нулю дійсної	

частини структурного фактора	57
3.2. Вплив дефектів структури і нестехіометрії в GaAs на характер дифракції рентгенівських променів в області довжин хвиль, близьких до К-країв поглинання атомів підґраток	62
3.3. Мікродефекти та стехіометрія в плівках GaAs:Si/GaAs, вирощених методом рідинно-фазної епітаксії	67
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III.....	78
РОЗДІЛ IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ В КРИСТАЛАХ І ЕПІТАКСІЙНИХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ АНАЛІЗУ ДИФУЗНОГО РОЗСІЯННЯ	79
Вступ	79
4.1. Основні принципи вимірювання за допомогою трикристальної спектроскопії (ТКС).....	80
4.2. Особливості просторового розподілу дифузного розсіювання рентгенівських променів в структурно-неоднорідних кристалах.....	84
4.3. Дослідження параметрів мікродефектів з аналізу розподілу інтенсивності дифузного розсіювання в структурах GaAs:Si/GaAs.....	87
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV.....	95
РОЗДІЛ V. ВПЛИВ НЕІДЕАЛЬНОСТІ ГРАТКИ АЗВ5 НА ЗМІНУ РОЗПОДІЛУ ВБУДОВАНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ	96
Вступ.....	96
5.1. Визначення деформації в AlGaN / GaN надґратках (НГ) при різних співвідношеннях товщин шарів в періоді.....	97
5.2. Дослідження деформаційного стану в структурах Al _x Ga _{1-x} N/GaN.....	100
5.3. Дальній порядок у структурах Al _x Ga _{1-x} N/GaN, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії.....	110
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V.....	115
ВИСНОВКИ.....	116
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	118

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АРХП	аномальне розсіяння X-променів
ДР	дифузне розсіювання
ІВЗ	інтегральна відбивна здатність
І	інтегральна інтенсивність
КЗР	квазізаборонені рефлекси
НГ	надгратки
ОГ	обернена ґратка
ОКС	однокристальний спектрометр
РП	рентгенівський промінь
РСП	рентгенівський спектр поглинання
ТД	точкові дефекти
ТДР	термодифузне розсіяння
ТКС	трикристальний спектрометр
EDAFS	метод тонкої структури поглинання
DAFS	метод дифракційно-аномально-тонкої структури
μ_{ds}	коефіцієнт екстинкції
L	фактор Дебая-Валлера

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з найбільш інформативних напрямків дослідження дефектів кристалічної ґратки є методи X-променевої дифракції. Оскільки більшість макроскопічних властивостей кристалів визначається статистичними характеристиками їх структури, то важливого значення набувають дифрактометричні дослідження інтегральних характеристик дефектної структури. Разом з тим, як відомо, точкові дефекти досить слабо впливають на дифракційну картину розсіяння X-променів (ХП), і лише при об'єднанні їх в асоціації, чутливість зростає пропорційно до розмірів дефектів. Теоретичні дослідження показали перспективність використання для цієї мети так званих квазі-заборонених рефлексів (КЗР). Це дало можливість аналізувати точкові дефекти на атомному рівні, за рахунок зміни фазових співвідношень в структурному факторі. Для рефлексів цього типу, досліджені основні закономірності як кінематичного, так і динамічного розсіяння ХП, а також вплив різних типів дефектів на характер дифракції.

Однак, ряд цікавих ефектів виникає при дослідженнях дифракції X-променів для довжин хвиль, близьких до K -країв поглинання компонент бінарних кристалів (аномальне розсіяння X-променів (АРХП), або аномальна дисперсія). Кожен атом кристала має власні краї поглинання X-променів при певних характерних енергіях. Такі краї являють собою порогові енергії збудження, вище яких внутрішній електрон може бути переведений у континуальні стани. Цей феномен поглинання X-променів включає переважно збудження електронів K -оболонки або L -оболонки, і, таким чином, увага дослідників фокусується головним чином на K - або L -краях поглинання. При стандартному X-променевому аналізі зазвичай вибирається енергія (довжина хвилі) падаючих ХП далеко від цих країв поглинання складових елементів, а так званий атомний коефіцієнт розсіяння $f(Q)$ є енергетично незалежним і описується звичайним потенціалом в теорії розсіяння. З іншого боку, коли енергія X-променів близька до країв поглинання складових елементів, $f(Q)$ приймає більш складну форму і може бути представлений в такому вигляді:

$$f(Q, E) = f^0(Q) + f'(E) + if''(E)$$

де Q і E – хвильовий вектор і енергія падаючого X-променя відповідно.

Перший член відповідає нормальному атомному коефіцієнту розсіяння, заданому перетворенням Фур'є електронної густини в атомі для енергій випромінювання набагато більших, ніж краї поглинання, а f' і f'' – дійсна і уявна компоненти так званих поправок до аномальної дисперсії.

Використання методу АРХП при енергіях поблизу країв поглинання i -компонента, безсумнівно, є одним із способів подолання експериментальних труднощів, роблячи доступною атомну чутливість, яка виникає з так званого «ефекту аномальної дисперсії» поблизу краю поглинання, що забезпечує помітне розходження кристалографічних структурних факторів. Це можна застосовувати навіть для двох елементів з близькими атомними номерами в періодичній таблиці, таких як Ga, Ge і As.

Перевага методу АРХП в структурному аналізі кристалічних матеріалів була показана раніше, але результати все ще були обмежені невеликою кількістю досліджених сполук. Джерела синхротронного випромінювання X-променів, які віднедавна стали доступними для визначення характеристик матеріалів, значно покращили якість даних АРХП відносно того, що було отримано за допомогою звичайних джерел X-променів. Оскільки «час пучка» на синхротроні є дефіцитним, завданням роботи було розширити межі і можливості використання методу АРХП для лабораторних джерел випромінювання при аналізі кристалічних матеріалів.

Одним із напрямків цих досліджень є використання КЗР в бінарних кристалах в області довжин хвиль, де дійсна частина структурного фактора рівна нулю. Це вимагає відповідної корекції в формулах для інтегральної відбивної здатності (ІВЗ).

Пошук нових підходів до вивчення параметрів точкових дефектів і рівня стехіометричності вимагає дослідження динамічних ефектів дифракції ХП для квазізаборонених рефлексів в області аномальної дисперсії. Це є актуальною задачею як фізики твердого тіла, так і фізики дифракції випромінювань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України і виконана у відповідності до тем:

- Державна цільова науково-технічна програма «Державна цільова науково-технічна програма розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008-2017 роки» проект «Розроблення і створення високороздільних рентгенівських методів і обладнання для сертифікації нанорозмірних матеріалів» (№ державної реєстрації 0108U003196) – (виконавець);
- Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень «Нанофізика, наноматеріали та нанотехнології» (№ державної реєстрації 0103U006315) – (виконавець);
- Цільова програма ВФА НАН України «Фізичні механізми впливу деформацій і процесів релаксації на формування і характеристики напівпровідникових наноструктур із складною кристалічною ґраткою» (№ державної реєстрації 0111U002512) – (виконавець).

Мета та завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є встановлення взаємозв'язку між дефектною структурою і змінами стехіометрії в бінарних сполуках шляхом аналізу особливостей дифракції X-променів в області К-країв поглинання компонент при використанні квазізаборонених рефлексів.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі *завдання*:

1. Дослідити характер брегг-дифракції X-променів для КЗР поблизу К-країв поглинання компонент бінарних кристалів з різними значеннями атомних номерів компонент.
2. Дослідити характер зміни положення мінімумів інтенсивності в області довжин хвиль між К-краями поглинання компонент від зміни рівня стехіометрії.
3. Вивчити вплив дефектів на характер енергетичних залежностей інтенсивності для КЗР в області К-країв поглинання.

4. Експериментально вивчити взаємозв'язок нестехіометрії і концентрації носіїв струму з параметрами і типом дефектів в епітаксійних структурах GaAs при сильному легуванні кремнієм.
5. Дослідити залежності зміни характеристик деформацій в надграткових (НГ) структурах $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ від співвідношення товщин яма-бар'єр.
6. Встановити вплив співвідношення III/V потоків компонент в багат шарових структурах на розміри впорядкованих областей з атомним дальнім порядком.

Об'єкт дослідження – бінарні сполуки A^3B^5 : монокристали, епітаксійні плівки, багат шарові системи.

Предмет дослідження – особливості дифракції X-променів в області К-країв поглинання бінарних монокристалів та епітаксійних структур. Вплив параметра нестехіометрії кристалів на характер брегівської дифракції при використанні квазізаборонених рефлексів.

Методи дослідження: X-променева дифрактометрія, вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС), атомна силова мікроскопія (АСМ), моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів

1. *Встановлено*, що в бінарних кристалах з близькими атомними номерами компонент, для довжин хвиль поблизу К-країв поглинання, для КЗР мають місце динамічні ефекти розсіяння X-променів. Одночасне використання структурних і квазізаборонених рефлексів для аналізу кристалічного стану дозволяє коректно визначити як характеристики дефектів, так і параметр нестехіометрії.

2. *Встановлено*, що в геометрії Брегг-дифракції існує мінімум на енергетичній залежності ІВЗ, котрий викликаний наближенням до нуля дійсної частини коефіцієнта Фур'є поляризованості кристалу. Характер зміни положення мінімумів інтенсивності для довжин хвиль поблизу К-країв поглинання компонент визначається відхиленням від стехіометрії, яке впливає на величину структурного фактора.

3. *Встановлено*, що збільшення рівня легування атомами кремнію епітаксійних структур GaAs:Si/GaAs призводить до немонотонної зміни

параметра нестехіометрії, який не корелює з концентрацією носіїв струму і залежить від характеристик дефектів кулонівського типу (розмір і концентрація).

4. *Встановлено*, що середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) в НГ структурах для КЗР є меншим за розміри ОКР для фундаментальних рефлексів, що можна пояснити розмірним ефектом або виникненням областей з атомним дальнім порядком. Показано, що ступінь впорядкування визначається співвідношенням потоків компонент при епітаксійному рості (структури, вирощені з низьким співвідношенням III/V потоків, мають більшу ступінь дальнього порядку).

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що в результаті проведених досліджень були розроблені фізичні основи для створення неруйнуючих методів контролю концентрації точкових дефектів та параметра нестехіометрії в бінарних сполуках та епітаксійних системах.

Розроблено неруйнуючий X-дифракційний метод контролю параметра нестехіометрії бінарних кристалів на рівні $\sim 10^{-5}$, а також характеристик мікродефектів (розмір, концентрація), який базується на вимірюваннях енергетичних залежностей ІВЗ для КЗР в області мінімуму і структурних рефлексів.

Розроблена методика визначення полярності бінарних і потрійних сполук та їх компонентного складу, що є важливим при підготовці підкладкового матеріалу для технологічних процесів епітаксії.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора дисертації полягає в одержанні експериментальних результатів за допомогою X-променевої дифрактометрії [1–5]. Також, автору дисертації належать математичні обрахунки в роботах [2–6] виконані з використанням комп'ютерного моделювання. Здобувач брав активну участь у постановці завдань, інтерпретації результатів, написанні наукових статей [1–8] та представленні результатів на конференціях [9–11]. Тексти статей написані у співавторстві з іншими авторами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на українських та міжнародних конференціях:

1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-1. - Україна, Одеса, 10-14 вересня 2002 р. Астропринт.-2002. Тези доповідей.-Т.2.- С.240-241.

I міжнародна науково-практична конференція “Елементи, прилади та системи електронної техніки” (ЕПСЕТ-18) Збірник тез. – Запоріжжя, Україна. – 14-16 листопада 2018. – с.62.

2nd International conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014), 2014, Lviv, Ukraine. P.244.

Публікації. У дисертації узагальнені наукові результати 11 наукових праць, у тому числі 8 статей [1-8] в міжнародних і вітчизняних провідних фахових журналах, та 3 тези доповідей на наукових конференціях [9-11].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1), трьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи та методикам дослідження і розрахунків, висновків та списку цитованої літератури з 128 найменувань. Дисертація викладена на 132 сторінках тексту, і містить 45 рисунків та 7 таблиць.

РОЗДІЛ І.

КВАЗІЗАБОРОНЕНА РЕФЛЕКСОМЕТРІЯ ПОБЛИЗУ K-КРАЇВ ПОГЛИНАННЯ

Вступ

Кожен атом кристала має власні краї поглинання для рентгенівських променів при певних характерних енергіях. Такі краї являють собою порогові енергії збудження, вище яких внутрішній електрон може бути переведений у континуальні стани [2]. Цей феномен рентгенівського поглинання включає переважно збудження електронів *K*-оболонки або *L*-оболонки, і, таким чином, увага дослідників фокусується головним чином на *K*- або *L*- краях поглинання. При звичайному рентгенівському аналізі ми зазвичай вибираємо енергію (довжину хвилі) падаючих рентгенівських променів (РП) далеко від таких країв поглинання складових елементів, а так званий атомний коефіцієнт розсіювання $f(Q)$ є енергетично незалежним і описується звичайним потенціалом в теорії розсіювання.

Коли енергія падаючого пучка рентгенівського випромінювання близька до країв поглинання складових елементів, $f(Q)$ приймає більш складну форму, бо потрібно враховувати так звані дисперсійні поправки до атомного фактору ($\Delta f'$ та $\Delta f''$ – дійсна та уявна дисперсійні поправки). Використання методу аномального розсіювання X-променів (АРХП) при енергіях поблизу країв поглинання компонент призводить до зменшення розсіюючій здатності атомів і зміни початкової фази. Отже вимірювання дифракції в області аномального розсіювання дає можливість отримувати інформацію про хімічний склад сполук.

Одним з найбільш інформативних напрямків дослідження дефектів кристалічної ґратки є використання методів рентгенівської дифракції. Дослідження дифракції РП в області країв поглинання компонент пов'язано з тим, що ця область є чутливою до полярності кристалів, наявності дефектів різної природи, дає можливість варіювати коефіцієнт поглинання в широких межах та можливість зміни структурного фактора в широких межах.

Використання КЗР в кінематичному наближенні теорії розсіювання РП дозволяє проводити аналіз параметра нестехіометрії в реальних кристалах. Оскільки інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів пропорційна структурному фактору, то вимірювання її зміни для КЗР дозволяє контролювати параметр нестехіометрії, або концентрацію домішки, локалізованих в ґратці.

1.1. Флуоресцентне випромінювання

При проходженні X-променів крізь речовину його інтенсивність зменшується. Причиною ослаблення X-променів при взаємодії з речовиною є:

- когерентне (пружне) розсіяння;
- некогерентне (непружне) розсіяння;
- поглинання X-променів у речовині.

Когерентне розсіяння відбувається без зміни енергії розсіяних квантів. Після розсіяння вони лише змінюють своє направлення, виходячи з первинного рентгенівського пучка. *Некогерентне розсіяння* може бути викликано зіткненням між фотоном та випадковим електроном при якому фотон втрачає частину енергії і змінює відповідно довжину хвилі.

У процесі *поглинання X-променів* квант зникає повністю. Його енергія витрачається на іонізацію атомів, що супроводжується появою флуоресцентного (вторинного) випромінювання та вибиванням електронів (фото- або оже-електронів). Таким чином, процеси поглинання у кристалах тісно пов'язані із флуоресценцією [7].

Оскільки процеси поглинання та розсіяння рентгенівських променів проходять незалежно, то сумарний коефіцієнт ослаблення можна подати у вигляді суми відповідних коефіцієнтів:

$$\mu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{ког}}}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{неког}}}{\rho}$$

де $\frac{\mu}{\rho}$ - масовий коефіцієнт ослаблення; $\frac{\tau}{\rho}$ - масовий коефіцієнт істинного поглинання, $\frac{\sigma_{\text{ког}}}{\rho}$ та $\frac{\sigma_{\text{неког}}}{\rho}$ - масовий коефіцієнти ослаблення, обумовлені когерентним та некогерентним розсіянням.

Поглинання рентгенівських променів залежить не лише від товщини шару, через який вони проходять, але й від природи речовини та довжини хвилі. Очевидно, що короткохвильове (жорстке) випромінювання поглинається одним і тим самим матеріалом менше, ніж довгохвильове (м'яке) випромінювання. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі показана на рис. 1.1. Вона характеризується наявністю значних "стрибків" при певних значеннях λ [7].

Поява так званих "стрибків" поглинання зумовлена тим, що при поступовій зміні довжини хвилі (зменшенні), енергія рентгенівського кванта досягає значення, достатнього для іонізації певного (K , L , M) енергетичного рівня атома, що приводить до виникнення флуоресцентного випромінювання та фотоелектронів. При іонізації L -рівня можливе виникнення кількох "стрибків" (L_I , L_{II} , L_{III}), а K -рівня – один. "Стрибки" поглинання спостерігаються при фіксованих довжинах хвилі, значення яких добре відомі й називаються *краєм поглинання* з указуванням енергетичного рівня електрона, наприклад, K -край поглинання, L -край поглинання і тому подібне.

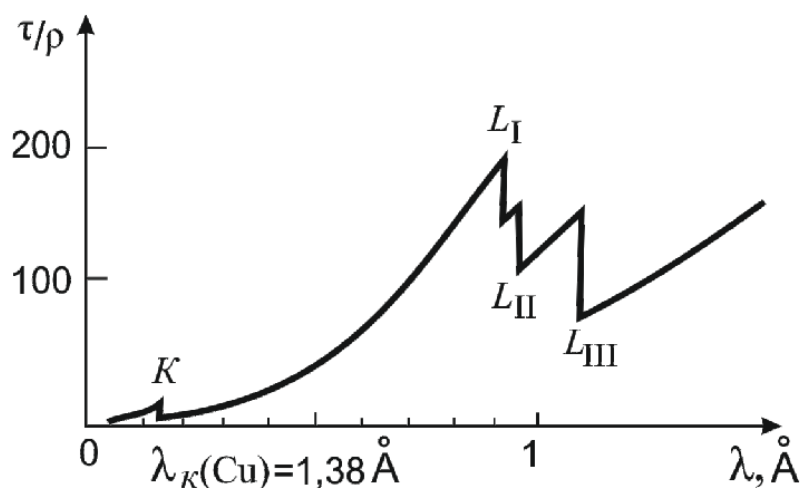


Рис. 1.1 Крива залежності істинного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі рентгенівського випромінювання.

Поглинання різко зростає зі збільшенням порядкового номера елемента, що задається співвідношенням $\tau/\rho \sim Z^3$. Наявність краю поглинання на кривих $\tau/\rho = f(\lambda)$ ефективно використовується для фільтрації рентгенівських променів, наприклад для виділення в характеристичному спектрі $K\alpha$ -ліній.

Цікавою особливістю рентгенівського спектра поглинання (РСП) є наявність осциляцій відносно малої амплітуди на кривій $\mu(\omega)$, де ω – частота, якщо енергія рентгенівських квантів на 30–1000 еВ перевищує поріг іонізації даного атомного рівня (рис. 1.2).

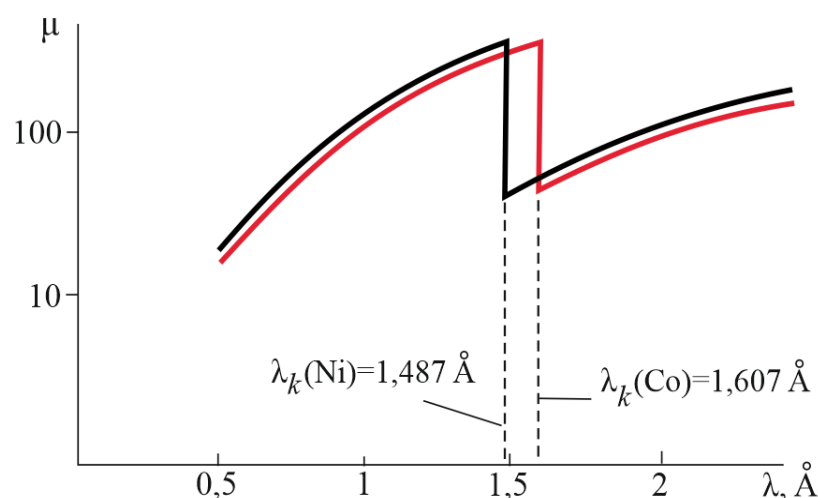


Рис. 1.2 Залежність масового коефіцієнта поглинання (у логарифмічному масштабі) кобальту та нікелю від довжини хвилі.

Характер цих осциляцій визначається ближнім оточенням атомів, котрі іонізуються і не залежать від наявності чи відсутності дальнього порядку.

Аналіз тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання, відомий у літературі як метод EXAFS-спектроскопії дозволяє в багатьох випадках досить просто і надійно визначити відстань від поглинаючого атома до найближчих сусідів із точністю до 0,01 Å, а до більш далеких – із точністю до 0,1 Å [25]. Можна також знайти тип сусідніх атомів, амплітуди теплових коливань, координаційні числа. Локальне оточення поглинаючого атома фіксується на відстані до 5–7 Å.

1.2. Когерентне розсіяння рентгенівських променів атомом. Атомний фактор розсіяння

Якби всі електрони атома були сконцентровані в точці, то інтенсивність розсіяння, була б пропорційна кількості електронів в атомі. Насправді електрони в атомах розподілені у просторі навколо ядра, причому розміри цього простору

одного порядку з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання. У такому випадку фази розсіяння кожним електроном відрізняються від фаз розсіяння іншими електронами, тому загальна інтенсивність розсіяння зменшується інтерференцією хвиль, розсіяних різними електронами [7]. При цьому взаємодія хвиль, розсіяних різними точками атома, залежить від відстані між ними і кута розсіяння, що продемонстровано на рис. 1.3.

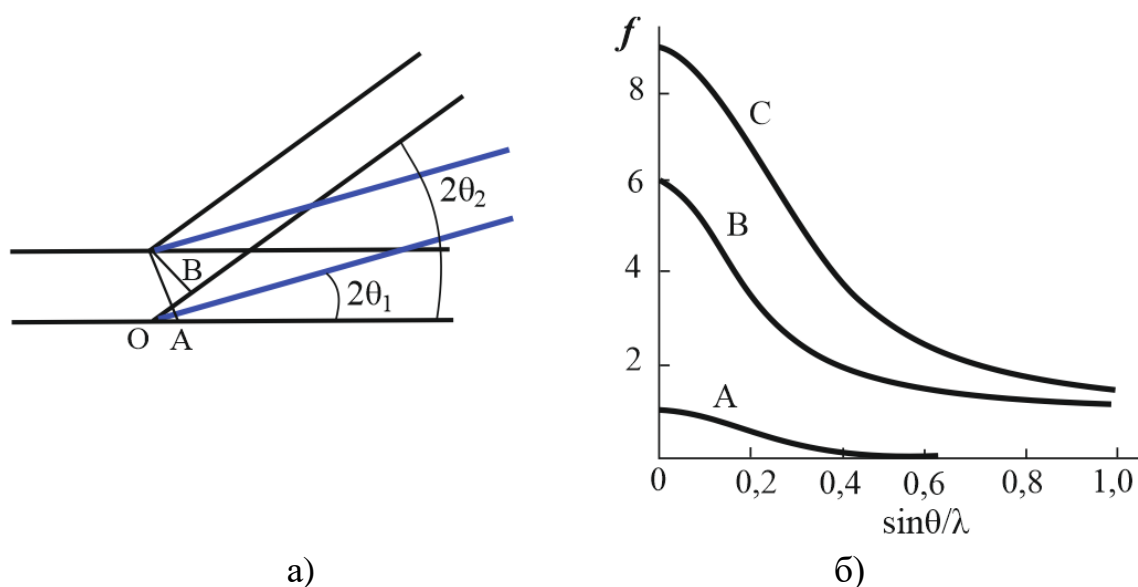


Рис.1.3. Зростання різниці ходу дифрагованих променів із ростом кута 2θ (а) та кутова залежність атомних факторів розсіяння (б).

Можна бачити, що при зростанні кута від $2\theta_1$ до $2\theta_2$ збільшується довжина відрізка OB порівняно з OA (ці відрізки визначають різницю ходу променів). При збільшенні міжплощинної відстані також зростатиме різниця ходу дифрагованих променів. Окрім того, збільшення кута розсіяння приводить до збільшення різниці фаз і зменшення сумарної амплітуди розсіяних променів [7].

Розглянемо атом як дискретну сукупність електронів, кожен з яких розсіює рентгенівські промені незалежно. Розсіяні промені інтерферують між собою залежно від величини зсуву фаз (рис. 1.3, а), який виникає між ними. Сумарна амплітуда променів, розсіяних атомом ($Y_a(S)$), залежить від кута розсіяння (рис. 1.3,б), а її аналітичний вираз задається рівнянням типу

$$Y_a(S) = \sum_j E_{e,l} \exp(-2\pi i(\bar{r}_j \cdot \bar{S})), \quad (1.1.)$$

де E_{el} – амплітуда променів, розсіяних одним електроном, \bar{r}_j – відстань між електронами, S – дифракційний вектор.

З рівняння (1.1) отримуємо вираз для атомного фактора розсіяння $f(S)$:

$$f(S) = \frac{Y_a(\bar{S})}{E_{el}} = \sum_j \exp(-2\pi i(\bar{r}_j \cdot \bar{S})), \quad (1.2)$$

який показує, у скільки разів амплітуда променів, розсіяних атомом, більша амплітуди променів, розсіяних одним електроном. Рівняння (1.2) задає експоненціальну залежність атомного фактора від вектора розсіяння (\bar{S}) та показує, що при $|\bar{S}|=0$, $f(0) = Z$, де Z – кількість електронів в атомі. Окрім цього, із рівняння (1.2) випливає, що основний внесок у розсіяння рентгенівських променів атомом дають електрони внутрішніх оболонок.

Після декількох перетворень формулу (1.2) можна записати як:

$$f(S) = \frac{1}{2} \int_0^\infty U(r) dr \int_{-Sr}^{+Sr} \exp\{-2\pi X\} \frac{dX}{rS} = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin(2\pi rS)}{2\pi rS} dr. \quad (1.3)$$

Використане при отриманні рівняння (1.3) наближення розсіяння вільними електронами передбачає, що довжина хвилі рентгенівських променів має бути меншою довжини хвилі країв поглинання атома. У цьому випадку енергія рентгенівського кванта повністю переходить в енергію розсіяного випромінювання. Якщо це наближення не задовольняється, то виникають резонансні ефекти, що приводить до появи аномального розсіяння та так званих дисперсійних поправок до атомного фактора:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \quad (1.4)$$

де f_0 – табличне значення, розраховане за рівнянням (1.3); $\Delta f'$ та $\Delta f''$ – дійсна та уявна дисперсійні поправки, відповідно, величина та знак яких залежать від співвідношення довжини хвилі рентгенівського випромінювання (рис. 1.4) та значення λ_K (де K – край поглинання).

Ці поправки є функціями порядкового номера атома Z та довжини хвилі рентгенівського випромінювання λ . Вони можуть приводити до значної зміни величини f . Відмінність атомних факторів для різних випромінювань полягає в тому, що значення $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54183 \text{ \AA}$ міститься поблизу K -краю поглинання міді,

для якої $\lambda_K=1,38 \text{ \AA}$, тобто в області аномального розсіяння, у той час як довжина хвилі $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$) майже вдвічі менша. Таким чином, розсіяння $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванням на атомі Cu задовільно описується в наближенні вільних електронів.

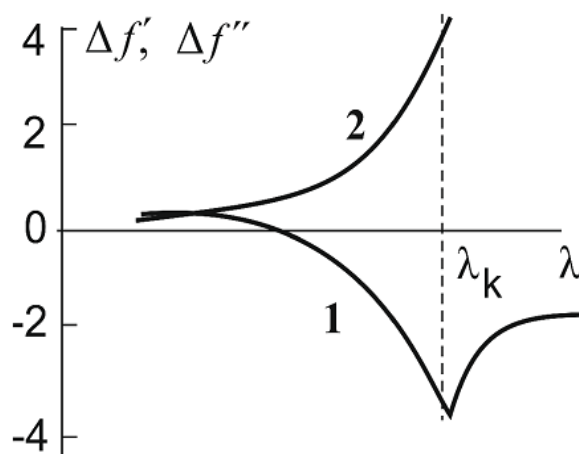


Рис.1.4. Залежність поправок $\Delta f'$ (1) та $\Delta f''$ (2) від довжини хвилі рентгенівського випромінювання.

Поправки $\Delta f'$ та $\Delta f''$ задають залежність атомного фактора від довжини хвилі падаючого рентгенівського випромінювання. Поправка $\Delta f''$ є уявною величиною і описує поглинання енергії електромагнітної хвилі при розсіянні на атомі, досягаючи максимуму при $\nu = \nu_0$, що відповідає області K -краю поглинання (рис. 1.4). Таким чином, $\Delta f'$ – поправка, яка виникає за рахунок ефекту взаємодії електрона з ядром, $\Delta f''$ виникає за рахунок радіаційних втрат [7].

Наявність дисперсійних поправок веде до того, що квадрат атомного фактора (рівняння (1.4)), який визначає інтенсивність променів, розсіяних атомом, задається рівнянням.

$$f^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2 \quad (1.5)$$

Для багатьох елементів (які мають Z близько 30) дисперсійні поправки суттєві в основному для K -електронів, оскільки енергія їх збудження відповідає довжинам хвиль рентгенівських променів ($0,7-1,9 \text{ \AA}$), котрі широко використовуються в рентгенодифракційному експерименті.

1.3. Аномальне розсіяння та його використання

Теорія розсіяння задає потрібні співвідношення між інтенсивністю максимумів та координатами атомів, які є загальними і не залежать від типу використаного випромінювання (X-променів, електронів або нейтронів). Зазвичай, розсіяння, розглядається в *кінематичній* та *динамічній* теоріях. Кінематична теорія є простішою і передбачає:

- одноразове розсіяння;
- ігнорування взаємодії первинних і розсіяних хвиль та ослаблення останніх у результаті розсіяння;
- ігнорування поглинання у кристалі первинних та розсіяних хвиль.

Указані наближення справедливі для кристалів малих ($< 0,5$ мкм) розмірів зі слабо розсіювальними атомами. При цьому сумарна інтенсивність променів, розсіяних об'ємом V , розглядається як результат суперпозиції хвиль, розсіяних окремими центрами розсіяння. *Динамічна* теорія є більш загальною та враховує, наприклад взаємодію між первинними та розсіяними хвилями (ефект екстинкції), що веде до зменшення інтенсивності інтерференційних максимумів.

Атомні фактори розсіяння розраховують у припущенні, що частота падаючого випромінювання відрізняється від будь-якої власної частоти поглинання атомів. Хоча таке припущення і є загальним випадком, часто ця умова не може бути виконана за наявності в досліджуваному кристалі важких атомів [7]. Відмінності в розсіянні атомів порівняно з атомними факторами f_0 , називаються *аномальним розсіянням* або *дисперсією*. Термін аномальне означає те, що до атомних факторів розсіяння f_0 повинні вводитися поправочні члени $\Delta f'$ та $\Delta f''$. Як указувалося, зазначені поправки, у першу чергу, залежать від типу розсіювального атома та типу випромінювання і не залежать від кута θ . Водночас, оскільки f_0 швидко спадає при збільшенні θ (рис. 1.3, б), то вплив дисперсійних поправок помітно проявляється зі зростанням кута розсіяння на фоні загального зменшення інтенсивності дифракційних піків.

Розглянемо два загальні випадки розсіяння рентгенівського випромінювання (рис. 1.5).

1. Енергія фотона, який розсіюється атомом, мала і недостатня для збудження електрона з подальшим переходом на вищий енергетичний рівень. У цьому випадку фотони не поглинаються і розсіяння атомом адекватно описується атомним фактором f_0 . Розсіяння відбувається без зміни фаз, тобто $\Delta f'' = 0$.

2. Якщо енергія фотона перевищує енергетичний поріг, достатній для збудження електрона з його подальшим переходом на вищий енергетичний рівень та генерацією флуоресцентного випромінювання, то частина фотонів розсіюється в нормальному режимі, а деякі з них поглинаються і викликають флуоресцентне випромінювання з більш низькою енергією. Деякі фотони поглинаються й відразу ж повторно випромінюються при тій самій енергії.

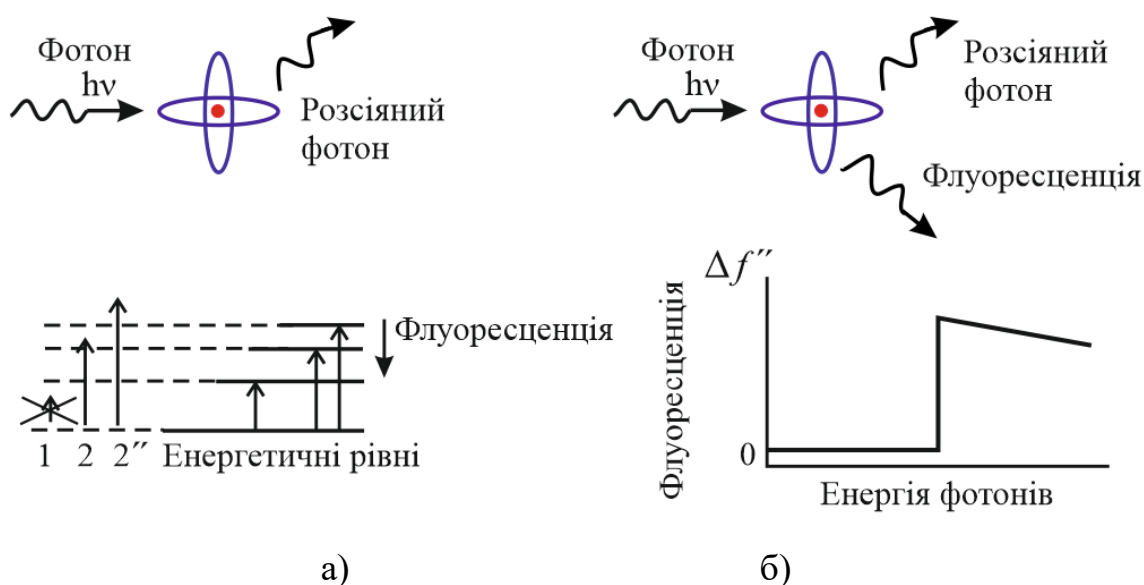


Рис. 1.5. Нормальне (а) та аномальне (б) розсіяння фотонів залежно від їх енергії.

В першому випадку відбувається нормальне розсіяння (рис.1.5.а), а у другому – аномальне (рис.1.5.б). Аномальна дисперсія зазвичай застосовується у вигляді невеликих поправок до атомного фактора f_0 . При цьому поправка $\Delta f'$, як правило, від'ємна, а $\Delta f''$ – завжди додатна (рис. 1.4).

Розсіяні фотони збільшують уявну частину фази $\Delta f'' \neq 0$ і його внесок у розсіяння стає відмінним від нуля, тобто фотони затримуються порівняно з нормально розсіяним фотоном. Таким чином, коли $\Delta f'' \neq 0$, то аномальне розсіяння відбувається зі зміною фази [7]. Цей ефект найлегше можливо виміряти

залежно від енергії рентгенівського випромінювання, оскільки він проявляється у вигляді різкого стрибка поглинання.

Аномальне розсіяння найчіткіше виявляється у випадку, коли довжина хвилі рентгенівських променів міститься в області K -краю поглинання розсіювальних атомів.

Атомний фактор розсіяння, відкоригований на температуру f_T можна записати як:

$$f_T = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') \exp[-B(\sin^2\theta/\lambda^2)] . \quad (1.6)$$

де f_0 – фактор розсіяння, розрахований при 0 К, $\Delta f'$ та $\Delta f''$ – дійсна та уявна дисперсійні поправки, $B = 8\pi^2\overline{u^2}$, $\overline{u^2}$ – середньоквадратичне зміщення атомів із положення рівноваги в наближенні сферично-симетричних коливань. Величина зміщення для різних кристалів складає близько 0,05-0,1 Å (для неорганічних кристалів) і доходить до 0,5 Å (для органічних кристалів).

Для нецентросиметричних зразків, що містять різні типи атомів, причому деякі є аномальними розсіювачами з $\Delta f'' \neq 0$ (аномальне розсіяння зі зміною фази) виникає невелика, але відчутна різниця між інтенсивностями дифракційних рефлексів hkl та $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ так званих Фріделевих пар. Згідно із законом Фріделя члени пари Фріделя мають однакову амплітуду і протилежну фазу: $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$; $\varphi(hkl) = -\varphi(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, а отже й однакову інтенсивність дифракційних рефлексів, отриманих від протилежних сторін плоскопаралельної пластинки, що не дозволяє відрізнити дифракційні картини від центросиметричних та нецентросиметричних кристалів. Оскільки серед точкових груп лише 11 є центросиметричними, то саме вони й описують симетрію дифракційної картини, тобто закон Фріделя і є фізичним обґрунтуванням класів Лауе [6]. Таким чином кристалографічна група симетрії кристала може бути визначена з точністю до центра симетрії. Закон Фріделя порушується для нецентросиметричних кристалів, коли виникає аномальне розсіяння зі зміною фаз, тобто поправка $\Delta f''$ додатна. Якщо деякі атоми розсіюють аномально, а деякі ні, то це веде до порушення амплітудних і фазових співвідношень. Відмінності в амплітудних складових

можна вимірювати експериментально. Для центросиметричних кристалів зміна фази не приводить до порушення закону Фріделя. Якщо $\Delta f'' = 0$, то аномальне розсіяння відбувається без зміни фази і це справедливо у випадку, коли довжина хвилі аномально розсіяного випромінювання більша за довжину хвилі K -краю поглинання. За цих умов закон Фріделя виконується для кристалічних структур як із центром, так і без центра симетрії [7].

На рис. 1.6. наведені Фіделеві пари для амплітуд розсіяння і фаз.

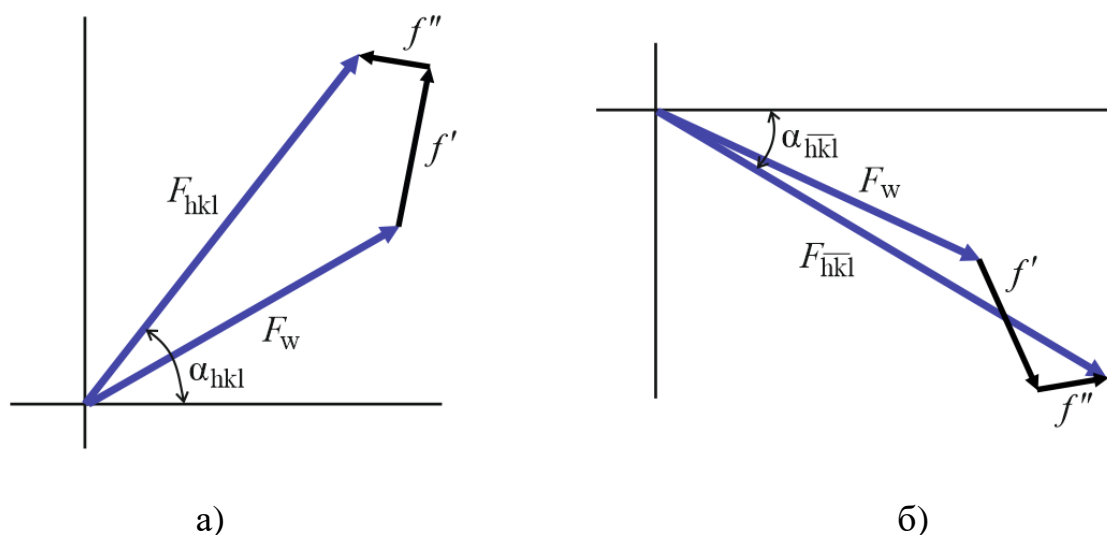


Рис. 1.6. Амплітуди розсіювання, $F(hkl)$, $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ і фази α для фріделевської пари: а) $F(hkl)$, б) $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ [22] де F_w - структурний фактор в відсутність дисперсії

В роботі [56], з використанням цієї методики було проведено експериментальне визначення аномальних чинників розсіювання для атомів Ga в з'єднанні GaAs поблизу K -країв поглинання.

Аномальне розсіяння без зміни фази можна використати для визначення відмінностей між схожими атомами у структурі в тих випадках, коли такі відмінності неможливо встановити, виходячи з хімічних даних або даних про геометрію структури [22]. У таких випадках підбирають випромінювання таким чином, щоб аномальне розсіяння давали лише атоми одного сорту.

Більш важливими є випадки, коли фаза змінюється, тобто $\Delta f'' \neq 0$, і тоді аномальне розсіяння дозволяє визначити фазові кути рефлексів (фази структурних амплітуд) від нецентросиметричних кристалів [6].

Необхідною умовою для встановлення абсолютної конфігурації сполуки є наявність у структурі достатньо важкого атома, який може викликати значні відмінності в амплітудних складових. Більш довгохвильове випромінювання є чутливішим до аномального розсіювання, що пов'язано зі збільшенням аномального розсіювання і для порівняно легких атомів, а також із розсіюванням на великих кутах 2θ , де різниця у фазових складових стає більш помітною, завдяки чому збільшується чутливість методу [15-16]. Фактично на лабораторному обладнанні можна встановити абсолютну конфігурацію сполуки за наявності у структурі атома з $Z \geq 11$.

Таким чином, відмінності в інтенсивності рефлексів використовують для визначення абсолютної конфігурації структури. Johannes M. Vervoet був першим, хто використав ефект аномального розсіювання для визначення абсолютної конфігурації кристалічного зразка. Багато різних сполук у кристалічному стані, які досліджуються, часто мають спеціально введений хіральний центр, а отже мають різну конфігурацію оптично активних центрів. Також є сполуки, які характеризуються певною полярністю розташування молекул у кристалах, що спричиняє анізотропію фізичних властивостей кристалів. Такі сполуки кристалізуються в нецентросиметричних, хіральных та полярних просторових групах (у всіх відсутній центр симетрії), завдяки чому вони і проявляють ряд незвичайних і корисних властивостей [8-11]. Тому визначення абсолютної конфігурації сполук для дослідників часто є окремим завданням структурних досліджень. Саме для таких випадків, завдяки деяким відмінностям в інтенсивностях фріделевих пар рефлексів, можна встановити, який саме оптичний ізомер представлений у даному кристалі або полярність кристала.

Отже, для успішного визначення абсолютної конфігурації або полярності кристала необхідна достатня кількість фріделевих пар рефлексів та наявність хоча б одного більш-менш важкого атома в структурі [8].

В роботі [19] наведені результати досліджень дисперсійних ефектів маятникових і муарових смуг. Отримано співвідношення для періодів маятникових смуг в околі K -краю поглинання. Встановлена періодична

залежність одиничного декременту показника заломлення δ від порядкового номера елементів Z у таблиці Д.І. Менделєєва.

Вплив вбудованої деформації на епітаксійні напівпровідники III-V групи досліджено методом (EDAFS) для K -країв Ga та As в роботі [24]. Представлено загальний підхід для аналізу коливань дифракційно-аномально-тонкої структури (DAFS), що діє для будь-якого типу кристалографічної структури. Метод EDAFS надає унікальний інструмент для вивчення систем, які не підходять для інших методів рентгенівського випромінювання. Досліджувались дві різні системи, вирощені на підкладці GaAs (001) поверхня напруженого шару $(\text{GaP})_2 (\text{InP})_3$ і три окремих епіляра $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0,20-0,23$) частково релаксовані з різною кількістю залишкової деформації. Ефект, отриманий EDAFS методом на Ga K -краю для найбільш напруженого зразка, свідчить про впорядкування атомів P в напрямку росту (001).

Для центросиметричної структури з декількома аномальними ділянками структурний фактор також може бути записаний у подібній формі:

$$|F(\mathbf{Q}, E)|^2 = |F_T|^2 \{ [\cos(\varphi_T) + \beta f'_A]^2 + [\sin(\varphi_T) + \beta f''_A]^2 \}, \quad (1.7)$$

де

$$f'_A = f'_{0A} + \Delta f''_{0A} \sum_{j=1}^{N_A} m_{Aj} w_{Aj} \cos(\varphi_{Aj}) X'_{Aj} = f'_{0A} + \Delta f''_{0A} X'_A, \quad (1.8)$$

$$f''_A = f''_{0A} + \Delta f''_{0A} \sum_{j=1}^{N_A} m_{Aj} w_{Aj} \cos(\varphi_{Aj}) X''_{Aj} = f''_{0A} + \Delta f''_{0A} X''_A,$$

$$\beta = \alpha_A / |F_T|, \quad w_{Aj} = |\alpha_{Aj}| / \alpha_A \quad (1.9)$$

та

$$\alpha_A = \sum_{j=1}^{N_A} m_{Aj} |\alpha_{Aj}| \cos(\varphi_{Aj}). \quad (1.10)$$

Підсумовування виконується над усіма атомами в ґратці, які не пов'язані через центр симетрії. Тут m_{Aj} є коефіцієнтом кратності, рівним 1, якщо відповідний атом знаходиться у початку координат клітини, інакше $m_{Aj}=2$. Ітераційна процедура Kramers-Kronig може використовуватися для вилучення X'_A та X''_A .

В роботі [25] наведені основні теоретичні принципи EXAFS-спектроскопії як одного з найголовнішого напрямлення абсорбційної спектроскопії, який

дозволяє з високою точністю отримувати параметри ближнього порядку в однокомпонентних аморфних та багатокомпонентних середовищах.

Теоретичні та експериментальні методи визначення рентгенівської аномальної дисперсії представлені в роботі [22], обговорені поправки $f'(\omega, \Delta)$ та $f''(\omega, \Delta)$. Результати дослідів на металічних, іонних і ковалентно зв'язані матеріали, що характеризуються міддю і нікелем, фторидом літію і кремнієм відповідно порівнюються з теоретичними прогнозами. Звертається увага на недоліки як у експериментальному, так і в теоретичному підходах

1.4. Дифракція Брега в області аномальної дисперсії рентгенівських променів в кристалах GaAs в досконалій структурі

Опираючись на динамічні теорії розсіяння рентгенівських променів (РП) В.Г. Захаризена [5], Г. Кроул та Н.Стемпл [8] порахували інтегральну відбивну здатність (ІВЗ) при дифракції Брега в ідеальних та мозаїчних кристалах.

На рис. 1.7 показаний характер поведінки розрахованих залежностей ІВЗ р для 111 і $\overline{111}$ полярних відбиттів від довжини хвилі в широкому інтервалі частот неперервного спектра, включаючи область між K -краями поглинання As і Ga [6]. Можна бачити асиметрію стрибків ІВЗ поблизу K -країв поглинання Ga і As, для 111 і $\overline{111}$ відбиттів. Стрибок поглинання As майже відсутній при 111 відбитті в досконалому кристалі. Автори [5,8] вперше ввели поняття стрибка (відношення) інтенсивностей r , виміряних відповідно в довгохвильовій і короткохвильових областях довжин хвиль поблизу K -краю поглинання.

Виявилось, що параметр r характеризує не тільки тип поверхні (111 або $\overline{111}$), але і кристалічний стан зразка (досконалий і мозаїчний кристали). Так, для досконалого кристала при відбитті 111 значення стрибка біля K -краю Ga ($r_{Ga} = 1,44$), більше, ніж у K -краю As ($r_{As} = 1,0$), а для $\overline{111}$ грані переважає значення $r_{As} = 1,34$ над $r_{Ga} = 1,08$. Ці закономірності в разі мозаїчного кристала проявляються чіткіше.

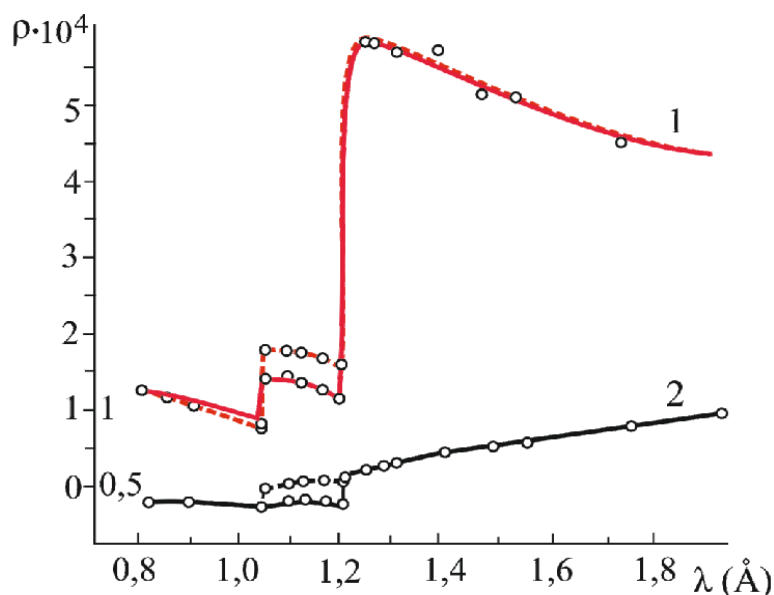


Рис. 1.7. Розраховані 111 інтегральні інтенсивності для ідеально-мозаїчного (1) та досконало поглинаючого (2) кристалів GaAs як функція довжини хвилі в області K -країв поглинання (штрихові криві - $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, суцільні криві - 111).

Показані на рис. 1.7 теоретичні результати були підтверджені в роботі [8] експериментально за допомогою однокристалного спектрометра (ОКС) і сцинтиляційного детектора. Автори показали, що у випадках розсіювання РП мозаїчним і досконалим кристалами, співвідношення $r_h = \rho_{111} / \rho_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$, де ρ_{111} і $\rho_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ ІВЗ для відбиттів 111 і $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ відповідно, не змінюється. Цей висновок піддався критиці в більш пізніх роботах [12-14], виконаних за допомогою більш точної енергодисперсної дифрактометрії. У той же час цінність розвинутого в роботі [8] методу визначення полярності за величиною стрибка інтенсивності r для бінарного кристала залишається безсумнівною і зараз.

В роботі Б.Г. Захарова [10] метод реєстрації стрибка інтенсивності отримав подальший розвиток для вивчення ступеня досконалості плівок GaAs.

У роботах [18,20] був розвинутий кількісний метод аналізу залежності стрибків інтенсивності від товщини кристала у K -краю поглинання речовини при Лауе-дифракції РП, який дозволяє визначати в реальних кристалах тип домінуючих дефектів, а також їх найважливіші характеристики.

1.4.1. Енергодисперсні дослідження поведінки інтегральної відбивної здатності в області аномальної дисперсії рентгенівських хвиль в досконалих кристалах GaAs

В роботах Т. Фукамаші, С. Хосойі [12,13], на відміну від традиційної дифрактометрії, (залежність картини спектра від кута повороту зразка) застосовувалася енергодисперсійна реєстрація спектрів гальмівного випромінювання звичайної відпаяні трубки, а також синхротронного прискорювача електронів. Це дало можливість ближче (близько 1eВ) підійти до K -краю поглинання Ga і As в кристалах GaAs, перевірити відповідність експериментальних і теоретичних значень ІВЗ в області аномальної дисперсії, а також поведінку параметра полярності r_n для структурних та надструктурних відбиттів для Брегг-, та Лауе-дифракції [6].

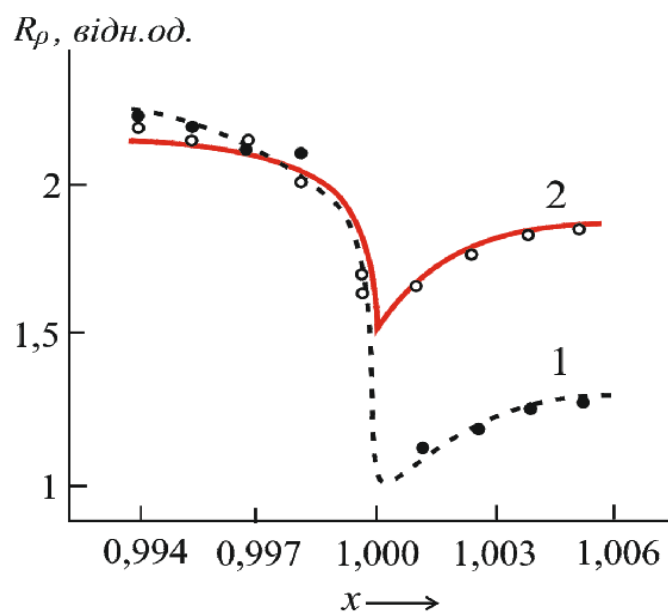


Рис. 1.8. Зміни інтенсивності рефлексу 440 в GaAs поблизу K -краю поглинання As в залежності від $x = \lambda / \lambda_K$ в разі дифракції Брегга (експериментальні дані: о - після хімічного травлення, ● - після механічної поліровки; розрахункові дані: 1 - мозаїчний кристал; 2 - ідеальний кристал).

Виявилось, що експериментальні варіації інтенсивності в зразках GaAs, які автори вважали досконалими (в деяких кристалах були присутні дислокації з щільністю порядку 10^4 см^{-2}), в цілому співпадають з даними розрахунків по

формулам динамічної теорії розсіяння Майяки [12,13]. Узгодження значень ІВЗ для дифракції Брегга (рис. 1.8) та Лаує-дифракції (рис.1.9) гірше поблизу K -края поглинання. Причиною цього факту може бути недостатня точність поправок Г.Хенля до атомного формфактору f у вказаній області довжин хвиль (коливання інтенсивності, пов'язані з появою тонкої структури спектрів поглинання біля K -країв, EXAFS).

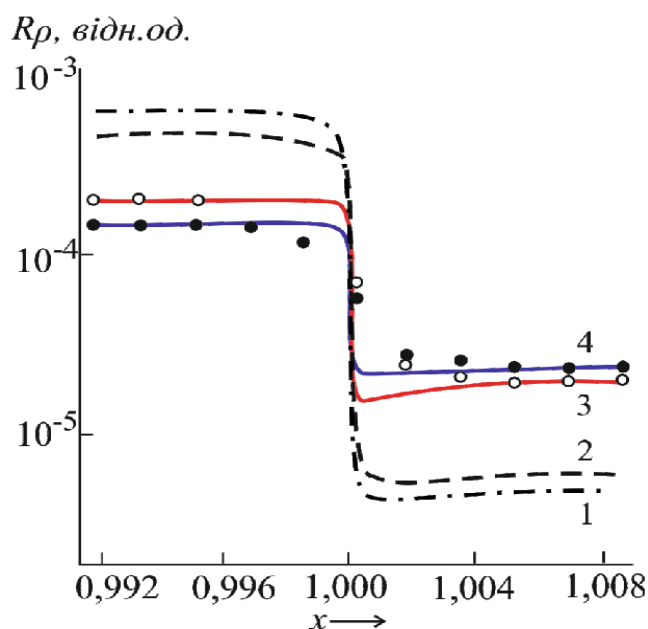


Рис. 1.9. Зміна інтенсивності рефлексів типу (o) 333 та (●) $\overline{333}$ в кристалах GaAs в у випадку Лаує-дифракції поблизу K -краю поглинання As в залежності від $x = \lambda / \lambda_K$ (розрахункові дані: для ідеального кристалу криві 1 – (333), 2 – ($\overline{333}$); для мозаїчного кристалу криві 3 – (333), 4 – ($\overline{333}$)).

В роботі [21] були отримані залежності дійсної f' та f'' уявної поправок до атомних формфакторів Ga і As за допомогою експериментального дослідження ІВЗ та коефіцієнта фотоелектричного поглинання μ поблизу K -країв поглинання з розрахунками по теорії Хенля. На відстані близько 20 eV від K -країв поглинання, де тонка структура спектра EXAFS проявляється слабо, узгодження експериментальних та теоретичних значень ІВЗ задовільне. Поблизу ж K -края поглинання необхідно застосовувати більш сучасні теорії [22].

Припущення щодо впливу дефектів структури на характер ІВЗ в області аномальної дисперсії рентгенівських РП, зроблене в роботі [12], було перевірено Т. Фукумачи з співробітниками для кристалів GaAs [17] та CuJ [23] на прикладі

теплових коливань решітки (фононів). Вплив фононів на скачки інтенсивності поблизу K -краю поглинання речовини при Лауе-дифракції РП в Ge та InSb представлені в роботах [15,16].

В роботі [20] розглянуті особливості Лауе-дифракції рентгенівських променів для квазізаборонених рефлексів в монокристалах GaAs.

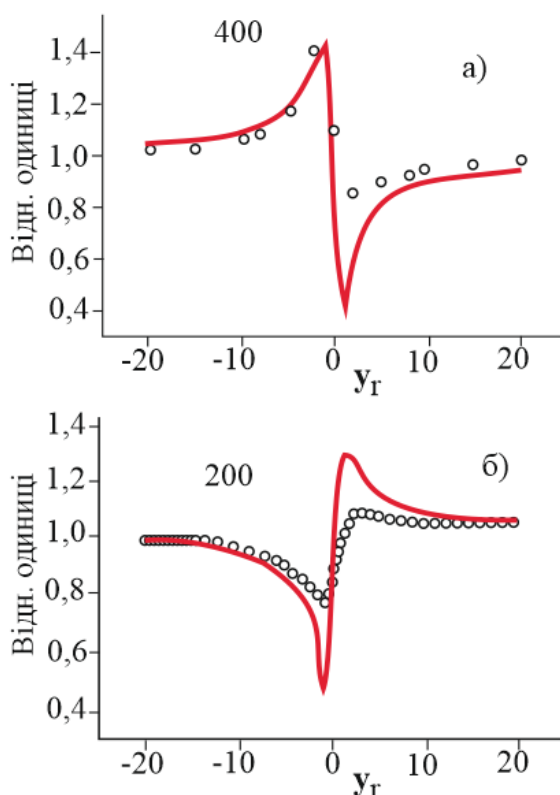


Рис. 1.10. Експериментальні (точки) та розрахункові (лінії) розподілу інтенсивності РП в Лауе-пучку поблизу точного брегівського положення ($y_g = 0$) для рефлексів 400 (а) і 200 (б) в кристалах GaAs товщиною $t = 0,006$ см.

Експериментально, а також шляхом числового розв'язання рівнянь Такагі та розрахунків за формулами динамічної теорії розсіяння рентгенівських променів показано наявність динамічних ефектів (товщинні осциляції відбивної здатності, кутові варіації інтенсивності лауе-дифрагованих пучків) для квазізаборонених рефлексів (КЗР) в бінарних кристалах з близькими атомними номерами компонентів. У порівнянні зі структурними рефlekсами встановлено зміну характеру поглинання хвильових полів у випадку КЗР для лауе-дифрагованого пучка в області довжин хвиль, що знаходяться поміж K -країв поглинання компонентів GaAs. Вивчено вплив дефектів та відхилення від стехіометрії на

період осциляцій товщинної залежності інтенсивності РП. Знайдено оптимальні дифракційні умови для спостереження вказаних динамічних явищ [20].

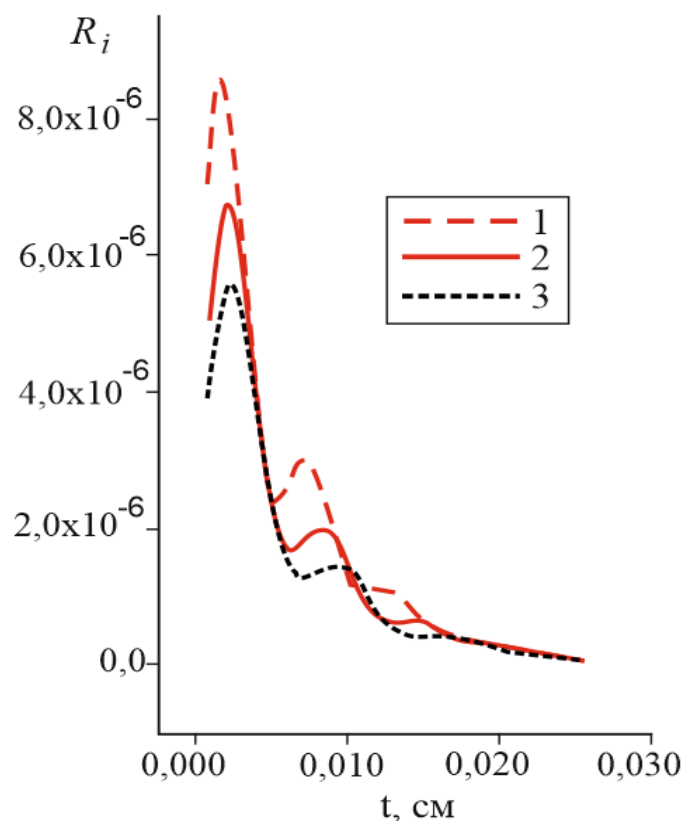


Рис. 1.11. Характер поведінки ІВЗ поблизу К-края поглинання Ga для різних довжин хвиль: 1 - $\lambda = 1,196 \text{ \AA}$; 2 - $\lambda = 1,1965 \text{ \AA}$; 3 - $\lambda = 1,204 \text{ \AA}$

В роботі [20] вивчена поведка лауэ-прохідного Т-пучка при використанні КЗР та показано, що в випадку, якщо довжина хвилі змінюється в межах $\lambda_k^{As} < \lambda < \lambda_k^{Ga}$, характер поглинання хвильових полів зазнає якісних змін. Положення максимумов та мінімумов відносно брегівського кута при цьому змінюється місями для 400 и 200 рефлексов.

1.5. Дифракція рентгенівських променів для квазізаборонених рефлексів в багатошарових структурах

Квазізаборонені рефлекси (КЗР) – це рефлекси, для яких розсіяння від сусідніх атомів відбувається в протифазі. Тому для ґратки типу алмаз це заборонений рефлекс (атоми одного сорту $fA=fA$, $Fh=0$), а для двокомпонентних

сполук із ґраткою типу *сфалериту* (GaAs, InAs) в яких сусідні атоми різні рефлекси стають доступними для дифракції ($f_A \neq f_B$, $F_h \neq 0$).

Використання КЗР в кінематичному наближенні теорії розсіювання РП дозволяє проводити аналіз параметра нестехіометрії в реальних кристалах. Однак, це є можливим або в сильно спотворених кристалах, або в ідеальних кристалах при умові врахування в дифрагованій інтенсивності ефектів екстинкції. Інтенсивність дифракції рентгенівських променів визначається структурним фактором F_h , який залежить від розташування атомів в ґратці наступним чином [26]:

$$F_h = \sum_j (f_0 + f' + i \cdot f'')_j \cdot \exp(-M_j) \cdot \exp(2\pi \bar{h} \bar{r}_j), \quad (1.11)$$

де $(f_0 + f' + i \cdot f'')$ - атомний формфактор j -го атома з дисперсійними поправками, $\exp(-M_j)$ - температурний фактор Дебая-Валлера, \bar{h} - вектор оберненої ґратки, \bar{r}_j - радіус - вектор атома.

Для слабких рефлексів з сумою індексів Міллера $h+k+l=4n+2$ ($n=0, 1, \dots$) атоми різних сортів, розміщені в різних площинах ґратки, розсіюють рентгенівські промені в протилежних фазах. Тобто, для ідеальної ґратки формулу (1.11) можна записати:

$$F_h = 4 \cdot (f_A - f_B). \quad (1.12)$$

Однак, в реальному кристалі виникають різні дефекти ґратки як, наприклад, вакансії, міжвузлові атоми, домішкові атоми в вузлах, або міжвузлях. В цьому випадку порушується рівність концентрації компонент C_j ($C_A=C_B=1$ в ідеальному кристалі) і вираз (1.12) модифікується:

$$F_h = 4 \cdot (C_A f_A - C_B f_B) \quad (1.13)$$

З формули (1.13) бачимо, що величина структурного фактора F_h буде змінюватись: збільшуватись при умові $C_A > C_B$ (коли $f_A > f_B$) і зменшуватись коли $C_A < C_B$. Оскільки інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів пропорційна структурному фактору, то вимірювання її зміни для КЗР дозволяє контролювати параметр нестехіометрії, або концентрацію домішки, локалізованої в ґратці.

Можна записати що:

$$\Delta I/I = k \cdot (C_A - C_B) \quad (1.14)$$

де ΔI – відносна зміна інтенсивності КЗР; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від дифракційних параметрів і довжини хвилі РП.

Для цього аналізу необхідно знати як залежить величина структурного фактору F_h від величини структурної досконалості кристалу (дисторсії кристалічної ґратки).

Для досконалого кристалу в випадку брегг-дифракції вираз для інтегральної інтенсивності можна записати [8]:

$$I_B = \frac{C \cdot \lambda^2 \cdot (e^2/m \cdot c^2) \cdot |F_h'| \cdot R_h}{\pi \cdot (|b|)^{1/2} \cdot V \cdot \sin(2\vartheta)}, \quad (1.15)$$

для ідеально-мозаїчного кристалу:

$$I_M = \frac{C^2 \cdot (e^2/m \cdot c^2)^2 \cdot |F_h'| \cdot \lambda^3 \cdot (1+k^2+2s)}{\mu \cdot V^2 \cdot \sin(2\vartheta) \cdot (1-b)}, \quad (1.16)$$

де V - об'єм елементарної комірки, C - фактор поляризації РП, b – фактор асиметрії, $k = |F_h''|/|F_h'|$, ϑ - бреггівський кут, μ - коефіцієнт нормального фотоелектричного поглинання РП, $s = -k \cdot \sin\delta$, δ - різниця фаз. Із-за малої величини структурного фактора для КЗР (при умові $f_A \approx f_B$) для цілого ряду характеристичних довжин хвиль ($\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$), а також завдяки впливу інших дифракційних параметрів різниця між величинами інтегральної інтенсивності, розрахованими в кінематичному та динамічному наближеннях виявляється малою. Відношення I_B/I_M для вказаних довжин хвиль (для кристалів GaAs) і рефлексу 200 складає, відповідно, 1.1; 1.01; 1.03. В той же час, такі ж відношення для структурного рефлексу 400 відповідно рівні 7.0; 3.9; 5.5.

Таким чином, дефекти структури не повинні помітно впливати на інтенсивність дифракційних максимумів 200 рефлексу, що створює сприятливі умови для вивчення відхилення від стехіометрії в бінарних кристалах. Для 200 КЗР, наприклад, варіації інтенсивності $\sim 0.1\%$ дозволяють аналізувати відхилення від стехіометрії на рівні $C_{As} - C_{Ga} \sim 3 \cdot 10^{-5}$ для $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання і $3,7 \cdot 10^{-5}$ для $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання.

Аналіз інтенсивностей КЗР дозволяє вивчати вплив домішкових атомів, а також склад потрійних сполук, наприклад $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ [57]. Структурний фактор в цьому випадку має вигляд:

$$F(x) = 4 \cdot \{(1 - x) \cdot f_{Ga} \cdot \exp(-M_{Ga}) + x \cdot f_{Al} \cdot \exp(-M_{Al}) - f_{Al} \cdot \exp(-M_{Al})\}, \quad (1.17)$$

Використання умови незалежності інтенсивності РП для КЗР від дисторсій ґратки дозволяє визначити значення x в епітаксійних структурах.

У випадку товстих шарів відношення інтенсивності, дифрагованої від структури $I(x)$ до інтенсивності підкладки $I(0)$, згідно [58] можна записати:

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \frac{|F^2(x)|}{|F^2(0)|} \cdot \frac{\sin(2\vartheta_S) \cdot (1 + \cos^2 2\vartheta_L) \cdot \mu_S}{\sin(2\vartheta_L) \cdot (1 + \cos^2 2\vartheta_S) \cdot \mu_L(x)}, \quad (1.18)$$

де $\mu_L(x)$ - лінійний коефіцієнт поглинання епітаксійного шару, μ_S - лінійний коефіцієнт поглинання підкладки, ϑ_L , ϑ_S - кути Бреґґа, відповідно, для плівки та підкладки.

У випадку тонких епітаксійних шарів інтегральна інтенсивність пропорційна величині розсіюючого об'єму, тобто товщині шару. Інтенсивність дифрагованого пучка РП від підкладки також залежить від товщини плівок. Для КЗР, де ефект екстинкції незначний, відношення I_S/I_L можна записати згідно [57]:

$$\frac{I_S}{I_L} = \frac{I(0) \cdot \exp(-2 \cdot \mu_L(x) \cdot t / \sin(\vartheta_S))}{I(x) \cdot [1 - \exp(-2 \cdot \mu_L(x) \cdot t / \sin\vartheta_L)]}. \quad (1.19)$$

Оцінка складу епітаксійних шарів даним методом має хороше узгодження з результатами мікрозондового аналізу для невеликих значень x . Основна помилка у визначенні цього параметра вноситься тим, що інтенсивність дифрагованого пучка залежить від реальної структури кристала (для КЗР 200 - сильніше, для 600 - слабше). Отже показано, що інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів пропорційна структурному фактору, і вимірювання її зміни для КЗР дозволяє контролювати параметр нестехіометрії, або концентрацію домішки, локалізованих в ґратці.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ I

Проведено огляд наукових джерел по дослідженню аномального розсіяння поблизу K -країв поглинання речовин при дослідженнях багат шарових структур.

Розглянуті теоретичні основи та методи дослідження аномальної дифракції, зокрема метод визначення полярності за величиною стрибка інтенсивності [5-8,10], енергодисперсні дослідження поведінки інтегральної відбивної здатності в області аномальної дисперсії рентгенівських хвиль, що дало змогу ближче (близько 1eВ) підійти до K -краю поглинання Ga і As в кристалах GaAs [12,13].

Також показані залежності дійсних $\Delta f'$ та $\Delta f''$ уявних поправок до атомних формфакторів Ga і As поблизу K -країв поглинання. Розглянуті особливості як дифракції Брегга, так і Лауе-дифракції рентгенівських променів для квазізаборонених рефлексів в монокристалах GaAs.

Показано, що інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів пропорційна структурному фактору, і вимірювання її зміни для КЗР дозволяє контролювати параметр нестехіометрії, або концентрацію домішки, локалізованих в ґратці.

РОЗДІЛ II.

ЗАСТОСУВАННЯ ОДНОКРИСТАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ВИМІРЮВАНЬ ІВЗ НА НЕПЕРЕРВНОМУ СПЕКТРІ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

Вступ

При вимірюванні інтенсивності дифракційних максимумів в області аномальної дисперсії нами використовувались традиційні джерела рентгенівських променів – рентгенівська трубка (з CuK_{α} – випромінюванням, $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$).

Однак в умовах подавлення кратних гармонік для заданих довжин хвиль тормозного спектру не можливо отримати значення вимірюваних інтенсивностей у випадку застосування багатокомпонентних монохроматизуючих пристроїв. Тому нами використовувалась проста схема дифракції, що реалізується на однокристальному спектрометрі (ОКС) де у якості монохроматора використовувався сам досліджуваний кристал [6].

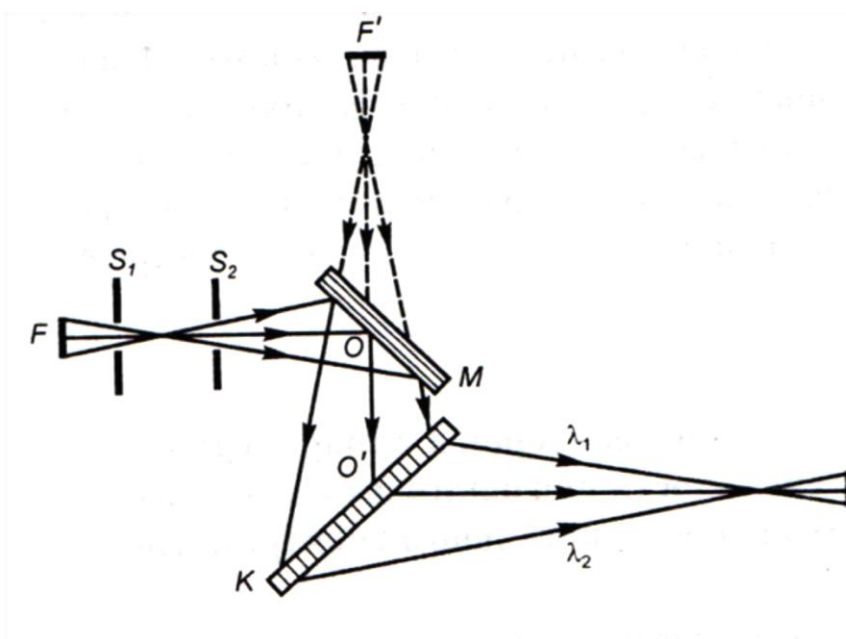


Рис. 2.1. Схема ходу променів в ОКС зйомці (F та F' – фокус трубки та його уявне зображення, M – монохроматор, K – кристал в положенні Лауе-дифракції)

Такий спрощений підхід має ряд недоліків (відсутність можливості вимірювати інтенсивності падаючого пучка I_0 , недостатня поляризація рентгенівських променів, відмінна від нуля дисперсія), однак дозволяє отримати

значення важливих дифракційних характеристик і параметрів, кількісно описує ступінь структурної досконалості кристалу.

2.1. Вимірювання К-краю поглинання рентгенівського випромінювання за допомогою суцільного (неперервного) спектра

Коли електрон гальмується на дзеркалі анода, то уся його кінетична енергія переходить в енергію рентгенівських квантів та передається атомам металу через зіткнення, тобто: $\frac{mv^2}{2} = eU$. Зв'язок енергії та довжини хвилі фотона дозволяє отримати вираз для короткохвильової границі спектра гальмівного випромінювання;

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,39}{U_a} \quad (2.1)$$

де h – постійна Планка, e – елементарний заряд, c – швидкість світла, U_a – анодна напруга [30].

Отримане рівняння визначає короткохвильову границю суцільного спектра. Процеси, що приводять до його виникнення, обумовлені інтенсивним гальмуванням електронів у матеріалі анода. При переміщенні в матеріалі анода лише дуже мала частина електронів гальмується миттєво або після кількох зіткнень з атомами матеріального середовища. Основна маса електронів пучка задіяна в багаторазових зіткненнях з атомами середовища, передаючи їм більшу частину кінетичної енергії, що веде до значного нагрівання анода. Окрім цього, значна частина енергії первинних електронів витрачається на іонізацію, тобто на вибивання вторинних електронів з атомів речовини.

Розподіл інтенсивності рентгенівського випромінювання (I_λ) від довжини хвилі наведено на рис. 2.2 і задається неперервною кривою з максимумом.

Положення короткохвильової границі, згідно з рівнянням (2.1), зменшується при збільшенні напруги на рентгенівській трубці. Максимум на кривих спостерігається при $\lambda \sim 1,5\lambda_{min}$ і також зсувається в короткохвильову область при зростанні напруги.

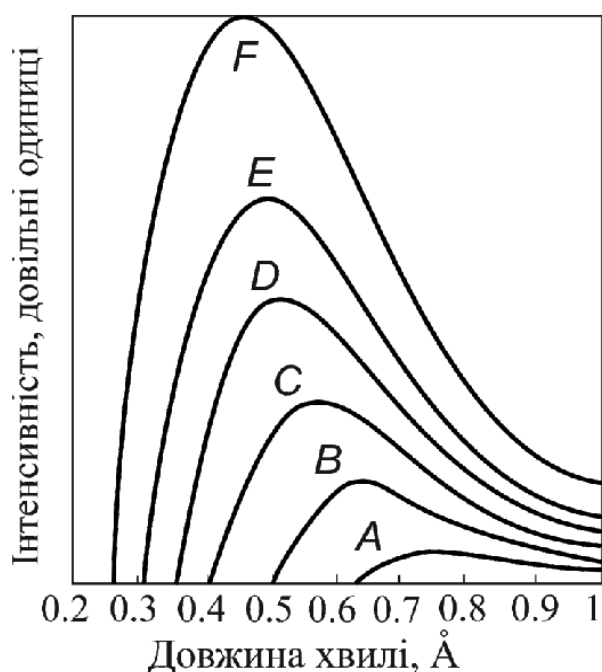


Рис. 2.2. Спектр гальмівного випромінювання рентгенівської трубки при різних напругах А) $U = 20$ кВ, В) $U = 25$ кВ, С) $U = 30$ кВ, D) $U = 35$ кВ, Е) $U = 40$ кВ, F) $U = 50$ кВ.

Характерно, що положення короткохвильової границі не залежить від матеріалу анода, а визначається лише величиною напруги, що подається на трубку [30].

2.2. Вимірювання ІВЗ на неперервному спектрі рентгенівських променів

Для пучка променів неперервного спектру, які падають на кристал згідно з законом Брегга вибиратимуться не лише довжина хвилі λ , але й вищі гармоніки λ/n ($n = 2, 3, \dots$), які не є забороненими. Вищі гармоніки можуть бути подавлені кристалом монохроматором. Для типових *Si* та *Ge* кристалів, що використовуються для монохроматизації РП, енергетична роздільна здатність складає $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ при цьому напівширина кривої коливання досягає кілька кутових секунд. Метод подавлення вищих гармонік багатоканальним аналізатором добре підходить до синхротронного випромінювання. В випадку використання неперервного спектру випромінювання рентгенівської трубки застосування цього методу майже неможливо із-за слабкої інтенсивності. Тому ми застосовували метод зміни анодної напруги, використовуючи формулу 2.1. Вибираючи певним чином анодну напругу, можна позбутися вищих гармонік для

інтервалу довжин хвиль поблизу K -країв поглинання, де проводяться вимірювання.

Другою важливою проблемою при вимірюваннях на суцільному спектрі рентгенівської трубки є наявність двох станів поляризації РП. Оскільки позбутись цього експериментальним шляхом неможливо, в наших експериментах ми враховували цей факт. Інтенсивність первинного променя, що падає на кристал можна представити у вигляді

$$I_0 = I_h + I_v \quad (2.2)$$

I_h , I_v - відповідно, паралельна і перпендикулярна складові інтенсивності променя.

Тоді фактор лінійної поляризації можна представити у вигляді:

$$Q = (I_h - I_v)/I_0 \quad (2.3)$$

поляризаційний фактор, виражений через Q матиме вигляд:

$$P = 1/2[(1+Q)+(1-Q)\cos^2 2\theta]. \quad (2.4)$$

У випадку малих кутів Бреґга вклад кожної з поляризацій приблизно однаковий і тоді P , як слідує з (2.4) дорівнюватиме одиниці. Оскільки нами планувалось вивчення товщинних осциляцій інтенсивності з допомогою ОКС, то необхідно було дослідити як впливає наявність двох поляризацій РП в кристалі на їх видимість. З цією метою був проведений розрахунок товщинних залежностей ІВЗ для кожного з полів, а також сумарна картина (рис.2.3).

Як слідує з цього рисунка наявність двох поляризацій приводить до незначного змазування картини осциляцій, але вони залишаються видимими. Це відбувається тому, що період коливань досить великий і незначна різниця в періодах для кожної з поляризацій слабо впливає на сумарну картину маятникових осциляцій.

Одним з основних недоліків однокристального спектрометра (ОКС) є відсутність можливості вимірювання інтенсивності випромінювання, що падає на кристал (I_0). Таким чином, безпосередньо використовувати ОКС для визначення найважливіших характеристик динамічного розсіювання неможливо, так як невідомою є апаратурна функція кутової розбіжності РП ω , котра включає в себе

ряд параметрів, які не піддаються розрахунку. Реальна ж крива відбиття для кристала у випадку ОКС суттєво розширена в порівнянні з власною шириною відбиття ідеального кристала за рахунок невідомої апаратурної функції, котра в свою чергу залежить від спектральної $\Delta\lambda$ і кутової $\Delta\vartheta$ розбіжності падаючого випромінювання, які залежать від геометрії установки (ширини щілин, віддалі між ними, ширини фокуса рентгенівської трубки) та ряду інших інструментальних факторів. Крім того, величина ω повинна залежати і від типу рефлекса, що реалізується в експерименті.

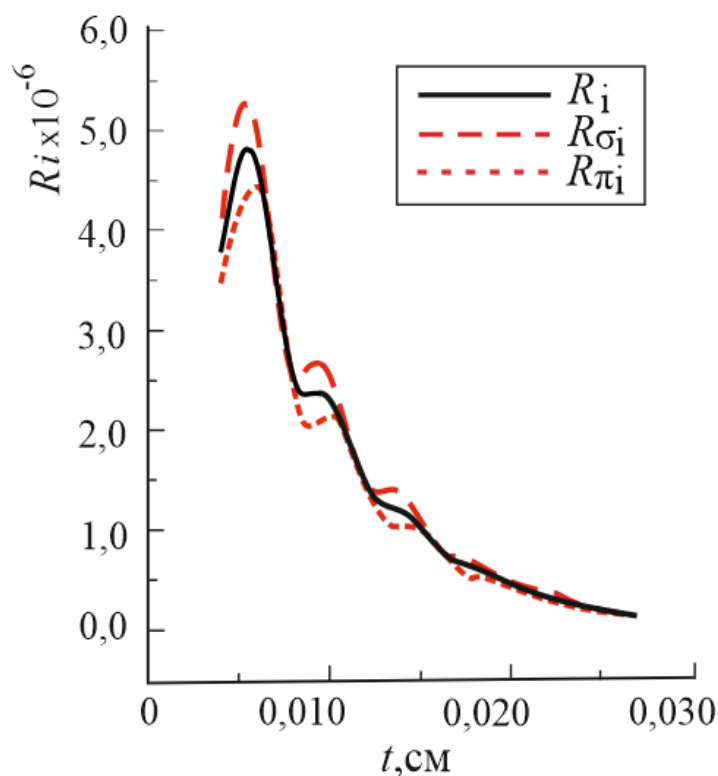


Рис.2.3. Товщинні залежності ІВЗ КЗР 200 для *GaAs* для хвильових полів з двома поляризаціями: штрихова крива – σ -поляризація, пунктирна – π -поляризація, суцільна крива – сумарна поляризація.

Вказаних труднощів можна уникнути, якщо використати додатково відбиття від еталонного досконалого кристала. Інтегральну інтенсивність пучка I_0 з довжиною хвилі λ , дифраговану досконалим кристалом, можна виразити через інтегральний коефіцієнт відбиття $R_i(\Delta\vartheta)$:

$$I_{E\lambda} = I_{0\lambda} R_i(\Delta\vartheta) \omega_e \quad (2.5)$$

У випадку порушеного кристала, що містить хаотично розподілені дефекти, можна записати аналогічний вираз, замінивши $R_i(\Delta\vartheta)$ формулою для інтегральної відбиваючої здатності реального кристала, в котру входить характеристика структурної досконалості (статичний фактор Дебая-Валлера L_h):

$$I_r = I_{0\lambda} I_R \omega_r(\Delta\lambda, \Delta\vartheta) \quad (2.6)$$

Проведені експериментальні дослідження і розрахунки показали, що величина ω_r/ω_e мало відрізняється від одиниці незалежно від ступеня структурної досконалості кристалів, типу відбиття, рівня поглинання. Тому розгляд відношення $I_r/I_{e\lambda}$ дозволяє виключити з розрахунку невідомі величини $I_{0\lambda}$ і ω :

$$I_r / I_{e\lambda} = I_R(L) / R_i(\Delta\vartheta) = f(L) \quad (2.7)$$

що в кінцевому рахунку дає можливість розрахувати шукані параметри структурної досконалості, використовуючи відомі вирази для I_R і $R_i(\Delta\vartheta)$. Ширина спектрального вікна $\Delta\lambda$ безпосередньо зв'язана з розбіжністю пучка РП $\Delta\vartheta$ і визначається із двох рівнянь Вульфа-Брегга, записаних для двох променів, що обмежують первинний пучок і падають на кристал під кутами $\vartheta_0 + \Delta\vartheta/2$ і $\vartheta_0 - \Delta\vartheta/2$, де ϑ_0 - кут падіння на кристал центрального променя. Тоді неважко отримати вираз для $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 = 4d \cos\vartheta \sin\frac{\Delta\vartheta}{2} = 4d \cos\vartheta \sin(\arctg\frac{s+f}{2l}) \quad (2.8)$$

де s – розміри щілини, f - фокус трубки, l - віддаль від фокуса до зразка.

З цієї формули слідує, що відповідним вибором розмірів щілин s , фокуса трубки f і варіюючи віддаль від фокуса до зразка l спектральне вікно можна зробити досить малим. В наших експериментах ці величини вибирались з умовою забезпечення достатньої інтенсивності корисного сигналу. Для довжин хвиль, далеких від країв поглинання атомів, при обчисленні функцій атомного розсіювання можна відкинути всі члени, крім першого [26]. Однак їх значення можуть бути значними для частот, близьких до країв поглинання.

Часова залежність інтенсивності випромінювання рентгенівських трубок вимагає виправлення і нормалізації інтенсивності вимірних рефлексів. Ця інтенсивність масштабується до постійної монітора з врахуванням статистики вимірювань і мертвого часу [37].

Оскільки значення інтегральної інтенсивності (II) при реєстрації 200 лауе-рефлексу в області довжин хвиль, розташованих між K -краями поглинання, близькі до фонових значень ($k_f = i_f/i_d = 2,0$, де i_f і i_d - відповідно густина імпульсів при вимірюваннях фону і дифрагованого пучка), то необхідна точність вимірювання 1% досягалась шляхом набору кількості імпульсів і багатократного числа проходів по енергіях. Статистична помилка вимірювань інтегральної інтенсивності в присутності фону визначалась як

$$\varepsilon(i_d) = \frac{1}{\sqrt{i_d T}} \sqrt{1 + 2k_f} \quad (2.9)$$

де T - час виміру II. Для наших експериментів $k_f = 2.0$ і при $\varepsilon \approx 0.01$ час вимірювання в кожній точці, в залежності від довжини хвилі, при умові виконання нормального закону розподілу помилок складав 40 - 200 сек.

2.3. Методи розрахунків та експериментального виміру атомних форм-факторів та дисперсійних поправок

Проблема обчислення дисперсійних поправок до функцій атомного розсіювання f' і f'' є досить складною. Найбільш точним методом обчислення дійсної частини поправок є її знаходження через експериментально виміряні значення коефіцієнтів фотоелектричного поглинання. Відомо [47], що між лінійним коефіцієнтом поглинання і уявною частиною електронної поляризованості існує співвідношення:

$$\mu(\omega) = 16\pi / (V\omega c) \cdot [f''_{Ga}(\omega) + f''_{As}(\omega)] \quad (2.10)$$

де $\mu(\omega)$ - значення нормального коефіцієнта поглинання, f'' – уявна дисперсійна поправка частин для атомів Ga і As,

Аномальні поправки до фактора розсіювання можна представити як

$$f' = \sum_n f'_n \quad f'' = \sum_n f''_n, \text{ де}$$

$$f'_n(\omega) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \omega_{in} \left(\frac{dg}{d\omega} \right)_{in} \left[\frac{\omega_{in} - \omega}{(\omega_{in} - \omega)^2 + \Gamma_{in}^2 / 4} + \frac{\omega_{in} + \omega}{(\omega_{in} + \omega)^2 + \Gamma_{in}^2 / 4} \right] d\omega_{in} \quad (2.11)$$

$$f''_n(\omega) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \omega_{in} \left(\frac{dg}{d\omega} \right)_{in} \frac{\Gamma_{in} / 2}{(\omega_{in} - \omega) + \Gamma_{in}^2 / 4} d\omega_{in} \quad (2.12)$$

де $dg/d\omega$ - густина осцилятора, ω_{in} - енергія переходу з основного n до i -го стану.

Значення $dg/d\omega$ може змінюватись значно повільніше, в порівнянні з функцією Лоренца. Тоді густину осцилятора можна представити як $(dg/d\omega)_n \approx (2/\pi\omega) f''_n(\omega)$. Але оскільки значення $dg/d\omega$ в області K -країв поглинання змінюється швидше, ніж функція Лоренца, то тонка структура залежить не лише від густини валентних електронів, але й від сили осцилятора g . Тому густина

осцилятора запишеться як $\frac{dg}{d\omega} = \frac{2}{\pi\omega} [f''_n(\omega)]_{\Gamma_{in} \rightarrow 0}$.

Коли підставити це значення в (2.11) то отримаємо співвідношення:

$$f'_n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty [f''_n(\omega_{in})]_{\Gamma_{in} \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{in} / 2}{(\omega_{in} - \omega) + \Gamma_{in}^2 / 4} d\omega_{in}. \quad (2.13)$$

Таким чином, значення $(dg/d\omega)_n$ може бути отримане згорткою $f''_n(\omega)$ з функції Лоренца. За виключенням числового множника розподіл осциляторів і зміна коефіцієнта поглинання в залежності від частоти описується одним і тим же законом. Значить густину осциляторів можна визначити емпірично на основі експериментальних значень коефіцієнта фотоелектричного поглинання. В даних розрахунках значення Γ_{in} можна апроксимувати класичним демпфуючим фактором біля K -краю поглинання [45]. При цьому $\{f''_n(\omega)\}_{\Gamma_{in} \rightarrow 0}$ можна представити емпіричною формулою:

$$\{f''_n(\omega)\}_{\Gamma_{in} \rightarrow 0} = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \left(\frac{\omega_n}{\omega} \right)^{q_n-1} \cdot (q_n - 1) \cdot g_n, & \omega > \omega_n \\ \{f''_n(\omega)\}_{\Gamma_{in}} = 0, & \omega < \omega_n \end{cases} \quad (2.14)$$

де g - сила осцилятора з енергією ω_n . Значення g і q_n взяті із [3]. Враховуючи ці допущення вираз для дійсної частини поправок до функції атомного розсіювання запишеться у вигляді:

$$f'_n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \{f''_n(\omega_{in})\}_{\Gamma_{in} \rightarrow 0} \left[\frac{\omega_{in} - \omega}{(\omega_{in} - \omega)^2 + \Gamma_{in}^2 / 4} + \frac{\omega_{in} + \omega}{(\omega_{in} + \omega)^2 + \Gamma_{in}^2 / 4} \right] d\omega_{in} \quad (2.15)$$

Формули (2.14) та (2.15) використовувались в подальшому для розрахунків дисперсійних поправок.

Розглянемо як змінюється функція атомного розсіювання в залежності від частоти падаючого випромінювання в багатоатомній речовині. На рис. 2.4 наведені частотні залежності значень дійсних поправок для бінарного кристалу GaAs з атомами As та Ga. Для дуже великих частот в порівнянні з частотою K -краю поглинання, значення обох поправок наближаються до нуля. Навпаки, для частот менших, ніж край поглинання, значення дійсної частини поправки приймає досить велике значення які можуть бути співмірні з функціями атомного розсіювання [6].

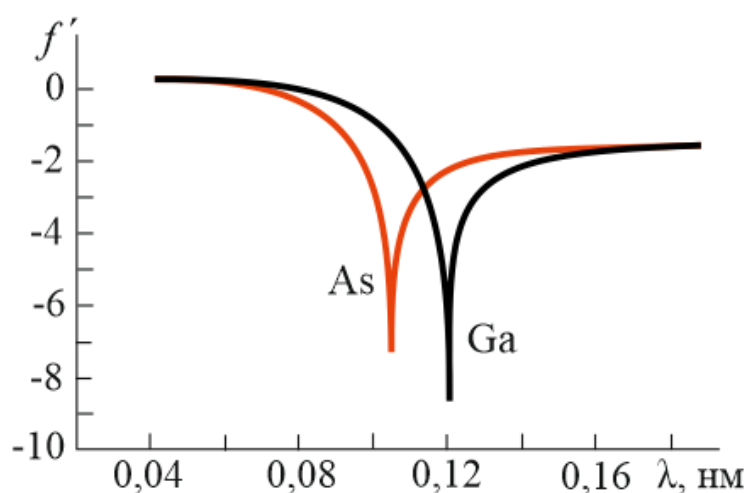


Рис. 2.4. Енергетична залежність дисперсійних поправок для атомів As та Ga у кристалі GaAs.

Для поліпшення точності розрахунків значень поправок до функції атомного розсіювання потрібно враховувати наступні моменти. Це вплив *непружного розсіювання* (термодифузне і комптонівське розсіювання) на лінійний коефіцієнт поглинання. Цей ефект призводить до помилки в визначенні $f'(\omega)$ за

допомогою $f''(\omega)$ при використанні дисперсійних співвідношень. Та вплив *теплових коливань*, внесок яких може перевищувати точність знаходження фактора атомного розсіювання.

Одним з важливих моментів при вимірюваннях ІВЗ для КЗР є питання впливу *термодифузного розсіювання* (ТДР). Як показано в [30], для GaAs цей ефект складає лише 0.11% навіть для високоіндексних рефлексів. Тому в нашому випадку для рефлексів 200 ним можна знехтувати.

Ще одним джерелом помилок при вимірюваннях на КЗР може бути вплив *багатохвильових відбиттів*. Для уникнення впливу багатохвильових рефлексів шляхом азимутального сканування вибирались кутові області, де було присутнє лише базове 200 відбиття.

Досить точним методом вимірювання дисперсійних поправок, особливо їх дійсної частини є *рентгенівська інтерферометрія*, основою якої є динамічна теорія розсіювання.

Вперше ця методика була запропонована У. Бонзе і М. Хартом [51, 52]. Сутність такої методики полягає в вимірюваннях показника заломлення по фазового зсуву інтерференційної картини в разі (б) в порівнянні з (а) з використанням так званого LLL-інтерферометра в положенні Лауе дифракції (див. рис. 2.5).

Фазовий зсув безпосередньо пов'язаний з показником заломлення n :

$$p = (n - n_a) \cdot t / \lambda, \quad (2.16)$$

де n_a - показник заломлення повітря; t - товщина досліджуваного зразка.

Усі інтерферометричні вимірювання показників заломлення пов'язані фазовим зсувом смуг, положення яких залежать від реальної частини функції атомного розсіювання.

$$P = \frac{p\lambda}{p\lambda/2} = 2 \sum_j \{Z_j + f_j'(\omega, 0)\} / \sum_j \{Z_j + f_j'(2\omega, 0)\}. \quad (2.17)$$

Особливістю методу, заснованого на співвідношенні (2.17), є той факт, що воно не містить такого важливого параметра як товщина кристала. Дослідження показали, що такі вимірювання є дуже ефективними в області К-країв поглинання,

де $f'(\omega, 0)$ – суттєва частина Z_j . І це спрощення може бути дуже корисним, коли можна використовувати теоретичні значення $f'(2\omega, 0)$ в (2.17).

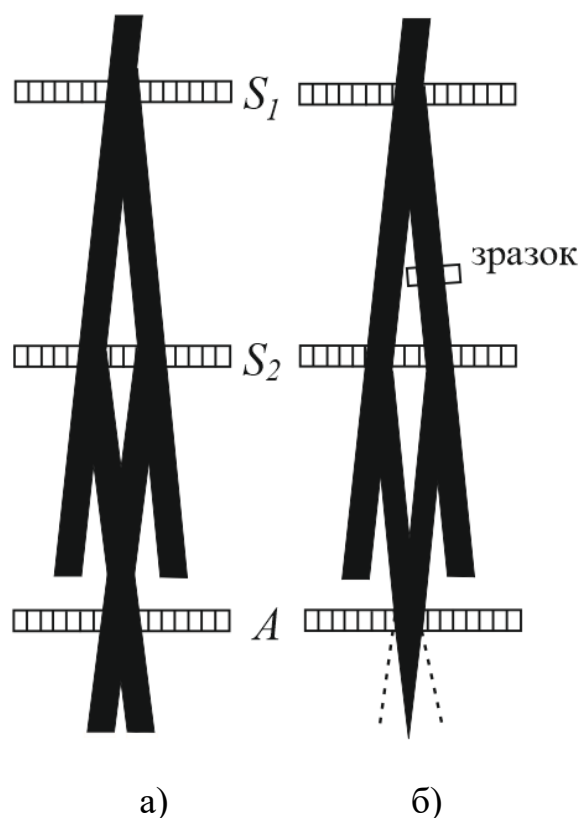


Рис. 2.5. Схема експерименту з *LLL*-інтерферометром [54] S_1 — кристал-розщепитель, S_2 — дзеркало, A -аналізатор: (а- прибор без зразка и б – зі зразком).

Як показано в [52], помилка при цьому допущенні буде значно меншою, ніж в разі експериментального вимірювання товщини зразків. Використовуючи цю методику, автори роботи [40] отримали данні з роздільною здатністю 2 еВ при точності вимірювань 2% для інтервалам протяжністю 1000 еВ по обидва боки К-краю поглинання.

Існуючі методи розрахунків атомних форм-факторів f можна звести до наступних:

- метод самоузгодженого поля з урахуванням та без урахування обміну [31,32];
- наближені методи, такі як, метод Паудинга-Шермана, в яких атомні хвильові функції вважаються воднеподобними з відповідними значеннями ефективного заряду ядра [33, 34];

- метод Хартри – Фока, в якому кожен електрон розглядається як такий, що рухається в самоузгодженому полі, створюваному ядром з усіма іншими електронами, враховується також обмінна взаємодія електронів в атомі [38];
- метод Томаса-Фермі, в яких електронна оболонка розглядається як вироджений електронний газ [35, 36].

Найбільш точними значенням амплітуд атомного розсіяння, до теперішнього часу вважаються результати, розраховані по методу Хартри - Фока. При використанні цього методу значення функцій атомного розсіювання по Хартри - Фоку для монокристалів кремнію і германію були вираховані в [38]. В роботі [39] наведені таблиці атомних амплітуд, розраховані на основі релятивістських хвильових функцій. Однак ці розрахунки виконані в наближенні вільного атома, в той час як електронна щільність атомів в кристалах, насамперед валентні електрони, перерозподіляються в результаті взаємодії з найближчими сусідами.

Достатньо точно та акуратно вимірювання атомних амплітуд розсіювання кристалами кремнію в останні десятиліття були виконані в [40] за допомогою *прецизійного методу маятникових смуг*.

Вимірювання атомних амплітуд розсіювання для Ge (площини 111 і 222) були виконані також рядом авторів [41, 42]. У ряді робіт, зокрема в роботі Фуржімото [43,44] отримані експериментальні значення функцій атомного розсіяння для забороненого рефлексу 222 в Si.

Першою спробою визначено функції атомного розсіювання розрахунковим шляхом для бінарного кристала в області аномального розсіювання можна вважати роботи [45,29]. Данні роботи характерні наявністю більшої кількості рефлексів, які виміряні з точністю до 0,89% та врахуванням індивідуальних гармонійних та антигармонійних температурних факторів для кожного з атомів. Цікаві спроби дослідити область аномальної дисперсії за допомогою *енергодисперсної дифрактометрії* були зроблені групою японських дослідників [48-50].

Для значень частот випромінювання, які трохи відрізняються від частот, відповідних K - краям поглинання розсіюючих атомів, функція атомного

розсіювання може істотно залежить від частоти. Дійсно, існує аномальне розсіювання яке тісно пов'язане з аномальною дисперсією випромінювання в розсіючій речовині. Тому навіть для частот, що значно відрізняються від частоти власного поглинання, не можна повністю нехтувати ефектом дисперсії. Якщо розсіяна хвиля, протилежна по фазі падаючої хвилі, то функція розсіювання позитивна, якщо $\omega \ll \omega_S$, то f – негативна.

Квантову теорію дисперсії розвинув Г. Хенль [47], який виходив з виразу для показника заломлення, але використав формулу сили осцилятора $g(\omega)$, з урахуванням екранування даного рівня зовнішніми електронами.

В основі розрахунку дисперсійних поправок лежать напівкласичні уявлення Д.Т. Кромера [46], який розглядає розсіюючу здатність атома як сукупність осциляторів. Числу та силі осциляторів g_S з власною частотою ω_S в квантовій теорії відповідають ймовірності переходів. Згідно [47] можемо записати

$$\Delta f = \sum_S \int_{\omega_S}^{\infty} \frac{\omega^2 (dg/d\omega)}{\omega_i^2 - \omega^2} d\omega, \quad (2.18)$$

де $dg/d\omega$ - щільність осциляторів, а ω_i - частота падаючого випромінювання. Основною трудностю при такому розрахунку є визначення сил осциляторів g_S , які пов'язані з коефіцієнтом поглинання μ

$$g_S = \frac{mc}{2\pi^2 e^2} \cdot \frac{\omega_S}{n-1} \mu(\omega_S). \quad (2.19)$$

Запишемо відому формулу теорії розсіювання РП, яка пов'язує показник заломлення n з функцією атомного розсіювання f :

$$n = 1 - \frac{N\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} f. \quad (2.20)$$

Лінійний коефіцієнт заломлення μ_0 для довжин хвиль з частотою ω_S буде знаходитись як

$$\mu_0 = \frac{4\pi N e^2}{m\omega c} f''. \quad (2.21)$$

Можна також записати вирази для f' і f'' :

$$f' = \frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_S^2)}{(\omega^2 - \omega_S^2)^2 + k^2 \omega^2}, \quad f'' = \frac{k\omega^3}{(\omega^2 - \omega_S^2)^2 + k^2 \omega^2} \quad (2.22)$$

Згідно (2.22) f'' - завжди додатна, тому коефіцієнт уявної частини f завжди означає компоненту розсіювання диполем, фаза якого відстає на $\pi/2$ від первинної хвилі. Вплив уявної частини залягає у тому, що до результуючої розсіяною хвилі додається компонента, фаза якої в кожній точці середовища протележна фазі первинної хвилі. Тому виходить прогресуюче зменшення амплітуди прохідної хвилі, або, іншими словами, поглинання.

Ще одним з надійних методів експериментального знаходження дисперсійних поправок є вимір *маятникових осциляцій інтенсивності*. Вперше маятникові осциляції спостерігали експериментально в скоєних кристалах кремнію в роботах N.Koto [53]. Інтенсивність хвильового поля яке утворюється в результаті інтерференції падаючої і відбитої хвиль, пов'язана з геометричним структурним фактором, від якого залежить екстинкційна довжина 0Λ :

$$I_{hkl} = A\pi^2 \Delta_0^{-2} \cos e \cdot c^2 \cdot \vartheta \{ J_0(\pi \cdot l \cdot \Delta_0^{-1}) \}^2, \quad (2.23)$$

де A — константа, а $\Delta_0 = \lambda \cdot \cos\vartheta / P \cdot |X_{hkl}|$.

Проводячи точні виміри положень смуг, можна отримати досить достовірні значення геометричного структурного фактора для великого числа рефлексів, з яких можна визначити функцію атомного розсіювання.

Використання цієї методики присвячені і роботи [54, 55]. У них показана можливість вивчення дисперсії РП з досить високою точністю без вимірювання інтенсивності рентгенівських відображень [54]. Знаючи кут клина і вимірюючи відстань між смугами, можна визначити абсолютні значення структурної амплітуди $|F_H + \Delta F_H|$ і таким чином абсолютні значення дисперсійних поправок $|\Delta F_H|$. Однак в таких визначеннях необхідно враховувати вплив температури, мінливість геометричних параметрів зразка, ступінь досконалості кристала і т.д., що значно ускладнює задачу і знижує можливу точність. Тому в роботі [55] проводилось визначення не абсолютних значень структурних амплітуд, а їх залежність від довжини хвилі падаючого випромінювання.

Для довжин хвиль $\lambda \leq \lambda_K$ $\Delta F_H \approx 0$ і період маятникових смуг Λ_0 може бути обраний в якості еталона. Використовуючи співвідношення Λ_0/Λ для різних довжин хвиль, отримуємо

$$\frac{\Lambda_0}{\Lambda} = \frac{\cos\theta_0}{\cos\theta} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{|F_H + \Delta F_H|}{F_{H0}} = A \cdot \frac{P \cdot \lambda}{\cos\theta} \cdot |F_H + \Delta F_H|, \quad (2.24)$$

$$\text{де } A = \frac{\cos\theta_0}{P_0 \cdot \lambda_0 |F_{H0}|}.$$

Таким чином, співвідношення (2.24) дозволяє отримати значення $|F_H + \Delta F_H|$ для різних довжин хвиль, включаючи область К-краю поглинання в відносних одиницях, що виключає необхідність врахування впливу різних чинників на визначення структурних амплітуд.

Отже приведені методи знаходження дисперсійних поправок до функції атомного розсіяння та показані складнощі і значні труднощі при розрахунку дисперсійних поправок.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II.

В цьому розділі показані основні методичні аспекти застосування однокристалного спектрометра (ОКС) для вимірювань інтегральних відбивних здатностей (ІВЗ) на неперервному спектрі рентгенівських променів.

Розглянуті проблеми при вимірюваннях на суцільному спектрі рентгенівської трубки, зокрема наявність двох станів поляризації РП. Оскільки позбутись цього експериментальним шляхом неможливо, в наших експериментах ми враховували цей факт.

Враховані основні переваги і недоліки при вимірюванні на однокристалном спектрометрі (ОКС). Основним недоліком є відсутність можливості вимірювання інтенсивності випромінювання, що падає на кристал (I_0). Таким чином, безпосередньо використовувати ОКС для визначення найважливіших характеристик динамічного розсіювання неможливо, так як невідомою є функція кутової розбіжності РП ω , яка включає в себе ряд параметрів, які не піддаються розрахунку.

Розглянуті основні методи розрахунків та експериментального виміру атомних форм-факторів та дисперсійних поправок. Проблема обчислення дисперсійних поправок до функції атомного розсіювання $\Delta f'$ та $\Delta f''$ є достатньо складною, особливо для бінарних кристалів. Найбільш точним методом обчислення дійсної частини поправок є знаходження їх через експериментально виміряні значення коефіцієнтів фотоелектричного поглинання. Також показана можливість використання інших методів для знаходження дисперсійних поправок, таких як метод енергодисперсної дифрактометрії, рентгенівська інтерферометрія, метод маятникових осциляцій інтенсивності, розглядання розсіюючого атома як сукупність осциляторів. Дослідження аномального розсіювання рентгенівських променів поблизу К-краю поглинання методом маятникових смуг.

РОЗДІЛ III.

ОСОБЛИВОСТІ БРЕГГ-ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ В ОБЛАСТІ К-КРАЇВ ПОГЛИНАННЯ КОМПОНЕНТ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

Вступ

Для досконалих зразків достатньо великих розмірів (товщина значно перевищує довжину екстинкції РП) дифракція РП досить добре описується в рамках динамічної теорії розсіювання ідеальним кристалом [59,1]. В умовах динамічної дифракції РП слабкі деформації кристалічної ґратки (порядку величини діелектричної сприйнятливості кристалу 10^{-7} - 10^{-6}) приводять до суттєвих змін дифракційних параметрів внаслідок порушення когерентності хвильових полів. Це служить основою для діагностики слабо спотворених кристалів.

Не дивлячись на теоретично передбачену чутливість надструктурних (квазізаборонених) рефлексів до наявності дальнього порядку в кристалах і хімічного складу (стехіометрії) [61,62], були відсутні які-небудь надійні експериментальні докази існування самих динамічних ефектів для КЗР при розсіюванні РП в бінарних кристалах.

Основною причиною цього факту очевидно є як відносно велика довжина екстинкції, так і високі рівні поглинання в ряді бінарних кристалів напівпровідників. Значною перешкодою для спостереження динамічних ефектів є також і відносно низький рівень структурної досконалості таких кристалів, котрі часто характеризуються високою густиною дислокацій.

Спостереження динамічних ефектів для КЗР є актуальною задачею не лише з точки зору перевірки динамічної теорії розсіювання РП, але й для розробки нових методик вивчення розподілених і локалізованих спотворень ґратки реальних кристалів, а також їх складу. Тому метою цього розділу був пошук можливостей спостереження динамічних ефектів в бінарних кристалах для КЗР та вивчення впливу лінійних дислокацій, а також відхилення від стехіометрії на характер дифракції в залежності від параметрів дифракції і порядку рефлексу.

Енергетичні залежності ІВЗ реальних кристалів з довжинами хвиль поблизу К-країв поглинання компонент можуть бути використані для дослідження характеру розсіювання РП в залежності від рівня поглинання випромінювання, який визначається параметром $\mu \cdot t$ (де μ - нормальний коефіцієнт фотоелектричного поглинання який змінюється з довжиною хвилі РП λ для фіксованої товщини кристалу t). Крім того з їх допомогою можна вивчати залежність характеристик структурної досконалості кристалу (L та μ_{DS}) від дифракційних параметрів (довжини хвилі і вектора дифракції \vec{H}).

3.1. Дифракція рентгенівських променів в GaAs при рівності нулю дійсної частини структурного фактора

В роботах [20,63] було показано, що для опису поведінки інтенсивності дифракційного максимуму поблизу К-краю поглинання речовини потрібно використовувати формули динамічної теорії розсіювання, яка враховує вклад дійсної (χ_{th}) і уявної частин (χ_{ih}) функції атомного розсіювання в поляризованість χ кристала.

При вивченні особливостей дифракції РП для КЗР великий інтерес викликає випадок, коли дійсна частина структурного фактора для h -го відбиття з врахуванням поправок до функцій атомного розсіювання на аномальну дисперсію $f_0(\vec{h}) + f'(\omega)$ може бути рівна нулю.

Ситуація, коли $f_0(\vec{h}) + f'(\omega) = 0$, була реалізована експериментально в [64] при вимірах інтегральних інтенсивностей (II) поблизу К-краю поглинання Ge.

Даний розділ присвячений вивченню характеру розсіювання РП для КЗР в реальних кристалах GaAs у випадку, коли дійсна частина структурного фактора рівна нулю, а також виясненню впливу структурних дефектів і нестехіометрії на поведінку II дифракційних максимумів цієї області довжин хвиль.

Атомний фактор розсіювання f РП, як відомо, має вигляд:

$$f = f_0(\vec{h}) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (3.1)$$

де $f_0(\vec{h})$ - нормальне значення функції атомного розсіювання для h -відбиття, $f'(\omega)$ і $f''(\omega)$ - відповідно, дійсна і уявна поправки до $f_0(\vec{h})$ за рахунок аномальної дисперсії, які залежать від частоти ω РП.

Ці поправки особливо істотні поблизу К-країв поглинання компонентів. Із (3.1) слідує, що реалізувати умову $f_0(\vec{h}) + f'(\omega) = 0$ можна, використовуючи відбиття з великими значеннями дифракційного вектора, де $f_0(\vec{h})$ зменшується з ростом (\vec{h}) , при вимірах поблизу К-краю, де поправки $f'(\omega)$ великі.

Випадок, коли структурний фактор F_h визначається повністю уявною частиною f_{ih} , був реалізований в [64] для кристала Ge. В бінарних же кристалах, наприклад GaAs, ситуацію, коли $F_{rh} \rightarrow 0$, легко реалізувати при використанні КЗР 200 і області довжин хвиль, розташованих між К-краями поглинання компонент:

$$F_{rh} \sim [C_{Ga} \cdot (f_{Ga} + f'_{Ga}) - C_{As} \cdot (f_{As} + f'_{As})] \rightarrow 0, \quad (3.2)$$

де C_{Ga} C_{As} - атомні концентрації компонент Ga та As). Атоми ґратки типу сфалериту для відбиттів типу $h+k+l=4n+2$ ($n=0,1,\dots$) розсіюють в протифазі. Звідси випливає, що рівність структурного фактора нулю, викликана тим, що існує область, де $(f_0 + f'_{Ga}) = (f_0 + f'_{As})$ в проміжку довжин хвиль між К-краями поглинання (рис.3.1). В цій області довжин хвиль для КЗР виявляється значною уявна частина функції атомного розсіювання $f''(\omega)$ за рахунок стрибка поглинання на К-краї атомів галію $f''(\omega) \geq f_0(\vec{h}) + f'(\omega)$.

На рис.3.2 приведена векторна діаграма структурного фактору рефлексу 200 для довжини хвилі $\lambda = 0,1093$ нм, котра показує, що його результуюча величина $1/4 \cdot F_h$ має уявний характер. На цьому ж малюнку приведені енергетичні залежності коефіцієнтів Фур'є поляризованості $\chi_{rh} = -(e^2/mc^2) \cdot (\lambda^2/\pi \cdot V) \cdot F_{rh}$ і $\chi_{ih} = -(e^2/mc^2) \cdot (\lambda^2/\pi \cdot V) \cdot F_{ih}$ для КЗР 200 GaAs у вказаному інтервалі довжин хвиль. Де e^2/mc^2 - класичний радіус електрона, λ - довжина хвилі РП, а V - об'єм елементарної комірки кристала, $F_{ih} \sim f''(\omega)$.

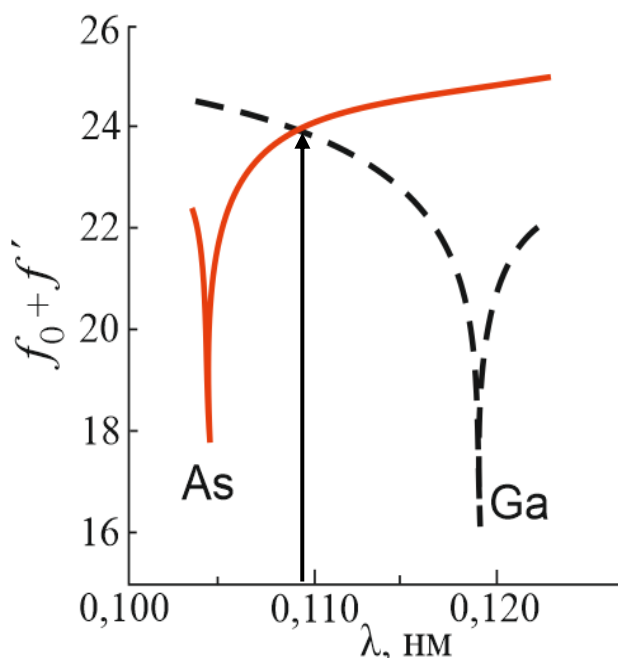


Рис. 3.1. Енергетична залежність дійсних частин атомного формфактора для атомів Ga і As. Стрілкою позначена довжина хвилі, де $(f_0 + f'_{Ga}) = (f_0 + f'_{As})$.

Дисперсійні поправки $f(\omega)$ і $f'(\omega)$ до атомних формфакторів розраховувались методом, описаним в [65] з врахуванням сил осциляторів, взятих із [46]. Можна бачити, що для довжин хвиль поблизу 0,109 нм $\chi_{ih} \gg \chi_{rh}$. Тобто уявна частина коефіцієнта Фур'є-поляризованості (χ_{ih}) істотно перевищує дійсну χ_{rh} [67]. Інтегральна відбиваюча здатність ідеального кристала для цього випадку може бути розрахована по формулах модифікованої теорії [66]:

$$R_i = \left(\frac{\gamma_h}{\gamma_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{|\chi_h|}{\sin 2 \cdot \vartheta}\right) \cdot \int R_i^y dy$$

$$R_i^y = \exp(-\mu \cdot t') (1 - 2 \cdot p \cdot \sin \delta) \cdot \left[\sin^2((t/\Lambda) \cdot \text{Re}M^{1/2}) + \sinh^2((t/\Lambda) \cdot \text{Im}M^{1/2}) \right], \quad (3.3)$$

де t - товщина кристала, $t = t \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \beta / \gamma_0 \gamma_h$ - екстинкційна довжина, $\gamma_0 \cdot \gamma_h$ - направляючі косинуси падаючого і відбитого пучка РП, ϑ - кут Брега, β - кут між поверхнею кристала і відбиваючими площинами. Важливим параметром в (3.3) є величина M , яка залежить як від χ_{rh} так і від χ_{ih} . Решта позначень відповідають прийнятим в [66].

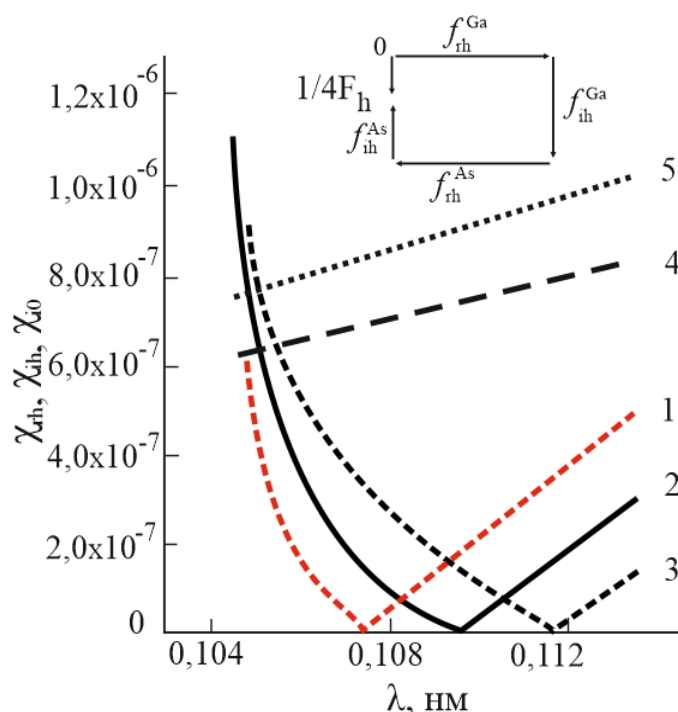


Рис.3.2. Енергетичні залежності дійсної (1) і уявної (2) частин коефіцієнта Фур'є поляризованості кристала GaAs. (3) - значення χ_0 . Рефлекс 200. На вставці приведена векторна діаграма вкладу дійсної і уявної частин атомних формфакторів компонент в структурний фактор КЗР 200.

Вплив дефектів на величину ІВЗ можна оцінити по формулах Молодкіна [60], котрі враховують вклад дифузної компоненти розсіювання на спотвореннях структури. Для підтвердження правомірності використання цих формул в випадку КЗР проводилось порівняння значень ІВЗ, розрахованих по (3.3) і формулах [1] для ідеального кристала, з врахуванням вкладу в χ_h як дійсної (χ_{rh}), так і уявної складових (χ_{ih}). Задовільне узгодження таких розрахунків дозволило далі проводити числові оцінки впливу спотворень структури на ІВЗ КЗР при різних значеннях величини статичного фактора Дебая-Валлера L для досліджуваного випадку, коли $\chi_{rh} = 0$.

Для пояснення відмінностей між експериментальним і розрахунковим ходом ІВЗ для випадку ідеального (стехіометричного кристалу) здійснена спроба вивчення впливу нестехіометрії на енергетичне положення точки $\chi_{rh} = 0$, а також на хід $Ri = f(\lambda)$. Результати таких розрахунків для дійсної частини структурного фактора F_{rh} приведені на рис.3.3.

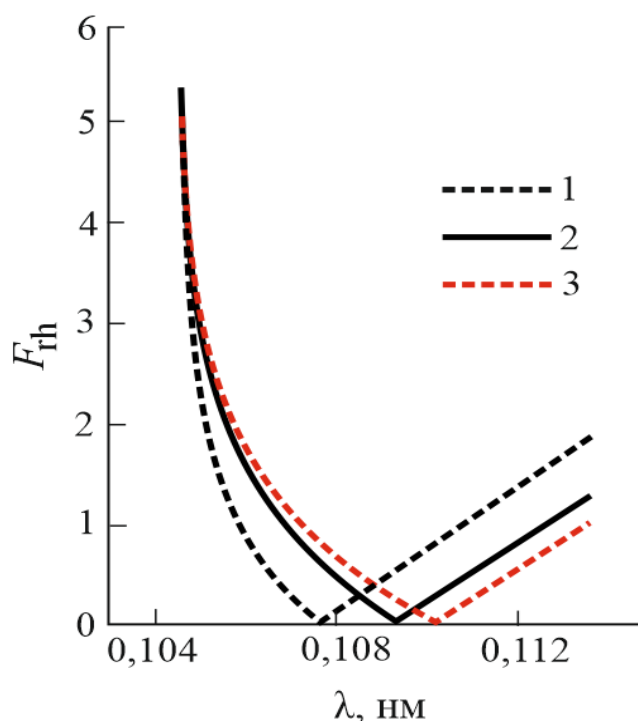


Рис.3.3. Залежність положення точки $\chi_{rh}=0$ від ступеня відхилення складу кристала від стехіометричного: 1 - $C_{Ga} - C_{As} = 0.01$; 2 - $C_{Ga} - C_{As} = 0$; 3 - $C_{Ga} - C_{As} = -0.01$.

З рисунка 3.3 можна бачити, що положення $F_{rh} = 0$ є чутливим до зміни хімічного складу кристала. Розрахункова залежність з врахуванням можливого відхилення від стехіометрії на рівні $c_{Ga}-c_{As}=0,01$, задовільно описує хід експериментальної залежності $R_i = f(\lambda)$ і положення її мінімуму. Варіації ж концентрацій компонент на рівні 10^{17} см^{-3} не приводять до помітного зсуву енергетичного положення мінімуму структурного фактора при даному значенні ширини спектрального вікна. Положення мінімуму ІВЗ ще менш чутливе до таких малих відхилень складу.

Таким чином *встановлено*, що експериментальні значення ІВЗ для квазізаборонених відбиттів не можуть бути описані теорією розсіювання, котра нехтує уявною частиною коефіцієнта Фур'є поляризованості в порівнянні з дійсною частиною цього динамічного параметра. Значення ІВЗ для довжин хвиль, де $\chi_{rh} \rightarrow 0$, описується лише уявною частиною атомного формфактора.

Також в області довжин хвиль РП, розташованих між К-краями поглинання компонентів GaAs експериментально виявлений слабо виражений мінімум відбиваючої здатності, пов'язаний з рівністю нулю дійсної частини структурного фактора.

3.2. Вплив дефектів структури і нестехіометрії в GaAs на характер дифракції рентгенівських променів в області довжин хвиль близьких до К-країв поглинання атомів підграток

Область довжин хвиль рентгенівських променів (РП), що розташована поблизу К-країв поглинання компонент кристала, характеризується цілим рядом унікальних властивостей взаємодії випромінювання з речовиною завдяки значному впливу явища аномальної дисперсії [59,68,4]. Ця різноманітність властивостей, як було показано вище, ще більше зростає при використанні так званих квазізаборонених рефлексів (КЗР) [61,62,68,69].

Метою даного параграфу є експериментальне дослідження впливу дефектів структури (хаотично розподілених дислокацій), а також нестехіометрії кристалів GaAs на ІВЗ структурних, 400, і КЗР, 200 та 600, рефлексів в області довжин хвиль $\lambda_K^{As} < \lambda_K^{Ga}$, та визначення параметрів структурної досконалості, а саме - статичного фактора Дебая-Валлера L та коефіцієнта додаткових втрат енергії РП за рахунок їх розсіювання на структурних дефектах μ_{DS} і параметра, що описує ступінь відхилення складу кристалів від стехіометричного. А також порівняння значень вказаних параметрів, одержаних за допомогою різних експериментальних методів та з використанням різних теоретичних підходів в описі величини інтегральної відбиваючої здатності (ІВЗ) реальних бінарних кристалів з врахуванням явищ аномальної дисперсії РП.

Теоретичне обґрунтування експериментальних залежностей ІВЗ реальних кристалів при використанні широко відомих формул динамічної теорії розсіювання РП [60,61] неможливе у вказаному діапазоні довжин хвиль в зв'язку з тим, що вони отримані при умові, коли $\chi_{rh} \gg \chi_{ih}$ (де χ - коефіцієнти Фур'є розкладу сприйнятливості кристалу відповідно, дійсної та уявної частини). Зміни у співвідношеннях χ_{rh} та χ_{ih} при використанні КЗР особливо відчутні якраз біля К-країв поглинання компонент, де дійсна частина цього динамічного параметру завдяки аномальній дисперсії РП змінюється дуже сильно, на відміну від уявної. Враховуючі вищесказане добуток $\chi_h \cdot \chi_{\bar{h}}$, який у полярному кристалі для hkl та $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ відбиттів характеризує ІВЗ і може бути записаний згідно [66] у вигляді:

$$\chi \cdot \chi_{\bar{h}} = |\chi_h|^2 \cdot (1 - b^2 + 2 \cdot p \cdot i \cdot \cos\delta), \quad (3.1)$$

де $|\chi_h|^2 = |\chi_{rh}|^2 + |\chi_{ih}|^2$, $b = \sqrt{2} \cdot |\chi_{ih}|/\chi_h$, $p = |\chi_{rh}| \cdot |\chi_{ih}|/|\chi_h|^2$, δ - різниця фаз, дозволяє використовувати довільні співвідношення між χ_{rh} та χ_{ih} , в тому числі і при $\chi_{rh} = 0$. Шляхом математичних перетворень можна показати, що у випадку симетричної лауе-дифракції вираз для ІВЗ тонкого ідеального кристалу записується аналогічно [60] з заміною χ_{rh} на χ_h . В розрахунках енергетичних залежностей ІВЗ $R(\lambda)$ для КЗР реального кристалу, що містить однорідно розподілені дефекти структури, використовувались формули динамічної теорії Молодкіна [60,61], які крім брегівської компоненти ІВЗ враховують також її дифузну складову з вказаними вище відповідними замінами χ_h :

$$R(\lambda) = [R_I^D(\lambda) + 2 \cdot L \cdot R_I^K(\lambda)] \cdot \exp(-\mu_{DS} \cdot t/\gamma) \quad (3.2)$$

де $R_I^D(\lambda)$, $R_I^K(\lambda)$ - ІВЗ відповідно для динамічної та кінематичної компонент розсіювання. Основні позначення величин запозичені з [1,60]. Параметри структурної досконалості L і $\mu_{DS}(\lambda)$ визначались, як методом аналізу товщинних осциляцій ІВЗ [70], так і шляхом підгонки теоретичної залежності (3.2) до експериментальних значень $R(\lambda)$. В процесі підгонки використовувався той факт, що параметр μ_{DS} пропорційний не лише λ , але й коефіцієнту Фур'є сприйнятливості кристала χ_h ($\mu_{DS} \sim (\chi_h \cdot \lambda)^2$).

Як було відмічене раніше, для КЗР в інтервалі довжин хвиль $\lambda_K^{As} < \lambda_K^{Ga}$ існує область, де F_{rh} (тобто і χ_{rh}) дорівнює нулю завдяки впливу дійсних дисперсійних поправок f' до атомних формфакторів f_0 компонент. Для цих рефлексів структурний фактор F_h має вигляд [71]:

$$F_h = 4 \cdot \{c_{Ga} \cdot [(f_0 + f')_{Ga} + f''_{Ga}] - c_{As} \cdot [(f_0 + f')_{As} + f''_{As}]\}, \quad (3.3)$$

З формули (3.3) бачимо, що в областях, близьких до К-країв поглинання, існує мінімум на енергетичній залежності ІВЗ, пов'язаний з наближенням дійсної частини F_h до нуля.

Розрахунок основного динамічного параметра χ_h для інтервалу довжин хвиль, який використовувався в роботі, приведений на рис.3.4, де показані дійсна та уявна частини Фур'є компонент поляризованості $\chi_h \sim F_h$.

Із формули (3.3) видно, що зміна у співвідношеннях концентрації C_i компонент, яку можна охарактеризувати величиною $\Delta = C_{Ga} - C_{As}$, призводить до зміни положення точки $F_{rh} = 0$ на енергетичній залежності $R(\lambda)$. Цей факт є основою експериментальної методики контролю ступеню нестехіометричності кристалів, котра використана в даній роботі (рис.3.5). Таким чином, вимірюючи енергетичну $R(\lambda)$ та товщинну $R(t)$ залежності ІВЗ, можна незалежними шляхами одержати значення параметрів структурної досконалості та Δ .

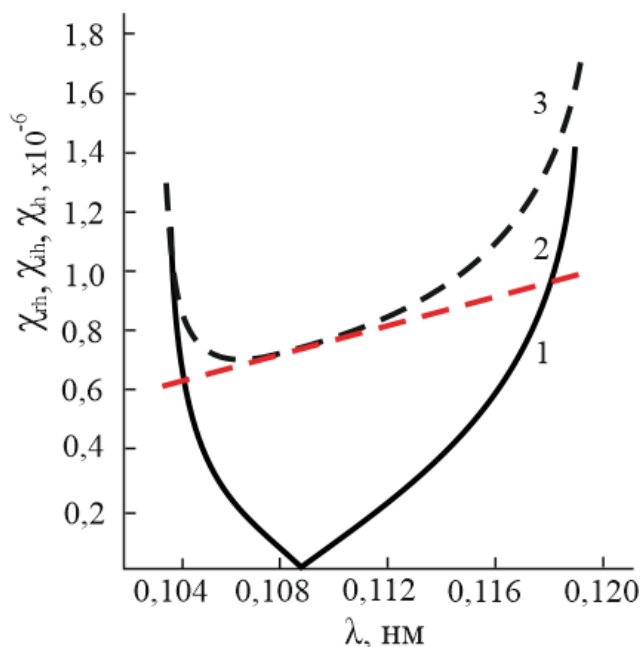


Рис. 3.4. Енергетичні залежності дійсної (1), уявної (2) складових коефіцієнтів Фур'є-розкладу поляризованості кристала $GaAs$ χ_h (3) для квазізабореного рефлексу 200.

Незначний вклад R_{iD} в повну ІВЗ для КЗР 200 дає підстави вважати, що структурні дефекти не дадуть значного впливу на положення мінімумів енергетичних залежностей $R_i = f(\lambda)$ в кристалах з різним ступенем відхилення від стехіометрії (рис.3.5). Походження цих мінімумів детально описано в [72,73]. Енергетичні залежності відносного вкладу R_{iD} в R_i для рефлексів 400 і 200 показані на рис.3.6. Бачимо, що вклад дифузної компоненти в ІВЗ для 200 рефлекса значно менший, ніж для 400 в усьому досліджуваному інтервалі довжин хвиль. Оцінки впливу цього вкладу на положення мінімумів $R_i = f(\lambda)$ показує, що їм можна знехтувати при визначенні відхилення від стехіометрії на рівні $\sim 10^{-5}$.

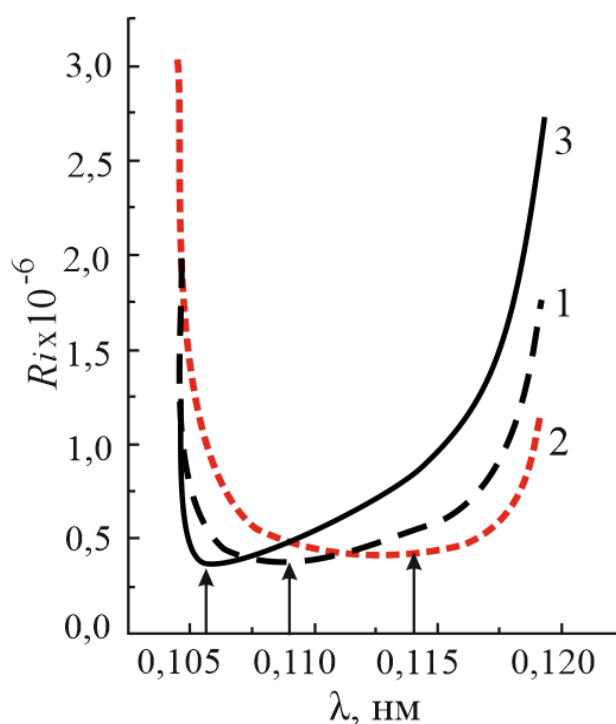


Рис.3.5. Енергетичні залежності когерентної компоненти ІВЗ для КЗР 200 GaAs, розраховані для кристалів: 1-стехіометричного складу; 2 - з надлишком Ga ($c_{\text{Ga}} - c_{\text{As}} = 0.05$); 3 - з надлишком As ($c_{\text{As}} - c_{\text{Ga}} = -0.05$).

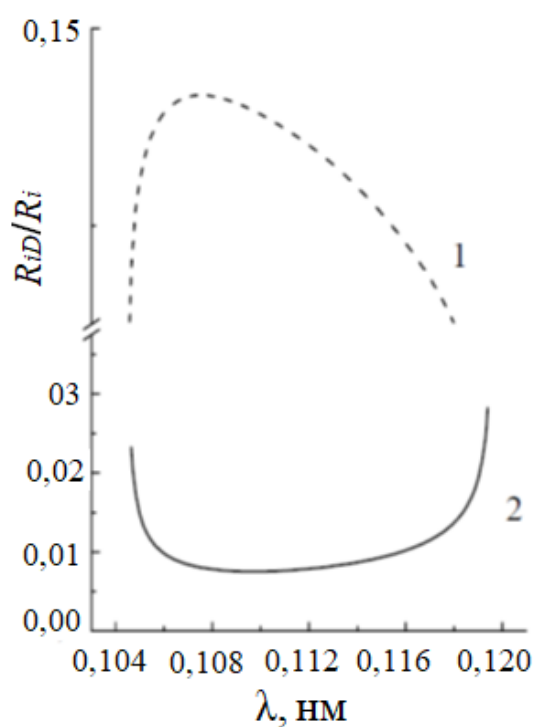


Рис. 3.6. Енергетичні залежності відносного вкладу R_{iD} в ІВЗ для рефлексів 400 (1) і 200 (2) в GaAs ($n = 2,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, $R_0 = 1 \text{ мкм}$).

Таким чином, проведені розрахунки *показують*, що використання динамічного наближення для опису поведінки ІВЗ для 200 КЗР в кристалах з

дефектами має під собою реальні підстави. Це наближення, згідно [1], можна використати, коли динамічний параметр $A = \pi t/\Lambda$ є достатньо великим.

Згідно [74,75], для граничного значення достатньо, щоб $A \geq 3$. Для КЗР 200 його величина змінюється в межах $2 \div 5$, тобто $t \geq \Lambda$. Дифузна компонента ІВЗ формується в даному випадку всією глибиною проникнення РП і її інтенсивність пропорційна t/Λ . Тому її вклад в ІВЗ для випадку сильного поглинання і слабких інтерференцій є незначним. Це свідчить про те, що дефекти структури приводять до зменшення когерентної складової, котре не може бути компенсовано вкладом R_{iD} . Тому значення R_i в реальному кристалі можуть мати значення ІВЗ менше, ніж в ідеальному кристалі.

На рис.3.7 представлена поведінка експериментальних енергетичних залежностей ІВЗ (точки) для рефлексів 200 і 400 в зразках GaAs в області довжин хвиль $\lambda_K^{As} < \lambda_K^{Ga}$ з різним ступенем структурної досконалості. Рефлекс 400 використовувався для порівняння контролю достовірності наших результатів.

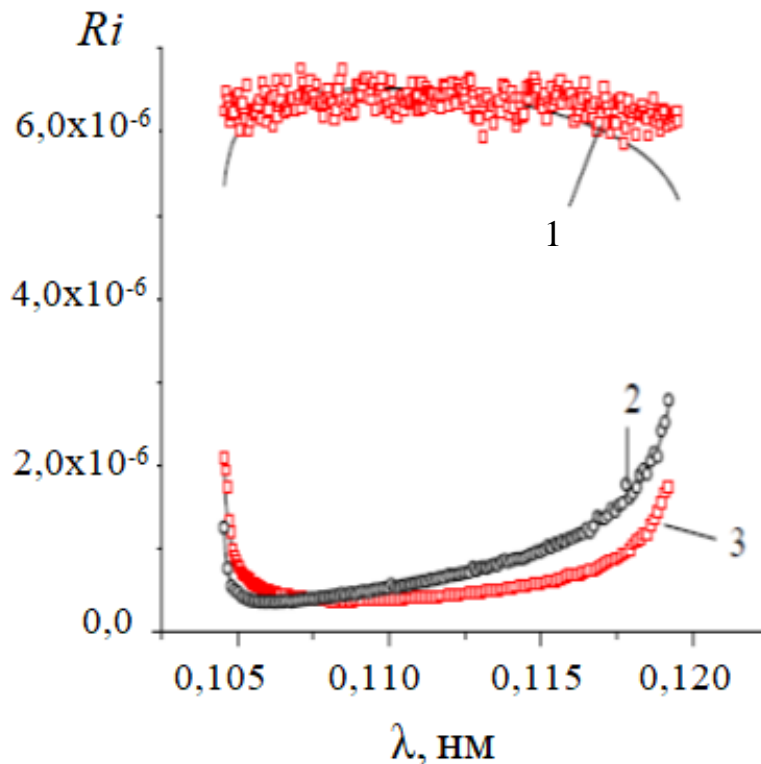


Рис.3.7. Енергетичні залежності $R_i = f(\lambda)$ для кристалів GaAs: 1 - відбиття 400; 2 - 3 - експериментальні залежності, відбиття 200.

Як слідує із рис.3.7, експериментальні графіки добре узгоджуються з підгоночними як для КЗР 200, так і для дозволеного рефлексу 400. Визначення параметра нестехіометрії із енергетичних залежностей для КЗР 200 здійснювалось при використанні значень параметрів дефектів n і R_0 , одержаних при підгонці теоретичних кривих для рефлекса 400, більш чутливого до дефектів структури. Ці дані, а також одержані при підгонці значення статичних факторів L_h і параметрів дефектів для структурного 400 і квазізабороненого 200 рефлексів приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Характеристики дефектів і параметри нестехіометрії для зразків GaAs

Відбиття	400			200			
	L	R_0 , мкм	$n_0 \cdot 10^{-8}$, см^{-3}	L	R_0 , мкм	$n_0 \cdot 10^{-8}$, см^{-3}	$\Delta = c_{\text{Ga}} - c_{\text{As}}$
2	0.22	0.57	200	0.075	0.7	29	-0.0037
3	0.029	0.20	3000	0.005	0.31	2800	-0.0003
4	0.14	1.0	5	0.035	4.0	6	+0.0012

Результати визначення параметрів нестехіометричності кристалів GaAs даним способом добре корелюють з одержаними раніше методом маятникових осциляцій інтенсивності КЗР [76]. Значення параметрів дефектів, одержані даним способом підгонки теоретичних залежностей $R_i = f(\lambda)$, також добре корелюють з результатами, що отримані методом аналізу двохкристалних кривих відбиття (CuK α 1 - випромінювання, рефлекс 400).

3.3. Мікродофекти та стехіометрія в плівках GaAs:Si/GaAs, вирощених методом рідинно-фазної епітаксії

В роботах [77-81] відмічалось, що дослідження точкових дефектів і стехіометрії є однією з найважливіших проблем у вивченні напівпровідникових матеріалів, тому що вони визначають електричні і оптичні властивості, ефективність і якість приладів, створених на основі цих матеріалів. Важливим

моментом в цій проблемі є задача визначення локалізації і концентрації, як електрично активних домішкових, так і власних атомів в ґратці.

Експериментальні методи дослідження властивостей і характеристик точкових дефектів такі, як електричні (ефект Холла), оптичні (фотелюмінесценція) не є прямими і не можуть визначити характеристики цих дефектів та їх розташування в ґратці. Для цієї мети останнім часом значна увага дослідників приділяється *рентгенодифрактометричним методам*. Хоча вони є інтегральними і не можуть ідентифікувати кожен тип одиничних дефектів, порівняно з іншими спектроскопічними методами, аналіз інтенсивності дифракційних максимумів є прямим методом, який дозволяє наочно ілюструвати локалізацію таких дефектів в ґратці, а також характер деформацій навколо них.

В роботі [181], було проаналізовано вплив високих рівнів легування $\sim 10^{20}$ см⁻³ кремнієм плівок GaAs, вирощених методами молекулярно-променевої епітаксії та рідинно-фазної епітаксії (РФЕ), на їх структурні характеристики та локалізацію домішкових атомів в ґратці. Однак, процес контролю параметра нестехіометрії в даній роботі здійснювався без аналізу загальної дефектної структури епітаксійних шарів (контроль густини дислокацій, мікродефектів) при використанні так званого кінематичного наближення теорії розсіювання РП. Хоча, як показано в [20], ці дефекти можуть впливати на точність визначення параметра нестехіометрії. Окрім того, вони впливають на розподіл компонент та домішкових атомів в кристалах. Епітаксійні структури на основі GaAs, легованого кремнієм, вирощені методом РФЕ, використовуються для деяких типів світловипромінюючих діодів, тому дослідження їх структури є актуальною задачею.

Метою даного параграфа було вивчення методами аналізу енергетичних залежностей інтегральної відбиваючої здатності (ІВЗ) для квазізаборонених рефлексів (КЗР) біля К-країв поглинання компонент (використовуючи динамічне наближення теорії розсіювання РП) характеристик мікродефектів і нестехіометрії в плівках GaAs:Si/GaAs, а також встановлення можливого зв'язку цих параметрів з даними електричних вимірювань та методом SIMS.

Для дослідження характеру розсіювання РП в залежності від рівня поглинання випромінювання можуть бути використані енергетичні залежності ІВЗ реальних кристалів з довжинами хвиль поблизу К-країв поглинання компонент. Крім того з їх допомогою можна вивчати залежність характеристик структурної досконалості кристалу (L та μ_{DS}) від дифракційних параметрів (довжини хвилі і вектора дифракції \vec{H}), а також параметр нестехіометрії $\Delta = C_{Ga} - C_{As}$, де C_i - атомна концентрація компонент ґратки [71]. Оскільки об'єктом досліджень були плівки, то для їх аналізу використовувалась дифракційна схема в геометрії на відбиття (бреггівська дифракція).

У випадку використання КЗР зміни у співвідношеннях χ_{th} та χ_{ih} (тут величини χ є коефіцієнти Фур'є розкладу сприйнятливості кристалу відповідно, дійсної та уявної частини), особливо відчутні якраз біля К-країв поглинання компонент λ_K . Для довжин хвиль, розташованих між краями поглинання, дійсна частина цього динамічного параметру завдяки аномальній дисперсії РП змінюється дуже сильно, в той час як уявна є майже постійною. Ці зміни приводять до появи в області довжин хвиль $\lambda_K^{As} < \lambda < \lambda_K^{Ga}$ особливої точки, де дійсна частина χ , яка є чутливою до зміни стехіометрії кристалів, дорівнює нулю.

Із рисунка 3.8 випливає, що зміна у співвідношеннях концентрації c_i компонент, призводить до зміни положення точки $F_{th}=0$ на енергетичній залежності $R(\lambda)$. Цей факт є основою експериментальної методики контролю ступеню нестехіометричності кристалів, котра використана в даному розділі роботи.

Таким чином, вимірюючи енергетичну $R(\lambda)$ залежність ІВЗ для довжин хвиль, розташованих між К-краями поглинання Ga та As, можна одержати значення параметрів структурної досконалості та структурної нестехіометрії Δ в умовах, коли плівковий зразок містить структурні дефекти.

Вимірювання інтегральної інтенсивності (II) для 200 та 400 дифракційних максимумів, як функції довжини хвилі гальмівного спектру РП, проводились за допомогою однокристалного спектрометра (ОКС). Режим роботи установки дозволяв уникнути впливу кратних гармонік $n \cdot \lambda / 2$. Геометричні умови експерименту (ширина щілин $S=50\text{мкм}$ та їх віддаль від зразка $x=160\text{мм}$)

дозволяли отримати енергетичну роздільну здатність ОКС на рівні $\sim 40\text{eV}$ ($\Delta\lambda=0.005\text{\AA}$).

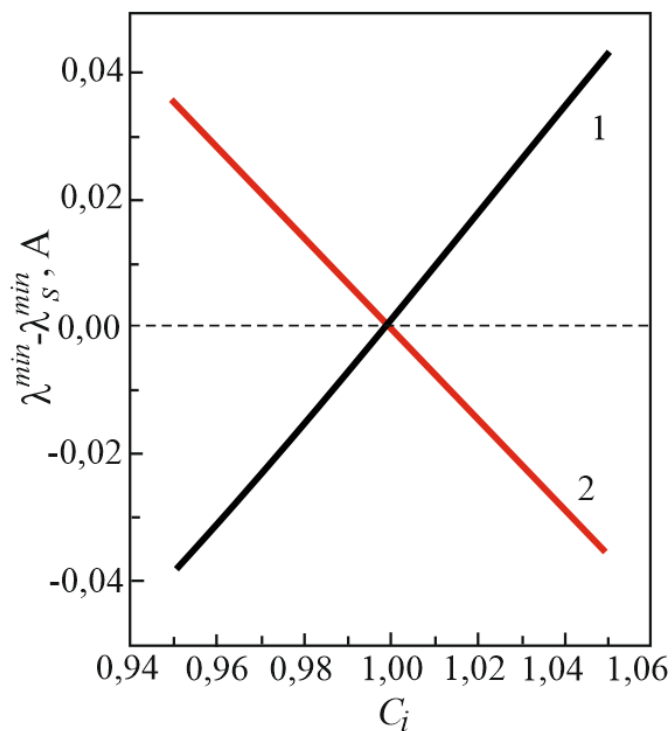


Рис.3.8. Зміна відносного положення мінімуму енергетичної залежності ІВЗ від співвідношення компонент кристалу GaAs: з надлишком Ga (1) та As (2), де λ_s^{\min} - координата для стехіометричного кристалу.

Вимірювання інтенсивності падаючого на досліджуваний кристал випромінювання I_0 з довжиною хвилі λ проводилось за методикою, описаною вище. Виміряні таким чином значення $I_0(\lambda)$ для довжин хвиль гальмівного спектру використовувались потім при визначенні відбиваючої здатності $R_I(\lambda)$ у досліджуваних зразках GaAs.

Для збільшення точності вимірювань інтегральної інтенсивності до $\Pi \sim 1\%$ в кожній точці (загальне число точок близько 300) проводився набір числа імпульсів на протязі 40 сек. Вплив фонового розсіяного випромінювання враховувався згідно [83]. Динамічні параметри розсіювання χ_n , χ_{i0} , від яких залежить ІВЗ, розраховувались з використанням формул [65] з урахуванням сил осциляторів при обчисленні поправок Хьонля та температурних факторів, взятих відповідно з [46]. Ці дані для інтервалу довжин хвиль від 0,104 до 0,120 нм приведені на рис.3.2.

Видно, що дійсна частина коефіцієнта Фур'є χ_{th} сприйнятливості кристалу при довжині хвилі $\lambda=0,109$ нм дорівнює нулю. Тому при розрахунках ІВЗ в формулах динамічної теорії поблизу цієї точки використовувалась лише уявна частина χ . Параметри структурної досконалості визначались шляхом підгонки теоретичної залежності $R_I^T(\lambda)$ для рефлексів 200 та 400 до експериментальних значень ІВЗ $R_I^{exp}(\lambda)$ з допомогою методу [84].

Для дослідження використовувались плівки GaAs:Si/GaAs, вирощені методом рідинно-фазної епітаксії. Основні їхні параметри приведені в таблиці 3.2. Товщина плівок дозволяла досліджувати лише їхню структуру без вкладу підкладки в усьому інтервалі зміни довжин хвиль (коефіцієнтів поглинання).

Таблиця 3.2.

Параметри епітаксійних структур GaAs:Si/GaAs.

№ зразка	Концентрація домішки, см ⁻³ SIMS	Концентрація носіїв струму p , см ⁻³	Рухливість носіїв, см ² /В·сек	Товщина плівок, мкм
1	$1.6 \cdot 10^{19}$	$4.3 \cdot 10^{19}$	13	4
2	$2.5 \cdot 10^{19}$	$5.4 \cdot 10^{18}$	20	13.4
3	$3.9 \cdot 10^{19}$	$6.8 \cdot 10^{19}$	5-8	7.8
4	$8.3 \cdot 10^{19}$	$2.4 \cdot 10^{18}$	30	14.6
5	$1.6 \cdot 10^{20}$	$2.3 \cdot 10^{18}$	30	15.3
6	$1.38 \cdot 10^{21}$	$1.7 \cdot 10^{19}$	20	4.8

Кремній є елементом 4 групи і в напівпровідниках A_3B_5 , до котрих належить і GaAs, може проявляти себе як донор, так і акцептор, в залежності від положення, яке він займає в ґратці. Заміщення кремнієм того чи іншого вузла в ґратці приводить до зміни ефективної концентрації компонент і величини структурного фактора F_h , який описується формулою (3.4):

$$F_h = 4 \cdot \{ (1 - c_{Si}) \cdot [(f_0 + f')_{As} + f''_{As}] + c_{Si} \cdot (f_0 + f')_{Si} - c_{Ga} \cdot [(f_0 + f')_{Ga} + f''_{Ga}] \} \quad (3.4)$$

Ця зміна приводить до зміщення $\lambda^{\min} - \lambda_S^{\min}$ положення мінімуму на енергетичній залежності ІВЗ для КЗР (рис.3.8). На даному рисунку приведені можливі розрахункові зміни концентрації компонент в кристалі в залежності від

положення мінімуму. Видно, що надлишок арсену приводить до зсуву мінімуму ІВЗ в короткохвильову область довжин хвиль, в той час як для Ga повинна спостерігатись протилежна тенденція.

Експериментальні енергетичні залежності ІВЗ (а - зразок №2, б-зразок №5) для 200 рефлексу в області довжин хвиль $\lambda_K^{As} < \lambda < \lambda_K^{Ga}$ для двох зразків, а також величини, розраховані для ідеального стехіометричного кристала (суцільна крива) приведені на рис.3.9.

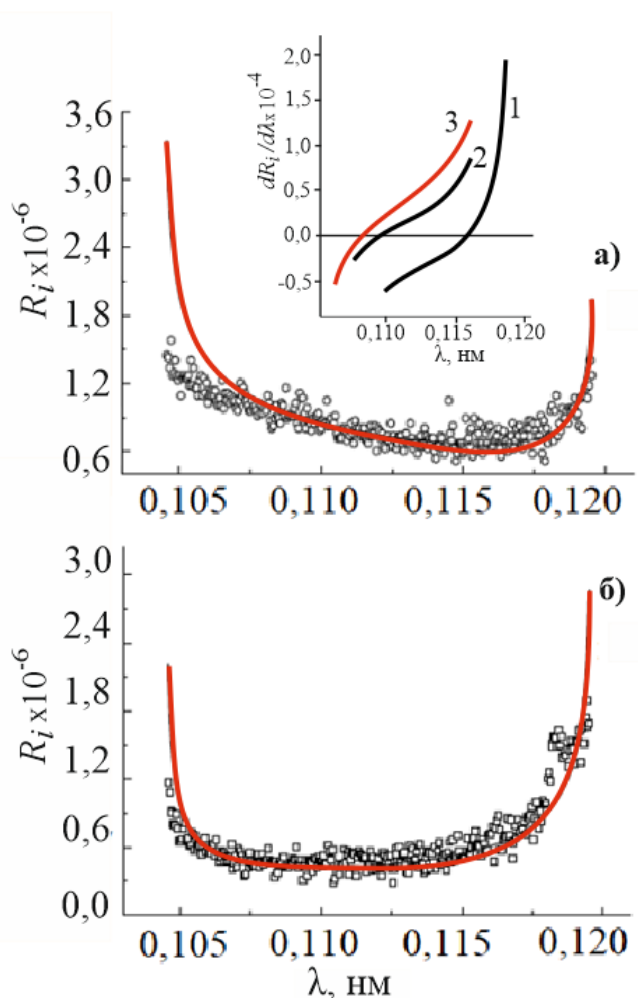


Рис.3.9. Енергетичні залежності ІВЗ для епітаксійних структур GaAs:Si/GaAs: а) – зразок 2, б) – зразок 5; на вставці 1,2 – експериментальні залежності, 3 – стехіометричний зразок (розрахунок).

На вставці рисунка приведені положення мінімумів ІВЗ для експериментальних кривих та стехіометричного зразка, визначених шляхом диференціювання кривих результату підгонки розрахункових величин до вимірюваних залежностей. Як впливає з рисунка, хід залежності для зразка №2

можна характеризувати значним зміщенням стехіометричної рівноваги між компонентами в бік надлишку атомів галію ($C_{\text{Ga}}-C_{\text{As}} \sim 0.047$), що відповідає зміні концентрації на рівні $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Очевидно, що таку зміну не може викликати легуючий кремній, який заміщує вузли As, адже його концентрація в цьому зразку за даними SIMS, складає лише $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Можливе зміщення мінімуму ІВЗ, яке може спричинити така кількість атомів кремнію (при умові заміщення вузлів арсена) складає ~ 0.002 .

В методі РФЕ плівка виростає з пересиченого галієм розплаву, що і може бути додатковим чинником зміщення рівноваги в бік надлишку атомів Ga. Про заміщення кремнієм вузлів арсена свідчить і р-тип провідності плівки (Si_{As} - акцептор). Істотну невідповідність між кількістю атомів легуючої домішки і концентрацією носіїв струму можна пояснити і утворенням атомами кремнію кулонівських структурних дефектів кластерного типу, які не є електрично активними (див.табл.3.3).

Таблиця 3.3

Характеристики мікрodefektів (кулонівських центрів деформації) та значення параметра нестехіометрії для епітаксійних структур GaAs:Si/GaAs.

№ зразка	R_0 , мкм	n , см^{-3}	$\Delta=C_{\text{Ga}}-C_{\text{As}}$	R , %
1	5	$9 \cdot 10^6$	-0.009	1.16
2	1	$2.5 \cdot 10^6$	0.047	2.3
3	4.6	$1 \cdot 10^7$	0.001	1.25
4	4.9	$5 \cdot 10^6$	-0.025	1.29
5	1.8	$2 \cdot 10^8$	0.008	1.5
6	3	$6.5 \cdot 10^6$	0.011	1.36

Аналіз енергетичних залежностей зразка №5 свідчить про те, що, незважаючи на більшу концентрацію в ньому легуючої домішки ($N_{\text{Si}} = 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) порівняно зі зразком №2, параметр нестехіометрії дещо зменшується ($C_{\text{Ga}}-C_{\text{As}} \sim 0.008$). Цей факт мабуть можна пояснити двома причинами: 1) атоми кремнію частково заповнюють підгратку галію (Si_{Ga} - донор) і в якійсь мірі

компенсують р-тип провідності; 2) зменшується заповнення підґратки As атомами кремнію завдяки росту концентрації і розмірів кулонівських центрів, в утворенні яких бере участь ця домішка.

Для підтвердження ролі цих структурних дефектів проводились вимірювання енергетичних залежностей ІВЗ для структурного рефлексу 400, який є нечутливим до порушень стехіометрії, а також аналіз інтегральних інтенсивностей 400 дифракційних максимумів для характеристичного $\text{CuK}\alpha$ – випромінювання з метою визначення параметрів таких мікроефектів, оскільки “структурні” рефлекси є більш чутливими до них, ніж КЗР. Основні результати цих вимірювань приведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Значення ІВЗ R_i та статичного фактора Дебая-Валлера для характеристичного $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

№ зразка	$R_i \cdot 10^5$	L_{400}	$R_i \cdot 10^6$	L_{200}
2	5.012	0.043 ± 0.004	1.36	0.199 ± 0.005
5	6.44	0.08 ± 0.005	1.483	0.242 ± 0.003

Як випливає з результатів числової обробки даних вимірювань енергетичної залежності ІВЗ КЗР 200, параметр нестехіометрії немонотонно залежить від концентрації легуючої домішки (рис.3.10). Це є свідченням того, що атоми Si почергово входять у вузли Ga- або As- підґраток, де вони є електрично активними. Підтвердженням цього може служити і показана на цьому малюнку кореляція між концентрацією носіїв струму і параметром нестехіометрії, а також антикореляція між розмірами мікроефектів і їх рухливістю (рис.3.11).

Це підтверджує наше припущення про безпосередню участь атомів кремнію в утворенні мікроефектів в зразках. Аналіз еволюції величини структурного фактора свідчить про те, що такими мікроефектами можуть бути об'єднання кластерів, утворених з участю атомів кремнію. Кремній при цьому може локалізуватись в тетраедричних порах ґратки GaAs з найближчим оточенням атомами SiGa, розташовуючись в площинах підґратки As. При цьому відбувається

зміщення чотирьох найближчих сусідів (атомів As) в напрямку мікрокластера (рис.3.12), зменшуючи параметр ґратки GaAs. При цьому Si, розташований в тетраедричних порах, який для вибраних рефлексів локалізується в площинах миш'яку, зменшує ступінь нестехіометричності кристалу. Сукупність багатьох таких мікрокластерів в певному об'ємі зразка мабуть формує структурний кулонівський центр, параметри якого (концентрація та розмір) впливають на величину інтегральної відбиваючої здатності.

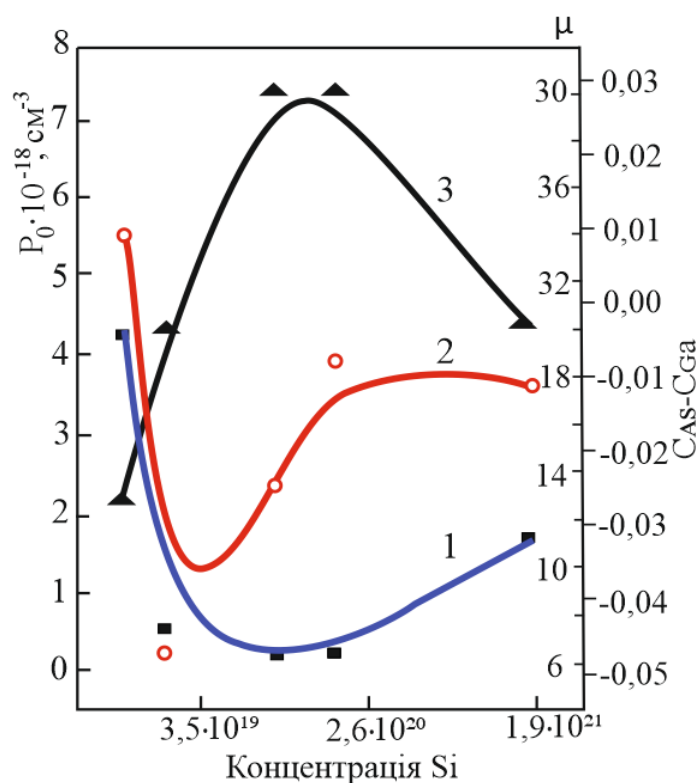


Рис.3.10. Залежності концентрації носіїв (1), параметра нестехіометрії (2), рухливості дірок (3) від рівня легуючого кремнію.

На рис.3.10 і 3.11 наведені залежності параметрів мікродефектів від рівня легуючої домішки кремнію. У вихідному стані атоми кремнію займають вакансії As, приводячи до р-типу провідності. Решта атомів кремнію випадає у вигляді включень. З ростом рівня легування кремній починає займати вузли галію (Si_{Ga} дає n-тип провідності, який частково компенсує дірки) внаслідок чого зменшується концентрація носіїв. Подальший ріст легуючої домішки приводить до заповнення вузлів арсена (про це свідчить поведінка параметра нестехіометрії -

зменшення) і внаслідок пересичення атомами кремнію підґраток GaAs починає зростати розмір мікрodefektів, утворених з участю кремнієвих атомів.

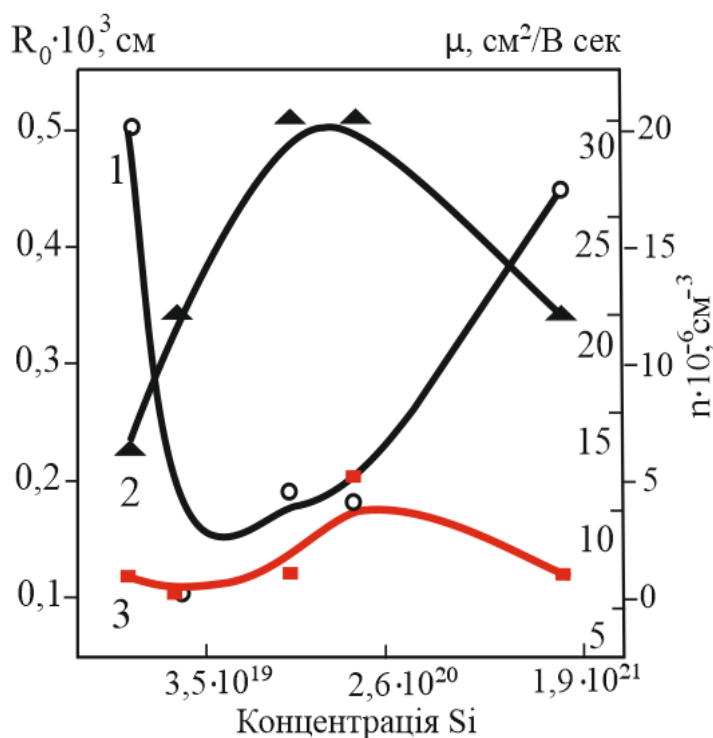


Рис.3.11. Залежності ефективного радіуса мікрodefektів (1), їх концентрації (3), і рухливості дірок (2) від рівня легуючої домішки кремнію.

Як впливає з результатів обробки даних вимірювань енергетичних залежностей ІВЗ КЗР 200, параметр нестехіометрії залежить від концентрації легуючої домішки (рис.3.10). Концентрація носіїв струму, як слідує з графіків на рис.3.10, для товстих зразків росте з ростом N_{Si} , а для тонких - зменшується.

Таку поведінку концентрації носіїв струму можна пояснити амфотерною природою домішки кремнію. Адже відомо, що при високих рівнях легування кремній окуповує вузли арсену і працює як акцептор. По мірі насичення вузлів As кремнієм з ростом N_{Si} починає активно діяти механізм насичення галієвих вузлів. Si_{Ga} - донор, тому відбувається компенсація р-типу провідності і зменшення концентрації носіїв. Така поведінка концентрації пояснюється ходом параметра нестехіометрії.

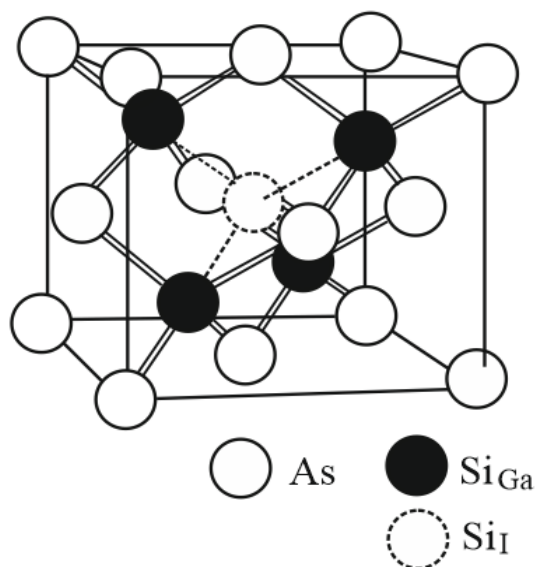


Рис.3.12. Імовірна модель кластера в гратці GaAs, яка є елементарною складовою структури мікродефектів.

На рис. 3.12 показана модель розташування кластерів в гратці GaAs, зокрема Si, який бере безпосередню участь в утворенні мікродефектів в зразках. Кремній може локалізуватись в тетраедричних порах гратки GaAs розташовуючись в площинах підгратки As. При цьому відбувається зміщення чотирьох найближчих сусідів (атомів As) в напрямку мікрокластера (рис.3.12), зменшуючи параметр гратки GaAs і зменшує ступінь нестехіометричності кристалу. Сукупність багатьох таких мікрокластерів в певному об'ємі зразка мабуть формує структурний кулонівський центр, параметри якого (концентрація та розмір) впливають на величину інтегральної відбиваючої здатності.

Таким чином, проведені дослідження показали, що параметр нестехіометрії епітаксійних структур, вирощених методом РФЕ, в значній мірі залежить від їх структурної досконалості (наявності кулонівських центрів, збагачених кремнієм). Тому рівень легування кристалів атомами кремнію не завжди може корелювати з концентрацією носіїв струму, які залежать від числа атомів кремнію, що заміщують атоми власних компонент кристала. Контроль параметра нестехіометрії слід проводити з використанням методик, заснованих на засадах динамічної теорії розсіювання РП [85-87], оскільки КЗР є чутливими і до дефектів структури I та II роду по класифікації Кривоглаза, хоч і в значно меншій мірі, ніж структурні.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III.

В даному розділі розглядались особливості поведінки ІВЗ для квазізаборонених відбиттів у випадку брегг-дифракції РП з довжинами хвиль, розташованими між К-краями поглинання компонент GaAs.

Виявлено, що в областях, близьких до К-країв поглинання, існує мінімум на енергетичній залежності ІВЗ, пов'язаний з наближенням дійсної частини F_h до нуля. Експериментальні значення ІВЗ для квазізаборонених відбиттів не можуть бути описані теорією розсіювання, котра нехтує уявною частиною коефіцієнта Фур'є поляризованості в порівнянні з дійсною частиною цього динамічного параметра. Значення ІВЗ для довжин хвиль, де $\chi_{rh} \rightarrow 0$, описується лише уявною частиною атомного формфактора.

Положення мінімуму на енергетичній залежності ІВЗ для КЗР в цій області довжин хвиль чутливе до відхилення хімічного складу кристала GaAs від стехіометричного і не залежить від параметрів структурної досконалості кристала L і μds .

Також було вивчено вплив точкових дефектів та відхилення від стехіометрії на співвідношення між когерентною і дифузною складовими ІВЗ в геометрії Брегга.

Показано, що зміна у співвідношеннях концентрації c_i компонент, призводить до зміни положення точки $F_{rh}=0$ на енергетичній залежності $R(\lambda)$. Цей факт є основою експериментальної методики контролю ступеню нестехіометричності кристалів, яка використана в даному розділі. Таким чином, вимірюючи енергетичну $R(\lambda)$ залежність ІВЗ для довжин хвиль, розташованих між К-краями поглинання Ga та As, можна одержати значення параметрів структурної досконалості та структурної нестехіометрії Δ в умовах, коли плівковий зразок містить структурні дефекти.

РОЗДІЛ IV.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ В КРИСТАЛАХ І ЕПІТАКСІЙНИХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ АНАЛІЗУ ДИФУЗНОГО РОЗСІЯННЯ

Вступ

Трикристална рентгенівська спектроскопія (ТКС) є високороздільним методом, що дозволяє детально досліджувати розподіл інтенсивності рентгенівських променів (РП) поблизу брегівського максимуму [88,89]. За допомогою ТКС можливо вивчати розподіл інтенсивності в оберненому просторі навколо вузла оберненої ґратки, що дає можливість досліджувати орієнтації атомних площин [90], ступінь і симетрію пружних полів деформації при аналізі дифузного розсіювання (ДР) [91], а також розподілу інтенсивності термодифузного розсіювання в досконалих кристалах [88]. Крім того можна з допомогою ТКС зареєструвати різницю в параметрах ґратки на рівні $\Delta a/a \approx 2 \cdot 10^{-8}$ [92].

Дифузне розсіювання (ДР) рентгенівських променів (РП) широко використовується для вивчення дефектів в кристалах [93]. Теорія дифузного розсіювання РП була розвинута в роботах [94,95]. Ці роботи були присвячені вивченню дефектів в масивних монокристалах. Значний інтерес викликає застосування дифузного розсіювання РП для вивчення дефектів в тонких плівках і приповерхневих шарах [96,97], де можуть мати місце явища релаксації напруг біля поверхні. Для експериментальних досліджень дифузного розсіювання використовується як двокристалний (ДКС), так і трикристалний (ТКС) варіанти спектрометрів.

На відміну від ДКС, використання ТКС дає можливість вимірювати дифраговану інтенсивність залежно від двох кутових параметрів: кут падіння і відбиття. Це досягається за допомогою використання третього кристала-аналізатора, який може налаштуватись на різні напрями відбиття. Сканування зразка при фіксованому положенні аналізатора дозволяє вивчати розподіл разорієнтованих

областей в кристалі, а зв'язане сканування зразка з аналізатором (θ - 2θ -сканування) дозволяє вимірювати розподіл напруг в зразках.

Крім того θ - 2θ - сканування дозволяє побудувати карти розподілу інтенсивності навколо вузлів оберненої ґратки. Ці карти є досить потужним візуальним методом ідентифікації разорієнтації мозаїчного кутового розподілу напруг та дифузійного розсіювання в кристалах [96,97].

Цей розділ присвячен дослідженням високолегованих кремнієм плівок GaAs:Si/GaAs методом аналізу ДР за допомогою ДКС і ТКС. Відомо, що кристали GaAs, з високим рівнем легування, є малодислокаційними, або бездислокаційними. Тому значний інтерес викликає питання про поведінку точкових дефектів в таких кристалах.

4.1. Основні принципи вимірювання за допомогою трикристальної спектроскопії (ТКС)

Для пояснення принципу одержання розподілу інтенсивності дифракції (з використанням ТКС) в оберненому просторі, розглянемо симетричний випадок Бреґґа на досліджуваному кристалі. На рис. 4.1. показана схема експериментальної установки для вимірювань.

Використання кристала-аналізатора після зразка забезпечує повне визначення напрямку дифрагованих променів. Це стало можливим тому, що кристал-аналізатор відбиває рентгенівські промені в дуже вузькому кутовому інтервалі [98]. Оскільки дифузна складова дуже розтягнута в кутовому просторі, а когерентна – сконцентрована в певному напрямі, то обидві ці частини дифрагованого випромінювання легко розділяються в прямому чи оберненому просторі.

У ТКС схемі РП, що йде від фокуса рентгенівської трубки, здійснює послідовно дифракційне відбиття від М – кристал-монохроматора, S – кристала-зразка і А – аналізатора і фіксується детектором із широким вікном (рис. 4.1.)

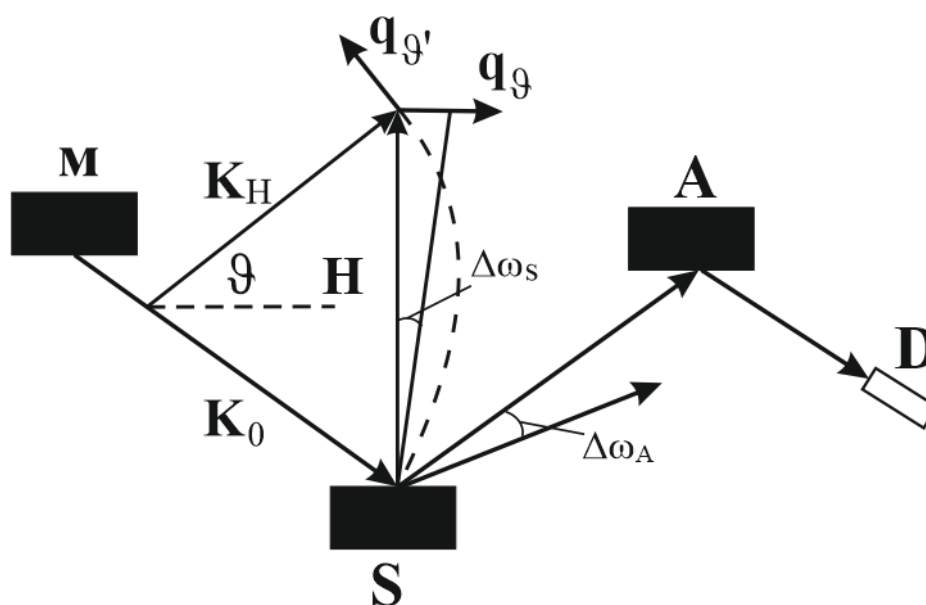


Рис. 4.1. Схема трикристального рентгенівського спектрометра (ТКС) в бездисперсійній геометрії: М – монохроматор, S – зразок, А – аналізатор, D – детектор.

Двовимірні карти розподілу інтенсивності навколо вузлів оберненої ґратки будуються як функції $\Delta\omega_S$ (кут відхилення зразка від точного положення Брегга) і $\Delta\omega_A$ (кут відхилення аналізатора) або $\Delta 2\vartheta$ (кут відхилення зразка від точного положення при зв'язаному обертанні аналізатор-детектор). Розташування осей і варіації компонент розсіювання представлені на рис. 4.2. У випадку динамічного розсіювання РП досконалим кристалом когерентний пік витягнутий паралельно нормалі до його поверхні, а для симетричної Брегг-дифракції буде паралельним вектору дифракції \mathbf{H} . Мозаїчна складова дифрагованої інтенсивності зразка (дифузна компонента) витягнута вздовж нормалі до вектора дифракції в площині розсіювання [98].

При повороті зразка на малий кут $\Delta\omega_S$ вектор оберненої ґратки \mathbf{H} повертається навколо нульового вузла, виводячи вузол \mathbf{H} із сфери Евальда і переміщує кінець вектора K_H вздовж осі q_ϑ , яка перпендикулярна до \mathbf{H} ($q_\vartheta \perp \mathbf{H}$) на віддаль $q = H \Delta\omega_S = 2 \Delta\omega_S K \sin\vartheta$ де $K=2\pi/\lambda$, при умові що $|\Delta\omega_S| \ll \vartheta_B$. Повертаючи аналізатор на малий кут $\Delta\omega_A$, послідовно вводимо в точне положення відбиття промені, що йдуть від зразка в різних напрямках поблизу K_H ,

тобто зміщуємо робочу точку вздовж осі $q_{y'}$, перпендикулярно до K_H ($q_{y'} \perp K_H$) на віддаль $K \Delta\omega_A$ де $|\Delta\omega_A| \ll \vartheta_B$.

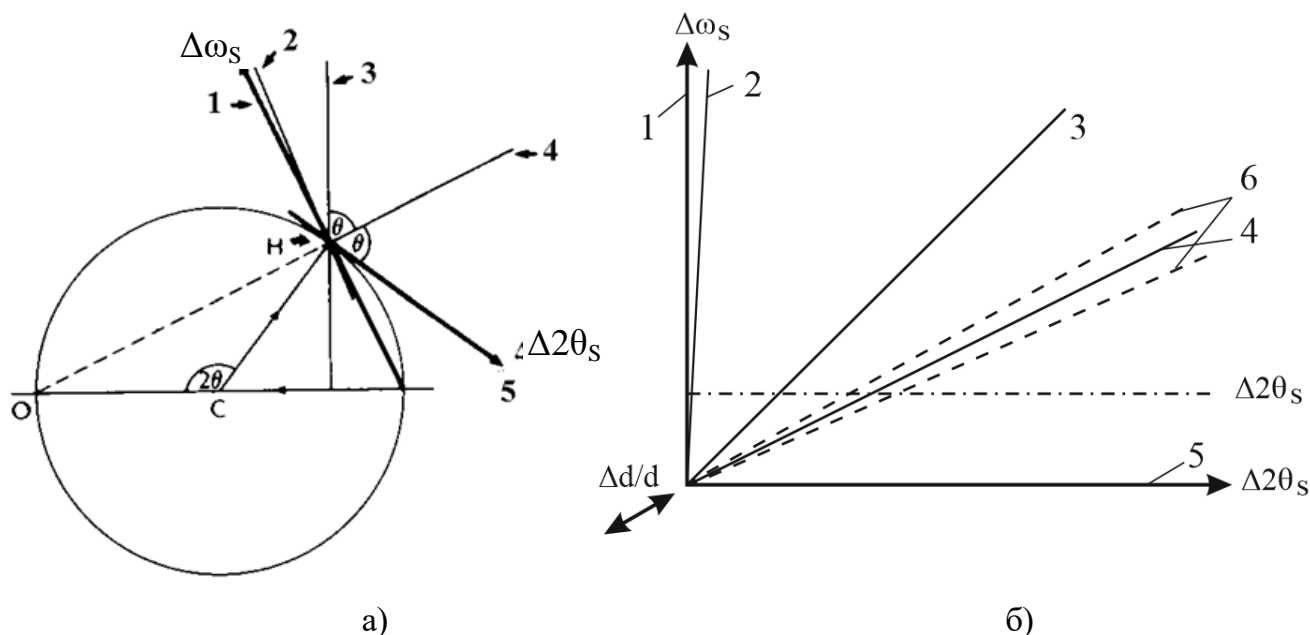


Рис. 4.2. Розміщення осей і варіацій компонент розсіяння в оберненому (а) і прямому кутовому (б) просторі: 1 – мозаїчна компонента розсіяння; 2 – дифузний пік для 2ϑ -сканування; 3 – відбиття монохроматора; 4 – когерентна частина розсіяння; 5 – відбиття аналізатора; 6 – нерівності поверхні.

Таким чином, маємо справу з косокутною системою координат, де кут між осями, які пов'язані з відбиваючими площинами рівний $\pi/2 + \vartheta_B$. Визначаючи координати аналізатора $\Delta\omega_A$ для заданого рівня інтенсивності дифузного піка в профілі ТКС від недосконалого зразка, і знаючи кут повороту зразка $\Delta\omega_S$, можна встановити положення точки в означеній системі координат $(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A)$. Відзначаючи такі координати дифузних піків паралельно з реєстрацією еквівалентної інтенсивності для інших точок, можна побудувати контури рівної інтенсивності (ізодифузні лінії), що дають змогу визначати симетрію деформаційних полів дефектів [99].

На рисунку 4.3 зображена схематична карта розсіяння в оберненому просторі. Основне динамічне розсіяння від зразка витягнуте вздовж вертикального напрямку q_z і в кристалі хорошої якості воно має дуже малу ширину в напрямі q_x . Це розсіяння зміщене від вузла оберненої ґратки на поправку на коефіцієнт заломлення. Однак дифузне розсіяння не зміщене, і воно з'являється як

слабка, але широка область розсіяння сферичної форми з центром у вузлі оберненої ґратки (обл.4 на рис. 4.3.)

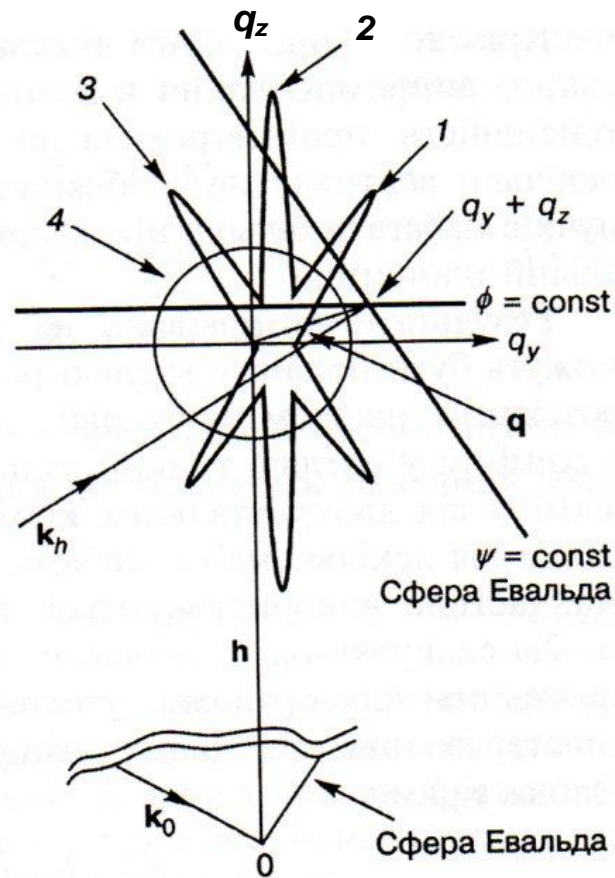


Рис. 4.3. Схематична карта розсіяння в оберненому просторі: 1 – полоса від коліматора; 2 – динамічна дифракція від зразка; 3 – полоса від аналізатора; 4 – дифузне розсіяння від зразка.

Диференційна інтенсивність розсіювання плоскої монохроматичної хвилі недосконалим кристалом, що містить однорідно розподілені обмежені дефекти, є сумою когерентної $R_B(\mathbf{q})$ і дифузної $R_D(\mathbf{q})$ компонент для кожного положення зразка, що характеризується вектором дифракції \mathbf{q} :

$$R_S(\mathbf{q}) = R_B(\mathbf{q}) + R_D(\mathbf{q}), \quad (4.1)$$

де $\mathbf{q} = \mathbf{K}' - \mathbf{K} - \mathbf{H}$

Використовуючи вирази для $R_B(\mathbf{q})$ і $R_D(\mathbf{q})$ [100,101] та інтегруючи їх по кутах виходу отримаємо інтенсивність, що реєструється детектором ТКС і залежить від кутових змінних $(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A)$:

$$I_S(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A) = I_B(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A) + I_D(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A), \quad (4.2)$$

У випадку використання бездисперсійної схеми ТКС (n, -n, n) когерентну I_B і дифузну I_D складові для кожної точки карти ізодинузних ліній ДР можна представити у вигляді:

$$I_B(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A) = I_0 \int dx R_M \{ b_M^{-1} [b_S^{-1} (x - \Delta\omega_S) - \Delta\omega_S] \} R_{\text{coh}} [b_S^{-1} (x - \Delta\omega_S)] R_A(x - \Delta\omega_A), \quad (4.3)$$

$$I_D(\Delta\omega_S, \Delta\omega_A) = I_0 \int dx R_M(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx' r_{\text{diff}}(q_x, q_z) R_A(x' - \Delta\omega_A) \quad (4.4)$$

Тут x та x' – кутові координати відхилення заломленого та дифрагovanого променів від точного положення Брега в площині дифракції, $R_M(\mathbf{q})$ і $R_A(\mathbf{q})$ – коефіцієнти відбиття від монохроматора і аналізатора, b_M і b_S – параметри асиметрії монохроматора і зразка. Функція $r_{\text{diff}}(q_x, q_z)$ являє собою проінтегровану по вертикальній розбіжності $\varphi = k_y/K$ диференційну компоненту коефіцієнта відбиття:

$$r_{\text{diff}}(q_x, q_z) = \frac{1}{K} \int dq_y R_D(\mathbf{q}), \quad (4.5)$$

Компоненти q_x , q_z лежать в площині когерентного розсіювання (\mathbf{K} , \mathbf{H}), причому q_z направлена перпендикулярно поверхні кристала, а q_x лежить в площині кристала.

$$q_x = K(2\Delta\omega_S - \Delta\omega_A) \sin\theta_B, \quad q_z = -K \cos\theta_B \Delta\omega_A \quad (4.6)$$

За допомогою ТКД вимірюються профілі інтенсивності при фіксованому відвороті зразка $\Delta\omega_S$, як функції кута відвороту $\Delta\omega_A$ кристала - аналізатора (ϑ - 2ϑ - сканування). В цьому випадку ТКС дозволяє одержати відому криву гойдання яка зазвичай записується на двокристальному спектрометрі (ДКС) [98].

4.2. Особливості просторового розподілу дифузного розсіювання рентгенівських променів в структурно-неоднорідних кристалах

Дослідження розподілу дифузного розсіювання (ДР) рентгенівських променів (РП) поблизу вузла оберненої ґратки дає інформацію про тип дефектів в кристалах, розподіл деформаційних полів та їх симетрію [102,103]. Сепарування когерентної і дифузної складових повної відбиваючої здатності (ПВЗ), необхідне

для проведення аналізу реальної дефектної структури, є не простою експериментальною проблемою. Дуже ефективно це завдання вирішується з допомогою трьохкристальної рентгенівської спектроскопії (ТКС) [104]. Одним з найдоступніших методів розділення вкладів когерентної і дифузної компонент розсіювання є реєстрація профілю просторового розподілу інтенсивності дифрагованого пучка по координаті x вздовж поверхні кристалу [105,106]. В роботі [107] зокрема, показано, що у випадку однорідно розподілених дефектів в об'ємі кристалу аналіз характеру розподілу інтенсивності в оберненому просторі дозволяє не тільки виділити дифузну компоненту, але й визначити основні характеристики структурної досконалості: структурний фактор Дебая -Валлера L та коефіцієнт втрат енергії за рахунок ДР μ_{ds} при $L \ll 1$.

Даний підхід можна застосовувати для контролю розподілу дефектів по глибині, а також для одержання інформації про структурну досконалість зразків з порушеним шаром [108]. У випадку структурно-неоднорідних кристалів кремнію (імплантовані шари, нерівномірно розподілені дислокації) задача виділення дифузної компоненти поки що не вирішена.

Значні труднощі виникають і у випадку тонких кристалів, коли необхідну дифракційну умову $x \gg \Lambda$, (x - віддаль від точки падіння пучка РП на вхідній поверхні кристалу, Λ - екстинкційна довжина) неможливо реалізувати, а також при аналізі тонких приповерхневих шарів.

Отже розглянемо особливості просторового розподілу інтенсивності дифрагованого пучка РП в структурно-неоднорідних кристалах кремнію різної товщини, а також дослідим можливість розділення вкладів когерентної і дифузної складових ПВЗ вздовж поверхні кристалу на різних віддальх від точки падіння випромінювання ($x = 0$) на поверхню зразка [109].

Профіль розподілу інтенсивності дифрагованого в геометрії Брегга пучка I_{in} для ідеального (досконалого) кристалу згідно з [106] описується виразом:

$$I_{in}(x) = QI_0(\sin 2\theta)^{-1} [J_1(\alpha_0 x) / (\alpha_0 x / 2)^2 \exp(-\mu x / \gamma)], \quad (4.7)$$

де Q - кінематична розсіююча здатність одиниці об'єму, I_0 - інтенсивність первинного пучка, що припадає на одиницю кута падіння, θ - кут Брегга, $J_1(\alpha_0)$ -

функція Бесселя 1 -порядку, $\alpha_0 = CK|\chi_h|/\cos\theta$, C - фактор поляризації, $K = 2\pi/\lambda$, λ - довжина хвилі РП, $\gamma = \cos\theta$, χ_h - коефіцієнт Фур'є поляризованості кристалу.

Профіль розподілу пучка в спотвореному кристалі згідно з [106] може бути описаний виразом, який враховує характеристики L та μ_{ds} :

$$I(x) = QI_0/(\sin 2\theta)^{-1} [J_1(\alpha_1 x)/(\alpha_1 x/2)^2 + 2L] \exp[-(\mu + \mu_{ds})x/\gamma], \quad (4.8)$$

де $\alpha_1 = \alpha_0 \exp(-L)$.

Віднімаючи від (4.8) вираз (4.7), отримаємо розподіл дифузної компоненти розсіювання, вільної від вкладу когерентної складової вздовж усієї поверхні кристалу, починаючи з точки падіння первинного пучка. Наближена формула для цього розподілу має вигляд:

$$I(x) - I_m(x) = \frac{QI_0}{\sin 2\theta \left\{ \left[\frac{J_1^2(\alpha_1 x)}{\left(\frac{\alpha_1 x}{2}\right)^2} + 2L \right] \exp\left[-\frac{(\mu_0 + \mu_{ds})x}{\gamma}\right] - \frac{J_1^2(\alpha_0 x)}{\left(\frac{\alpha_0 x}{2}\right)^2 \exp\left(-\frac{\mu_0 x}{\gamma}\right)} \right\}} =$$

$$= QI_0 \exp[-(\mu_0 + \mu_{ds})x/\gamma] \left[J_1(\alpha_1 x)/\left(\frac{\alpha_1 x}{2}\right)^2 - J_1(\alpha_0 x)/\left(\frac{\alpha_0 x}{2}\right)^2 \exp(\mu_{ds}x/\gamma) + 2L \right]. \quad (4.9)$$

Як показує числовий розрахунок, різницею $J_1(\alpha_1) - J_1(\alpha_0)$ в (4.9) можна знехтувати при $x > 0,012$ см. Після цього отримаємо в логарифмічних координатах вираз, зручний для обчислення з експериментальних даних величин μ_{ds} та L :

$$\ln[I(x) - I_m(x)]/QI_0 = -(\mu_0 + \mu_{ds})x + \ln 2L. \quad (4.10)$$

Таким чином, як випливає з (4.10), розподіл дифузної складової вздовж поверхні повинен мати лінійний характер з тангенсом кута нахилу $(\mu_0 + \mu_{ds})$.

Відрізок, що відсікається відповідним графіком на осі ординат, визначає при цьому величину статфактора L в структурно однорідному зразку. Важливо відзначити, що метод виділення дифузної компоненти розсіювання з ПВЗ кристалу був застосований в роботі [106], але лише на ділянках, де когерентна складова практично відсутня.

Якщо в реальному кристалі існує шарувата структурна неоднорідність (наприклад так звані смуги росту, товщина яких Δt) то розсіювання РП в цьому

випадку повинно бути доповнене в (4.8) членом $q\Delta t/\gamma$, де q - кінематична відбиваюча здатність кристалу на одиницю довжини, з врахуванням цього (4.10) набуває вигляду:

$$\ln(\Delta I(x)/QL_0) = -(\mu_0 + \mu_{dS})x + \ln(2L + q\Delta t/\gamma). \quad (4.11)$$

Якщо $q\Delta t/2L\Lambda < 1$ то вираз під знаком логарифму може бути записаний як фактор росту інтенсивності за рахунок розсіювання в шарі товщиною Δt exp($q\Delta t/2L\Lambda$), який можна інтегрувати, тоді

$$\ln(\Delta I(x)/QI_0) = -(\mu_0 + \mu_{dS})x + q\Delta t/2L\Lambda + \ln(2L). \quad (4.12)$$

В цьому випадку відповідний вираз містить уже два члени, які залежать від товщини зразка і Δt .

4.3. Дослідження параметрів мікроефектів з аналізу розподілу інтенсивності дифузного розсіювання в структурах GaAs:Si/GaAs

Вимірювання карт розподілу ДР для плівок GaAs з високою концентрацією кремнію ($n_{Si} \sim 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$), вирощених методом рідинно-фазної епітаксії проводились на трьохкристальному дифрактометрі фірми "Philips" в інституті фізики (Варшава). Режим роботи установки при використанні CuK α - випромінювання (монохроматор і аналізатор з трикратним (333) відбиттям кремнію) складав 40 кВ, 20мА. Вимірювались як $\Delta\theta$ - профілі (крива дифракційного відбиття -КДВ), так і 2θ - профілі при фіксованому (нульовому) положенні зразка для відбиттів 200, 400 і 600.

Досліджувались епітаксійні структури GaAs:Si/GaAs. Концентрація Si в плівках визначалась за допомогою мас-спектрометрії вторинних іонів і для зразків №2 та №5 вона становила, відповідно, $n_{Si} = 2,5 \cdot 10^{19}$ та $n_{Si} = 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (див. таб.3.2). Ці величини значно перевищували концентрацію носіїв струму (дірок), що свідчить про велику кількість атомів кремнію, розташованих в міжвузлях (електрично не активних положеннях). В дослідженнях реальної структури був також використаний розвинений раніше метод аналізу відбивних здатностей для випромінювань з довжинами хвиль, розташованими поблизу К-країв поглинання атомів підґраток.

Розглянемо експериментальні результати для рефлексу 400. На рис.4.4 приведені криві гойдання: експериментальна (точки) і розрахункова (1), а також її складові: когерентна (2) і дифузна (3).

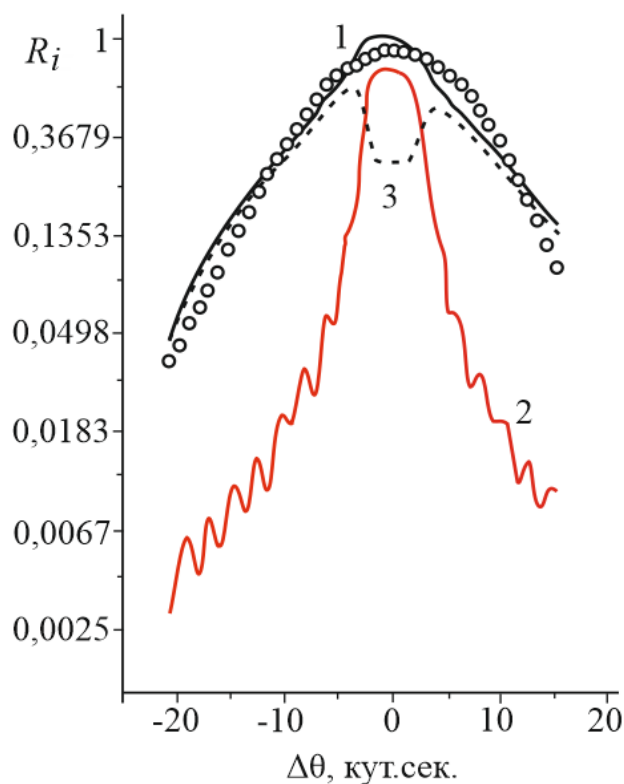


Рис.4.4. Криві гойдання для кристала №5-8: експериментальна - (кружки); теоретична (1) - (суцільна лінія) та її складові: когерентна - (2) і дифузна - (3). Рефлекс 400.

Внесок дифузного розсіювання I_{DS} на кривій гойдання визначався відніманням розрахованої величини інтенсивності для ідеального I_p кристала від експериментальних значень, $I_{DS} = I_{exp} - I_p$. Симетрична частина інтенсивності ДР визначалась згідно простих міркувань: $I_{сим} = [I_{DS}(q^+) + I_{DS}(q^-)]/2$ де складові $I_{DS}(q^+)$ та $I_{DS}(q^-)$ відносяться відповідно до положень кристала для кутів більших та менших від точного брегівського. Величина асиметричної частини ДР визначалась, як $I_{асим} = [I_{DS}(q^+) - I_{DS}(q^-)]/2$ Як відзначалось вище, з кривих коливання можна визначити величину q_0 , яка дає змогу розрахувати середнє значення радіуса мікрodefекта. Параметри дефектів досліджувались методом підгонки розрахованих кривих гойдання до експериментальних за процедурою, описаною [101], а також методом підгонки розрахованих ліній рівної інтенсивності на картах ДР до відповідних експериментальних.

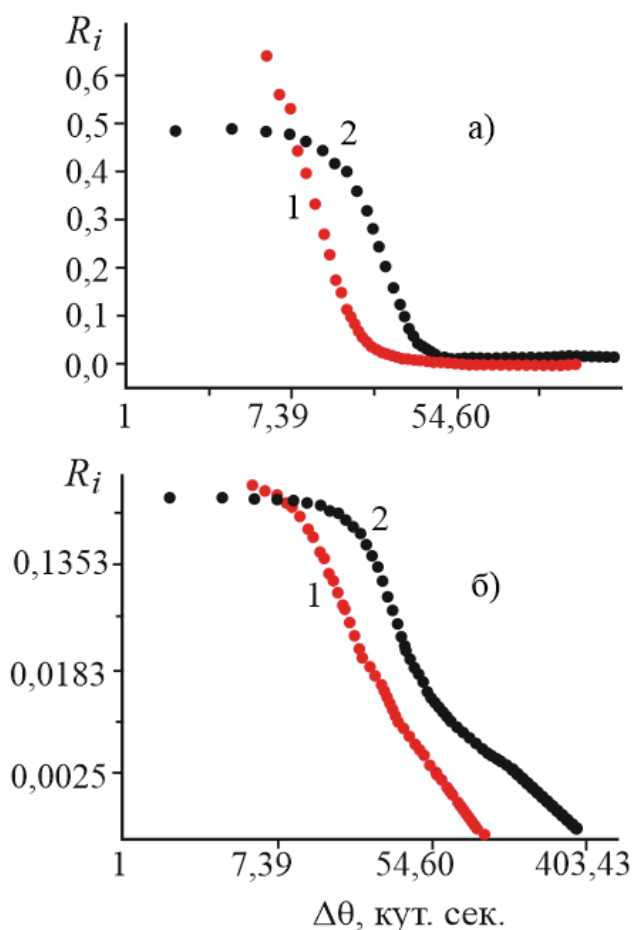


Рис.4.5. Залежність інтенсивності дифузного розсіювання від кута повороту кристалів (1 - №2; 2 - №5) (в напівлогарифмічних (а) і подвійних логарифмічних (б) координатах) в хуангівській області ($\text{tg}\alpha=1.99$). Рефлекс 400, $\text{CuK}\alpha 1$ - випромінювання.

Розподіл ДР біля вузла оберненої ґратки 400 в напрямку $[001]$ приведений на рис.4.5(а) де приведені лише симетричні частини інтенсивності ДР для обох зразків в напівлогарифмічних координатах. З точок перетину продовження лінійних ділянок цих залежностей до перетину з віссю абсцис були визначені характерні розміри дефектів. На рис.4.5(б) приведені ці ж залежності в подвійних логарифмічних координатах, нахил яких близький до степеня 2. Закон зміни асиметричної частини ДР (-1.3) близький до теоретичного в цій області зміни q . Оскільки асиметрична добавка ДР має додатній знак в області $q+$, можна зробити висновок про те, що домінуючий тип дефектів в цих зразках має міжвузловий характер. Більш значна асиметрична частина ДР для зразка №5 вказує на більш високу концентрацію точкових дефектів.

На рис. 4.6 для рефлексу 400 представлені типові карти двовимірного розподілу інтенсивності в координатах $\Delta\omega_S$ та $\Delta 2\theta$. На малюнку бачимо тільки когерентний пик (S) та пик аналізатора (A). Пик монохроматора подавлено внаслідок багатократності відбиття. Спостерігається також дуже сильна дифузійна компонента розсіяння.

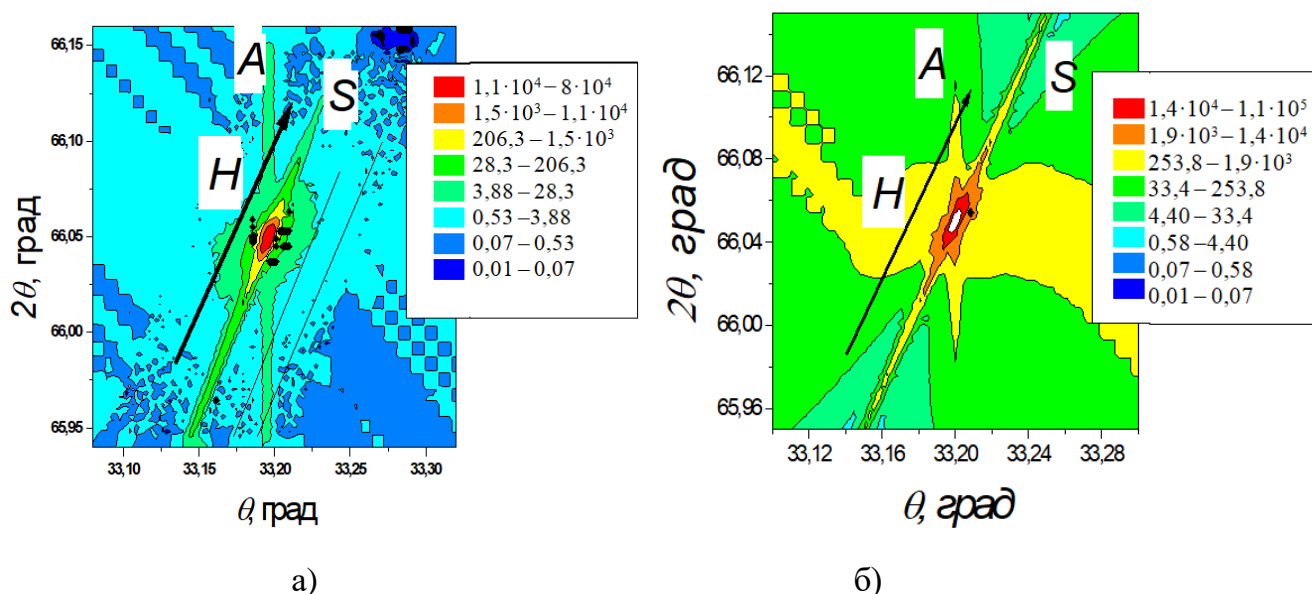


Рис. 4.6. Двовимірні карти розподілу інтенсивності в площині розсіяння в координатах $\Delta\omega_S$ – 2θ для рефлексів 400: (а) – експеримент, (б) – розрахунок.

Аналіз характеру карт ізоліній інтенсивності дифузного розсіяння (ДР) для зразків експериментальних плівок показує, що дифузна компонента в них є дуже значна для структурного (400) рефлексу та локалізована в основному в напрямку, перпендикулярному до вектора дифракції (тобто вздовж поверхні зразків). Для зразка 5 вона є більш широкою і протяжною (рис. 4.7), що свідчить про більш високу концентрацію ТД в цьому зразку.

На рис 4.7 приведені розрахункові контури рівної інтенсивності ДР навколо вузла ОГ 004 для зразків №5 (а) і №2 (б). $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання. Рисунок 4.8 демонструє розподіл ДР в імпульсному просторі навколо вузла ОГ 200 для обох зразків.

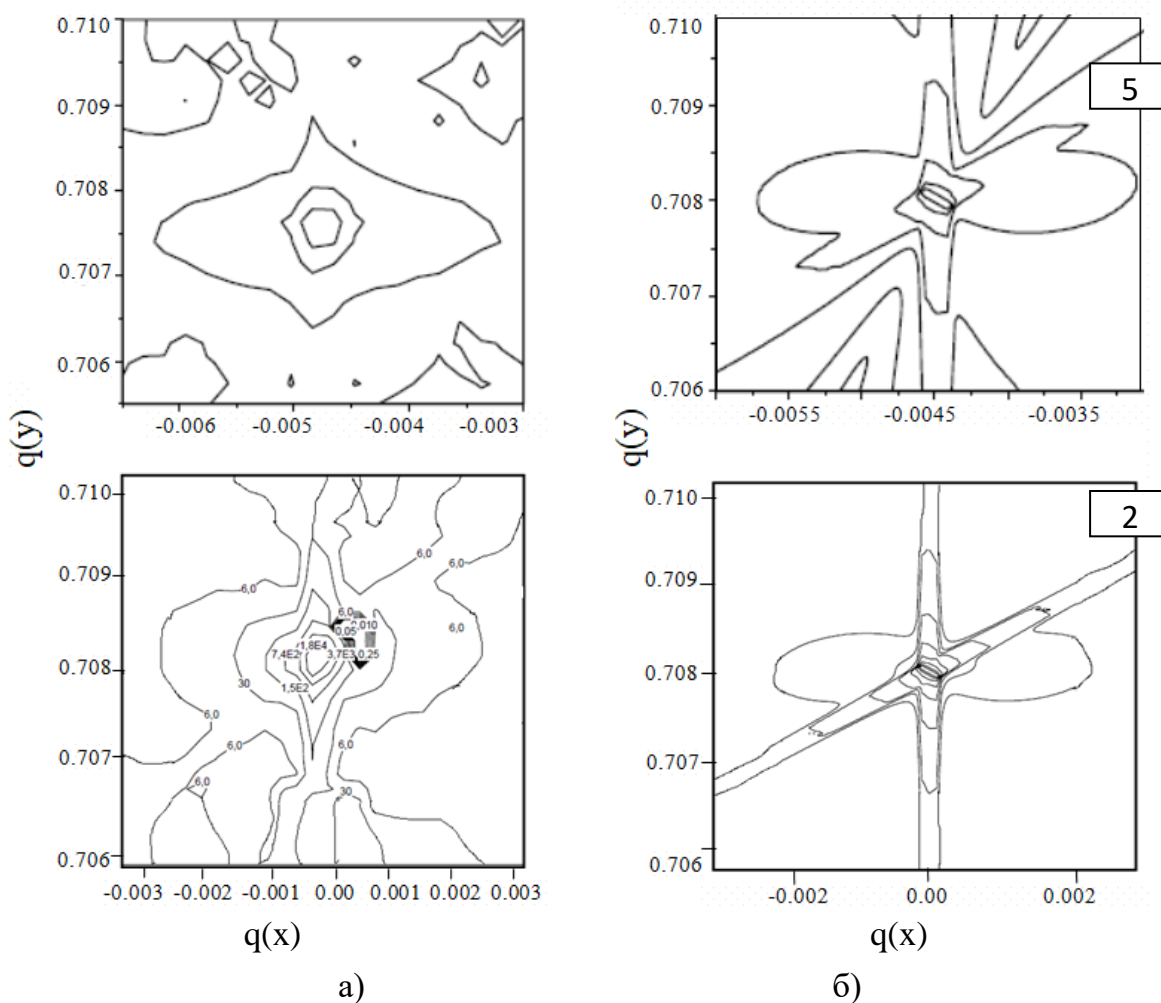


Рис.4.7. Експериментальні а) та розрахункові б) карти розподілу інтенсивності ДР навколо вузла ОГ 004 для зразків №5 і №2. $CuK\alpha$ - випромінювання.

Двовимірні карти рентгенівського дифузного розсіяння (ДР) в оберненому просторі для реального кристала, що містить кулонівські центри деформації (кластери або дислокаційні петлі), були розраховані з використанням динамічної теорії, розробленої для кристалічних середовищ з однорідно розподіленими дефектами. Такі карти були розраховані як для фундаментальних 400, так і для квазізаборонених 200 відбиттів рентгенівських променів ($CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання) для бінарного кристала GaAs.

Вказаний вище розподіл ДР в епітаксійних шарах може бути пов'язаний з анізотропією полів зміщень навколо дефектів.

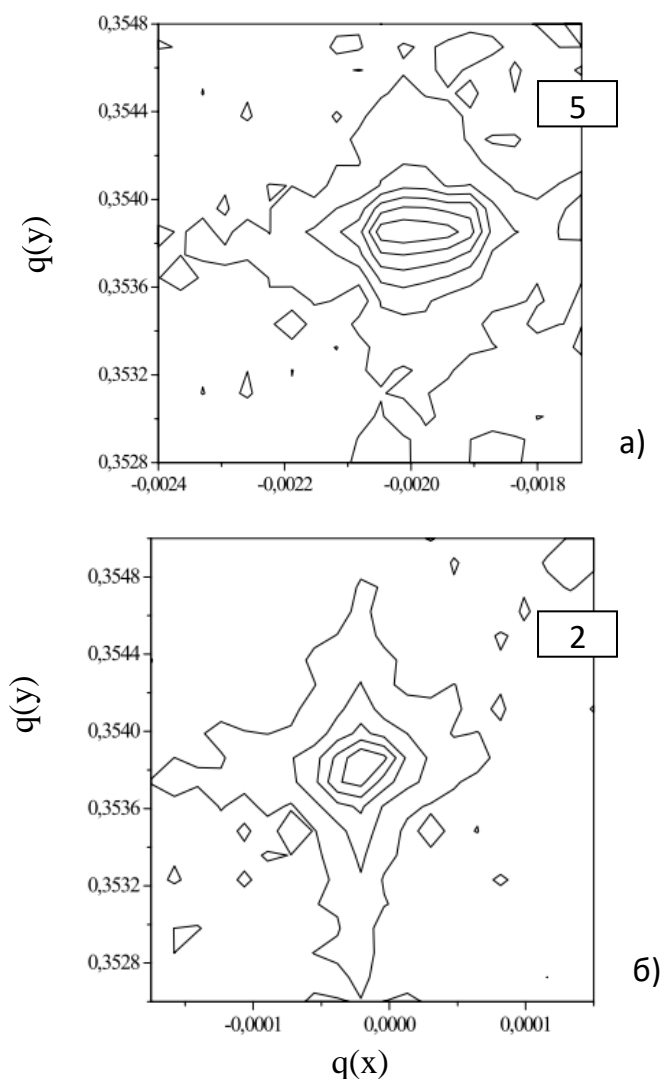


Рис.4.8. Експериментальні контури рівної інтенсивності ДР навколо вузла ОГ 002 для зразків №5 (а) і №2 (б).

В нашому випадку розтяг ізодифузних контурів вздовж поверхні зразків повинен відповідати тетрагональному характеру деформацій (тобто зміна параметра ґратки відбувається лише в напрямку перпендикулярному до поверхні структури). Тобто плівка піддається напругам стискування. Тому, мікроефекти (преципітати), які мають параметр ґратки більший, ніж плівка, будуть створювати більші деформації паралельно поверхні, ніж в перпендикулярному напрямку, і навпаки. Розширення ізоліній вздовж вектора дифракції для вузла ОГ 400 однакове для обох зразків. Цей факт може свідчити про те, що товщина плівки, яка майже однакова для обох зразків, лімітує зміну форми ізоліній в цьому напрямку.

Аналізуючи розширення ізоліній вздовж напрямку когерентного піка, можна зробити висновок, що якість поверхні (шорсткість) більш висока в зразку №5. Цей факт підтверджується і незалежними дослідженнями поверхні зразків на атомному силовому мікроскопі (AFM).

На рис.4.9 приведені криві гойдання, зняті в режимі $\vartheta-2\vartheta$ (крива 1), а також в режимі $\Delta\omega_S$ – сканування (з аналізатором – 2, і без аналізатора – крива 3) для відбиття 400. Як слідує з рисунка, криві гойдання для перерізу $\Delta\omega_S$ -сканування мають симетричний характер і більшу напівширину, ніж при $\vartheta-2\vartheta$ -скануванні.

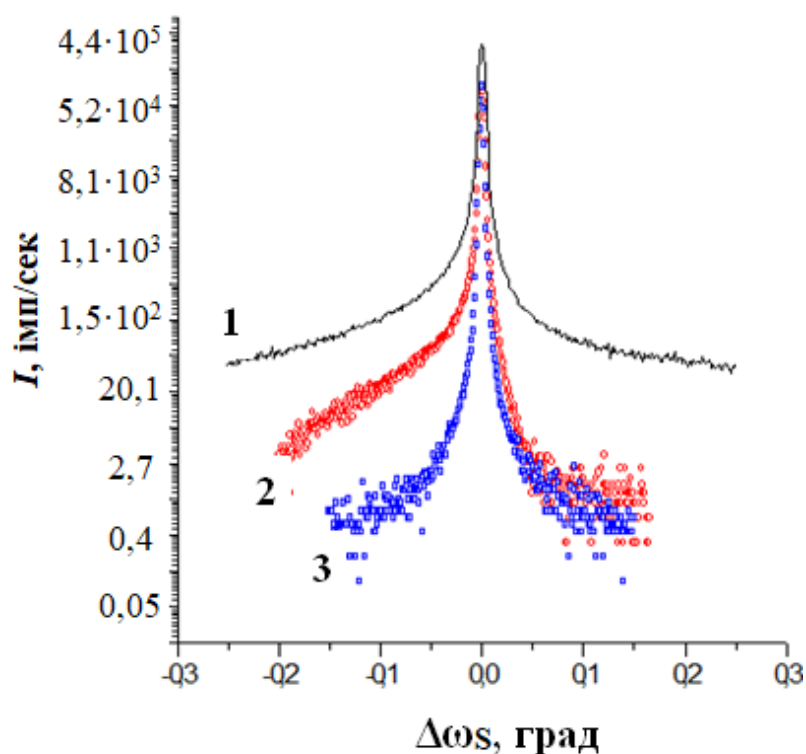


Рис.4.9. Криві гойдання для рефлекса 400, зняті в різних режимах сканування: 1- $\Delta\omega_S$ - сканування; 2 - $\Delta\omega_S - 2\vartheta$ - сканування вздовж вектора дифракції; 3 - $\Delta\omega_S$ – сканування з аналізатором в нульовому положенні.

Слабке збільшення інтенсивності зліва від максимуму при $\Delta\omega_S$ – скануванні можна трактувати як внесок дифузної складової, так і внесок напружень. Переріз сканування в режимі $\vartheta-2\vartheta$ має значний приріст інтенсивності на хвостах кривої гойдання в області кутів менших, ніж точне положення брегівського максимуму. Це свідчить про те, що параметр ґратки плівки збільшений в порівнянні з

підкладкою в напрямку, перпендикулярному поверхні кристала, оскільки при такому способі сканування аналізується лише когерентна складова інтенсивності.

Теоретична підгонка кривих для перерізів сканування $\Delta\omega_s-2\theta$ при різних відхиленнях зразка від точного положення Брегга дозволила отримати дані про параметри мікродефектів (розмір і концентрацію). Оскільки при таких рівнях легування дислокації в епітаксійних структурах відсутні (табл.4.1), ми можемо казати лише про скупчення точкових дефектів,

Таблиця 4.1.

Характеристики мікродефектів, отримані різними методами для структур GaAs:Si/GaAs.

Номер зразка	Аналіз енергетичних залежностей ІВЗ, рефлекс 200		Параметри дефектів, отримані методом підгонки теоретичних КДВ до експериментальних, рефлекс 400	
	R_0 , мкм	\bar{n} , см ⁻³	R_0 , мкм	\bar{n} , см ⁻³
2	1	$2,5 \cdot 10^6$	2,5	$5 \cdot 10^6$
5	1,8	$2 \cdot 10^8$	2	$1,5 \cdot 10^8$

Варто відмітити, що результати підгонки розрахункових величин до експериментальних для різних відхилень зразка від точного положення дають різні значення параметрів мікродефектів. Підгонка теоретичних перерізів сканування до експериментальних проводилась з використанням динамічної теорії для трикристальної дифрактометрії з використанням, так званого χ^2 - методу.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV.

В даному розділі розглянута ТКС схема вимірювання, яка дає можливість вимірювати інтенсивність дифракції від двох кутових параметрів (кут падіння і відбиття). Це досягається за допомогою використання третього кристала – аналізатора, який може налаштовуватись на різні напрями відбиття.

Як для монокристалів, так і для епітаксійних систем, інтенсивність дифракції РП може бути розділена на когерентну і дифузну складові. Комплексний підхід до аналізу характеру дифузного розсіяння плівками GaAs, сильно легованими кремнієм, з використанням дифрактометрії високої роздільної здатності (ТКС), а також дефектної структури таких об'єктів, дозволяє виявити в них мікроефекти різних розмірів і концентрацій, а також встановити їх тип.

Отримані за допомогою такого методу параметри дефектної структури виявилися дуже близькими до значень, які були визначені з незалежних експериментів, виконаних на однокристалному спектрометрі для інтервалу довжин хвиль РП, розташованих поблизу К-країв поглинання атомів підґраток. Вперше зроблено якісне зіставлення експериментальних і розрахункових карт ізоліній ДР навколо вузлів структурного та квазізабореного рефлексів.

Також встановлено, що мікроефекти мають міжвузловий характер.

РОЗДІЛ V.

ВПЛИВ НЕІДЕАЛЬНОСТІ ГРАТКИ Al_xGa_{1-x}N/GaN НА ЗМІНУ РОЗПОДІЛУ ВБУДОВАНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Вступ

Багатошарові структури на основі сплавів Al_xGa_{1-x}N/GaN, так звані надгратки (НГ), широко використовуються для світлодіодів і лазерних діодів в УФ і видимих спектральних діапазонах, а також для потужних і високо-температурних польових транзисторів [110,111]. Ці структури ретельно досліджувалися протягом останніх десяти років різними групами дослідників.

Незважаючи на зусилля по вирощуванню структур високої якості з заданими властивостями, є значні труднощі. У попередніх роботах [112-115] було показано, що при епітаксійному зростанні нітридних структур вони релаксовані шляхом утворення дислокацій та інших дефектів також шляхом зміни товщини яма-бар'єр в НГ від технологічної товщини. Деформаційний стан, флуктуації товщини і дефектів в НГ негативно впливають на працездатність пристроїв, що змінюють їх довжину хвилі, транспортування носія і час життя носіїв [116-118].

Власні електростатичні поля в нітридних структурах є важливим фактором, що впливає на оптичні властивості цих структур, вони призводять до величезної поляризації, шорсткості поверхні і інтерфейсів Al_xGa_{1-x}N/GaN. Ці поля сильно залежать від стану деформації [119,120]. Як було показано раніше [121], деформація в Al_xGa_{1-x}N/GaN НГ може спричинити зміну зони опромінення, змінюючи її електронні властивості. Структури нітридів III мають високу п'єзоелектричну постійну в напрямку (0001). Напруга в НГ-шарах призводить до збільшення п'єзоелектричних полів, які змінюють профіль потенціалу і викликають червоний зсув емісії, добре відомий як ефект Штарка.

Враховуючи попередні факти, дослідження деформаційного стану та зміни товщини шару є дуже важливим для оптимізації зростання структури нітридів.

Високороздільна рентгенівська дифрактометрія (HRXD) є одним з неруйнівних діагностичних методів, який широко використовується для

визначення структурних параметрів багат шарових структур таких як: склад, товщина відповідних шарів, період НГ, гострота інтерфейсу (наявність перехідних шарів), деформація в шарах та тип дефектів [122, 123].

Даний розділ присвячений дослідженням причин виникнення і релаксації механічної деформації в шарах AlGaN та GaN НГ при різних співвідношеннях їхніх товщин. Досліджувані зразки були тестовими зразками з параметрами шарів AlGaN для проектування діодів синього світла. Досліджено залежність параметрів структури від режиму зростання. У свою чергу, НГ структури є зручним об'єктом для визначення структурних характеристик нанорозмірних шарів, оскільки можна досягнути певної кількості досліджуваного матеріалу. Всі значення параметрів структур були отримані з точних вимірювань з використанням HRXD, рентгено-рефлектометрії та вторинної нейтральної мас-спектрометрії (SNMS). В наших експериментах К-край був використаний для визначення полярності площин GaN на яких були вирощені НГ, а також для аналізу ступеня упорядкування твердих розчинів у складних системах з використанням КЗР.

5.1. Визначення деформації в AlGaN/GaN НГ при різних співвідношеннях товщин шарів в періоді

Відомо, що III-нітридні плівки, вирощені на сапфіровій підкладці, повністю розслаблені при температурі росту, а їх деформації при кімнатній температурі мають переважно тепловий характер. Враховуючи цей факт, можна описати релаксацію двома параметрами: релаксацією НГ відносно субстрату і релаксацією кожного шару по відношенню до інших шарів в НГ.

Для структур типу *вюрциту* (типових для AlGaN і GaN), що ростуть уздовж шестикутних осей (0001), параметр решітки a визначає міжплощинну відстань в площині інтерфейсу, тоді як параметр решітки c в напрямку, перпендикулярному інтерфейсу. Позначимо реальні (виміряні) параметри решітки як a_i та c_i , для кожного i -шару, a_i^b та c_i^b – відповідні значення для шарів у ненапруженому стані, де індекс $i=0$ відповідає буферному шару, індекси $i=1,2$ відповідають AlGaN і GaN підшарам НГ. Пружна деформація шарів НГ буде рівна:

$$\varepsilon_i = \frac{a_i - a_i^b}{a_i^b}, \quad (5.1)$$

а реальний параметр $c_i = c_i^b(1 - p\varepsilon_i)$, де $p = 2c_{13}/c_{33}$ - коефіцієнт Пуассона. Тоді релаксацію пружних деформацій в НГ можна характеризувати стрибком $\Delta a_i = a_i - a_{i-1}$ параметра ґратки a на гетерограниці чи відносним рівнем релаксації:

$$r_i = \frac{a_i - a_{i-1}}{a_i^b - a_{i-1}} = \frac{\Delta a_i}{a_i^b - a_{i-1}} \quad (5.2)$$

Параметри Δa_1 та r_1 відповідають релаксації на нижньому інтерфейсі (між буферним шаром і першим шаром НГ), параметрами Δa_2 і r_2 - релаксація на інтерфейсах наступних шарів (рис. 5.1).

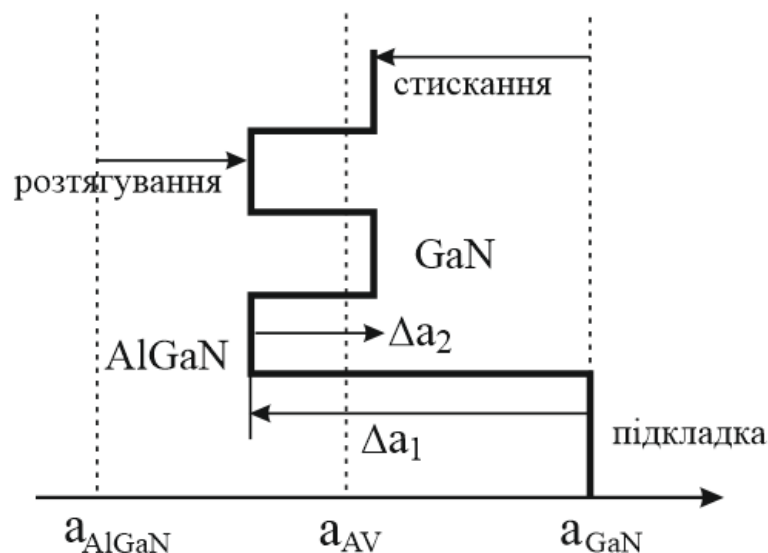


Рис.5.1. Розподіл параметра решітки a по глибині НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, вирощений на буферному шарі GaN. Штриховим лініям відповідає параметр a для недеформованих шарів і середній параметр SL.

Для нерелаксованої когерентної структури $\Delta a_1 = \Delta a_2 = 0$. При збереженні когерентності окремих шарів НГ і її релаксації як цілого відносно буфера $\Delta a_2 = 0$, Δa_1 може бути як менше, так і більше нуля в залежності від складу буферного шару. В загальному випадку релаксованої некогерентної НГ обидва стрибки параметра будуть відрізнятися від нуля, при цьому для збереження періодичності структури Δa_2 повинно бути однаковим по абсолютній величині на всіх границях між шарами НГ.

Параметри решітки, невідповідні НГ можуть бути отримані за допомогою рівняння:

$$\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} = \frac{a_{GaN}^b - a_{AlGaN}^b}{\langle a \rangle}, \quad (5.3)$$

$$\text{де } \langle a \rangle = \frac{(a_{GaN}^b + a_{AlGaN}^b)}{2}.$$

Середній параметр решітки a в НГ дорівнює:

$$\langle a_{SL} \rangle = \frac{t_{GaN} \cdot a_{GaN}^b + t_{AlGaN} \cdot a_{AlGaN}^b}{t_{GaN} + t_{AlGaN}} \quad (5.4)$$

У випадку симетричного НГ ($t_{GaN} = t_{AlGaN}$) параметри рівні $\langle a_{SL} \rangle = \langle a \rangle$.

Для НГ AlGaN/GaN, зростання яких є псевдоморфним до рівня буферного шару, стрибки параметрів решітки є $\Delta a_1 = 0$, та $\Delta a_2 = 0$ між шарами в НГ і між буферним шаром і НГ, відповідно. В цьому випадку, деформація в шарах AlGaN та GaN можна описати як:

$$\varepsilon_{GaN} = 0; \quad \varepsilon_{AlGaN} = -\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \quad (5.5)$$

Середній параметр решітки a в періоді SL рівний:

$$\langle \varepsilon_{SL} \rangle = \frac{\varepsilon_{GaN} \cdot t_{GaN} + \varepsilon_{AlGaN} \cdot t_{AlGaN}}{t_{GaN} + t_{AlGaN}} = \frac{\varepsilon_{AlGaN} \cdot t_{AlGaN}}{t_{GaN} + t_{AlGaN}} = -\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \cdot \frac{t_{AlGaN}}{T}, \quad (5.6)$$

тут $T = t_{GaN} + t_{AlGaN}$. Для випадку частково релаксованої системи в періоді НГ потрібно ввести два параметри релаксації. *Перший* параметр, $\Delta a_1 = a_{GaN} - a_{AlGaN}$ є стрибком параметра решітки між окремими шарами AlN і GaN в НГ. Цей стрибок повинен мати однакову величину на всіх інтерфейсах, якщо така релаксація зберігає періодичність НГ. *Іншим* параметром Δa_2 є стрибок параметра решітки a на першому шарі інтерфейсу буфера НГ. Цей параметр описує релаксацію НГ.

Бічні (латеральні) деформації в шарах AlGaN і GaN і середня деформація в періоді НГ задані:

$$\varepsilon_{AlGaN} = -\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} + \frac{\Delta a_1}{\langle a \rangle} = -\frac{1}{\langle a \rangle} (\Delta a - \Delta a_1), \quad (5.7)$$

$$\langle \varepsilon_{SL} \rangle = -\frac{(\Delta a - \Delta a_1)}{\langle a \rangle} \cdot \frac{t_{AlGaN}}{T}. \quad (5.8)$$

При розгляді НГ із шарами AlN і GaN рівних товщин середня деформація по періоду НГ рівна $\langle \varepsilon_{SL} \rangle = -(\Delta a - \Delta a') / 2 \langle a \rangle$. Коли напруження в НГ досягають критичного значення із збільшенням товщини, починається другий етап, в котрому НГ релаксує як єдине ціле зі стрибком параметра $\Delta a''$. Ця релаксація (часткова в загальному випадку) приводить в кінцевому випадку до середньої латеральної деформації:

$$\langle \varepsilon'_{SL} \rangle = k \cdot \frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \cdot \frac{t_{AlGaN}}{T} = k \cdot \frac{(\Delta a - \Delta a_2)}{\langle a \rangle} \cdot \frac{t_{AlGaN}}{T} \quad (5.9)$$

Де коефіцієнт $k \in -1 \leq k \leq 1$. Тоді, коли $k = 0$, НГ повністю релаксовані, коли $k = -1$ та 1 описується випадком, коли шари НГ мають латеральний параметр AlN чи GaN буферних шарів відповідно. Три параметри релаксації пов'язані:

$$\frac{\Delta a}{\langle a \rangle} \cdot \frac{t_{AlGaN}}{T} (1 + k) = \frac{\Delta a'}{\langle a \rangle} + \frac{\Delta a''}{\langle a \rangle}. \quad (5.10)$$

Релаксація НГ в цілому призводить до змін середніх параметрів НГ і, відповідно, зсуву дифракційної картини (кривої) відносно піку НГ, але ця релаксація не змінює відношення інтенсивності сателіта. Релаксація між шарами призводить до зміни в деформації ε_{\perp} , які можуть бути задані як:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c_{AlGaN} - c_{GaN}}{c_{GaN}} \chi + p \frac{a_{AlGaN} - a_{GaN}}{a_{GaN}} \chi - p \frac{\Delta a_2}{a_{GaN}}, \quad (5.11)$$

де c_{GaN} , a_{GaN} та c_{AlGaN} - табличні значення параметрів решітки GaN і AlGAN відповідно. Коефіцієнт Пуассона $p = 2 c_{13} / c_{33}$ рівні для шарів GaN і AlGAN.

5.2. Дослідження деформаційного стану в структурах $Al_xGa_{1-x}N/GaN$

Були досліджені 10-періодні $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ структури методом MOCVD. Сателітні структури (НГ) були вирощені в комплексі з GaN-підкладкою яка складається з шарів GaN:Si (3,5 нм), GaN шар з власною провідністю (0,5 нм) та низько-температурного ядра GaN шара (20нм) вирощений на с-підкладки сапфіру. Перша серія сателітів (S1) складається з бар'єру $Al_xGa_{1-x}N$ з товщиною близько

6,6 нм з вмістом Al ~10% та GaN з товщиною 9 нм. Другий сателіт (S2) з товщиною $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 10 нм, а GaN – 6 нм. Товщини були розраховані з часу росту НГ-шарів.

Дослідження зразків проводили з використанням рентгенівського PANalytical X' Pert PRP MRD. Для аналізу структурних параметрів були використані зворотні просторові карти (RSM) та дифракційні карти (ДК), отримані в періоді ТКС зйомки. Для розрахунку деформації в буферному шарі GaN експериментальні ДК були нормалізовані до 0006 відбитків сапфірової підкладки при $2\theta = 41,680^\circ$. Теоретичні ДК були розраховані використовуючи метод плоскої хвилі [124].

Ідеальні структурні параметри для всіх шарів були взяті з [125]. Вимірювання густини дислокацій виконувалось подібно яу в роботах [126]. Товщину окремих шарів в SL і їх період контролювали за допомогою рентгенівської відбивної здатності та вторинної іонної мас-спектрометрії (SNMS).

Пошаровий товщинний аналіз розподілу легуючої домішки в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ проводився на (SNMS).

Вимірювання проводились в високопараметричних режимах розпилення зразків іонами Ar^+ при 330 eV в INA-3 обладнання. Іони генерували за рахунок застосування ВЧ напруги у вигляді прямокутних імпульсів між зразками і стінкою HF-плазми при низькому тиску ($3,26 \cdot 10^{-2}$ мбар). Частота напруги становила 50 кГц. Площа розпилення була обмежена танталною діафрагмою з внутрішнім діаметром 3 мм.

Вибрані параметри напилення дозволили забезпечити покроковий аналіз з високим дозволом ~1 нм для глибини 100 нм. Швидкість дисперсії шарів AlGaN і GaN оцінювали за співвідношенням між глибиною травлення кратера і часом дисперсії для кожного шару. Глибину травлення кратерів отримували за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) (NanoScope IIIa Dimension 3000), глибину та товщину протруювання кратерів окремих шарів визначали з використанням методів як в роботі [127].

Проаналізовано серію RSM навколо рефлексів $(11\bar{2}4)$ та $(10\bar{1}5)$ для всіх структур. RSM для $(11\bar{2}4)$ рефлекса для обох структур S1 і S2 представлений на рис. 5.2.

Асиметричні КОП для вузлів оберненої ґратки, вектор дифракції котрих складає кут φ з нормаллю до поверхні, дозволяють отримати інформацію про ступінь релаксації гетероструктур. Для повністю напруженої епітаксійної структури, інтенсивність когерентного розсіяння додаткових вузлів (центри відбиття від окремих шарів, товщинні осциляції, а також сателіти надґратки) розташовані в площині дифракції паралельно нормалі до поверхні [126]. Саме такий ріст необхідно забезпечити для створення приладних зразків. Для повністю релаксованої структури, вузли розташовані вздовж вектора дифракції. При частковій релаксації, вузли займають деяке проміжне положення.

Таким чином, якщо центри розподілу інтенсивності, що відповідають сателітам НГ і підкладці, розташовані на нормалі до поверхні, то гетерограниця когерентна, в іншому разі, розташування вузлів буде відповідати деякому ступеню релаксації НГ відносно підкладки [126].

В цій роботі спостерігалось незначне зміщення між НГ сателітами та буферним шаром в вертикальному напрямку, яке позначає часткову релаксацію на границі ($\Delta a_1 \neq 0$). Крім того, для S1 зразка рівень релаксації вище ($r_1=0,047$), ніж для зразка S2 ($r_1=0,037$).

Тут варто відмітити цікавий ефект. Із положення піків GaN на КОП слідує, що вони знаходяться в стиснутому стані. Тобто буферний шар не повністю релаксований. Середній латеральний параметр ґратки НГ дещо більший ніж параметр a буферного шару. Це свідчить про частковий зрив псевдоморфного росту НГ, а наявність сателітної структури НГ про когерентність росту.

Широкий розподіл інтенсивності від буферного шару GaN та від сателітів НГ $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ показані на рис. 5.2.

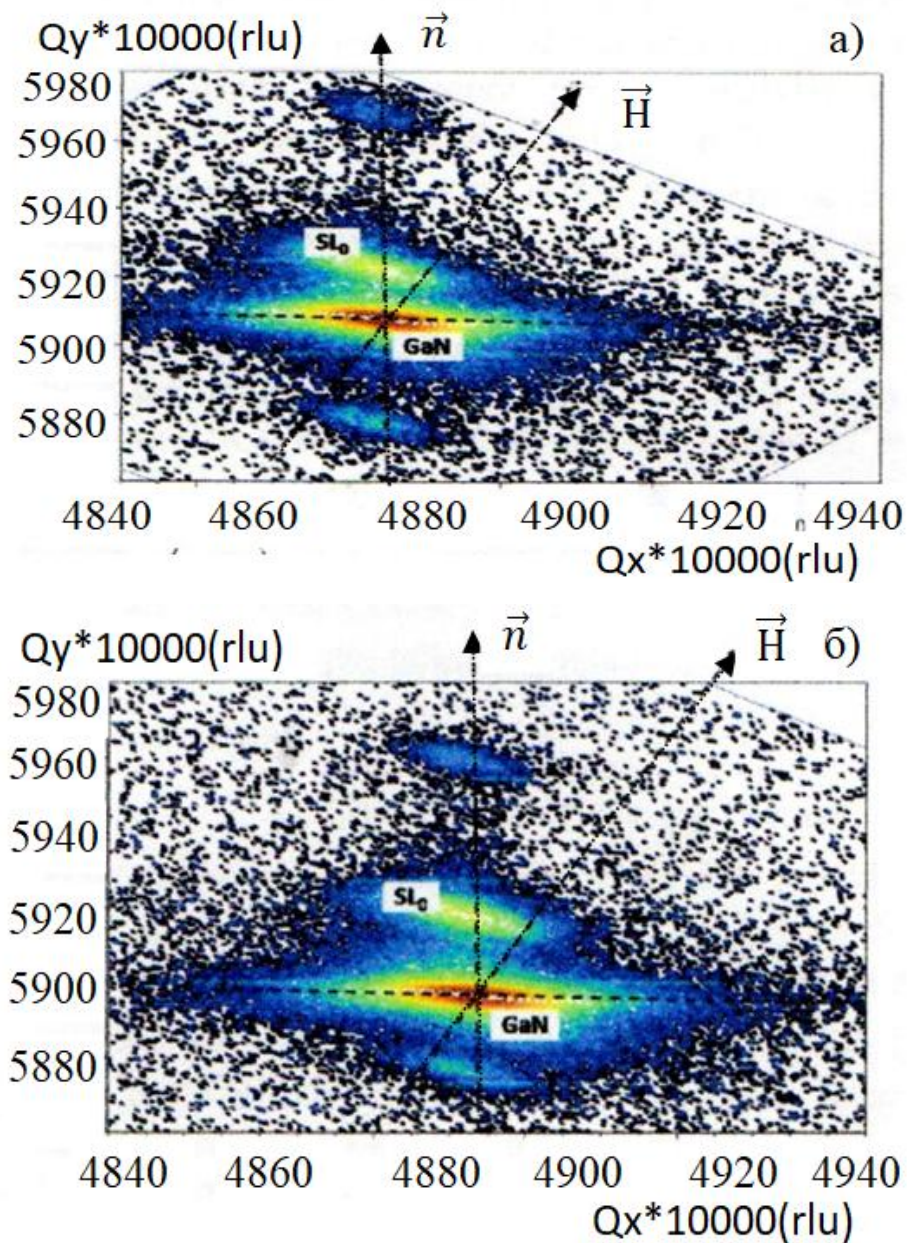


Рис. 5.2. RSM (11 $\bar{2}$ 4) для НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$: S1 (а), S2 (б). Q_x , Q_y – узгоджений координатний простір паралельної та перпендикулярної складової поверхні, \vec{H} – дифракційний вектор, \vec{n} – поверхневий нормальний вектор, SL_0 – положення НГ сателіту.

Як видно з цього малюнка, максимумами інтенсивності від буферного шару GaN ширше в Q_x напрямку, що свідчить про наявність дефектів (точкові дефекти, дислокації). Відомо, що епітаксійний шар III-нітриду часто вирощують на сапфіровій підкладці і має високу густину дислокацій ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$), що призводить

до розширення дифракційних максимумів в напрямку, паралельному поверхні [127].

У нашому випадку щільність дислокацій в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ значно менше ($\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$). Крім того, з аналізу рис. 5.2 можна спостерігати часткове розширення сателітів у напрямку вздовж вектора дифракції. Це свідчить про великий вплив мозаїчності для шарів НГ, ніж для буферного шару.

Характерне моделювання експериментальних ДК для симетричного рефлексу 0002, заснованого на теорії динамічної дифракції, було використано для більш точного аналізу параметрів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (Рис.5.3) [120]. На рис. 5.3 гострий пік відповідає рефлексу 0002 буферного шару GaN, положення піку НГ залежить від відображення обох композицій НГ та співвідношення товщини шару.

Відстань $\delta\theta$ між головними піками сателітів, помічених як SL_{-1} і SL_0 відповідають одному періоду НГ ($T = t_{\text{well}} + t_{\text{barrier}} = |\gamma_h| \lambda / \sin(2\theta_B) \delta\theta$, де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, γ_h – направляючий косинус дифрагованого пучка), а більш швидкі інтерференційні коливання між ними відносяться до повної товщини НГ. Відносна інтенсивність сателітів використовувалась для визначення співвідношення товщин, а потім і складу твердого розчину. Параметри НГ $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, отримані із КОП і уточнені за допомогою процедури підгонки експериментальних і розрахункових КДВ [124], приведені в таблиці 5.1.

Параметри вертикальної решітки c буферних шарів GaN були розраховані від відносної зміни товщини пікового шару між буферним шаром GaN (0002) і значеннями субстрату сапфіра (0006).

Таблиця 5.1

Технологічні (вихідні) та експериментальні параметри $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaIn}$.

Зразок	Шари сателітів	$T_{\text{вух}}$, nm	T_{XRD} , nm	T_{SIMS} , nm	$T_{\text{вух}}/T_{\text{XRD}}/T_{\text{refl}}$, nm	N_s , $\times 10^7 \text{ см}^{-2}$	R_{curv} , m
S1	GaN	9	10	10	15,6/17/17,2	8,37	6,8
	AlGaIn	6,6	7	8			
S2	GaN	6	5,5	6,5	16/18,7/18	6,00	6,6
	AlGaIn	10	13,2	12,66			

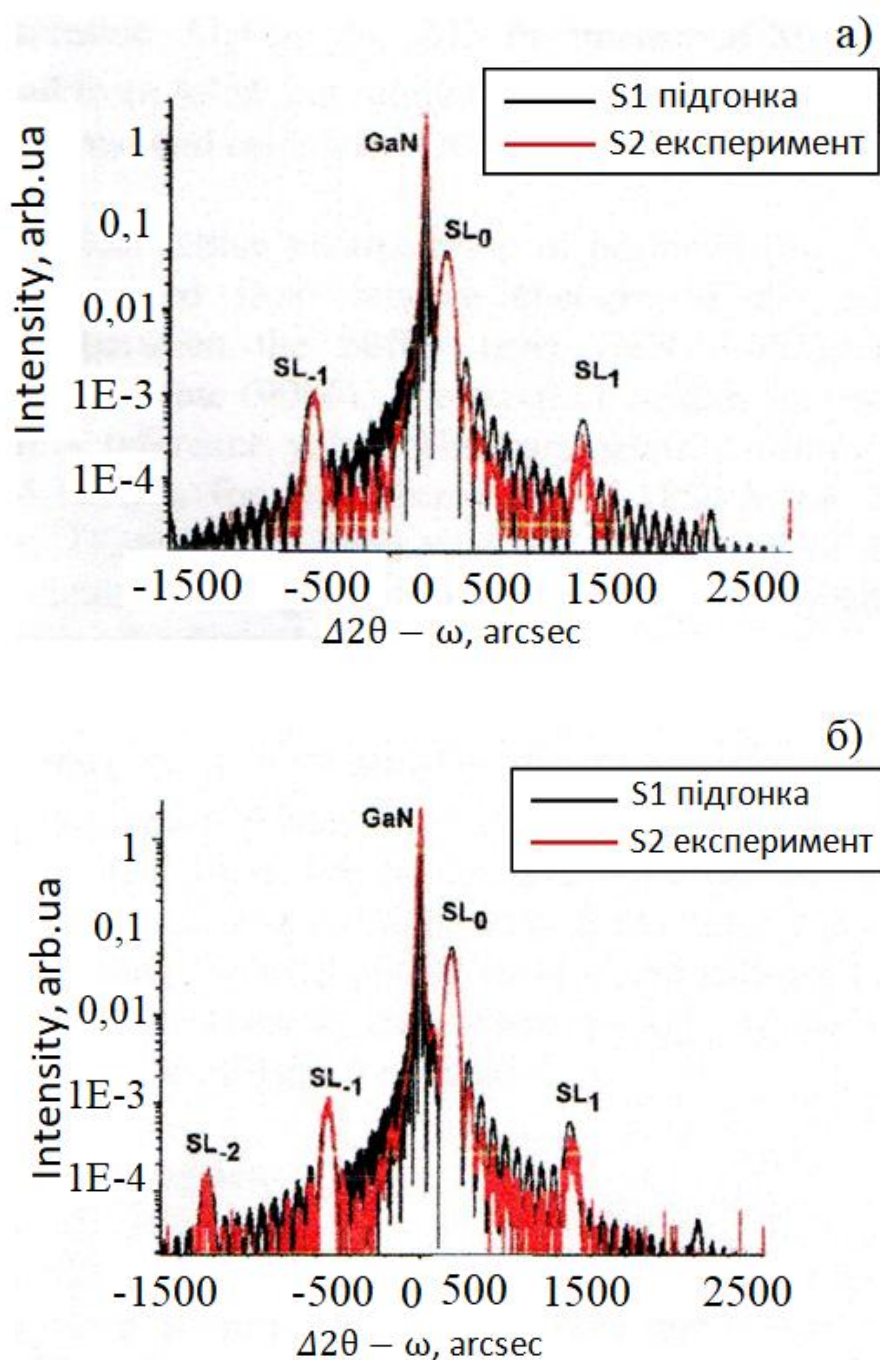


Рис. 5.3. ω - 2θ скани для симетричних 0002 рефлексів від НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$: а) S1, б) S2. Експериментальні криві – червоного кольору, підгонки – чорного кольору. SL_n – сателіти SL.

Висота піку сапфіру була використана в якості опорного значення. Параметри c з DC були 5,1856 Å для S1 зразка та 5,1859 Å для зразка S2. Ці значення були використані для розрахунку перпендикулярної деформації (перпендикулярно площині росту) ϵ_{zz} використовуючи формулу:

$$\varepsilon_{zz} = (c - c_0)/c_0 \quad (5.12)$$

де $c_0=5.1855\text{\AA}$ параметр решітки для ненапруженого шару GaN [18]. Перпендикулярна деформація має характер розтягування як для S1 $\varepsilon_{zz} = 1,9 \cdot 10^{-5}$, так і для S2 $\varepsilon_{zz} = 7.7 \cdot 10^{-5}$ відповідно. Паралельна деформація була дифракційною, розрахована з використанням наступного співвідношення

$$\varepsilon_{xx} = (a - a_0)/a_0, \quad (5.13)$$

де $a_0=3.1891\text{\AA}$. Параметри решітки a були отримані з асиметричних сканувань для $10\bar{1}5$ та $11\bar{2}4$ рефлексів, $a = 3,1631 \text{\AA}$ та $3,1542 \text{\AA}$ для S1 та S2 відповідно. Паралельно стискаючі деформації для S1 $\varepsilon_{xx} = -8.1 \cdot 10^{-3}$ а для S2 $\varepsilon_{xx} = -1.1 \cdot 10^{-3} 10^{-2}$. Варто зауважити, що вихідні параметри буферних шарів ідентичні для всіх структур.

SNMS глибинні профілі елементів Al та Ga в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ протягом трьох перших періодів для S1 та S2 зразків представлені на рис. 5.4.

Для обох зразків спостерігалось збільшення товщини шару ями GaN на 0,5 нм. А товщина бар'єрного шару відрізняється, з відхиленням від номінального значення від 0,5 до 1,5 нм. Відхилення товщини бар'єрного шару з глибиною спостерігалось еквівалентно в кожному періоді для S1, з іншого боку, для S2 ми спостерігали зменшення бар'єру. Всі значення товщини представлені в табл. 5.1.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ вирощували на буферному шарі GaN, який знаходився в стислому стані, частково релаксований. Різниця між буфером GaN і середніми НГ параметрами решітки a вказує на часткову релаксацію на інтерфейсному буферному шарі - НГ, тобто релаксацію на нижньому інтерфейсі, яка спостерігається для всіх НГ.

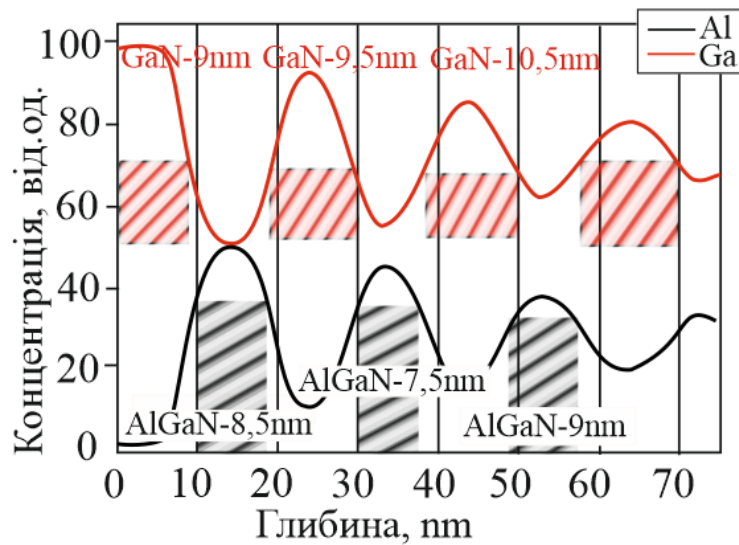
Розраховані параметри решітки, отримані з асиметричного RSM ($11\bar{2}4$), приведені в Таблиці 5.2.

З цих результатів бачимо, що обидві НГ стиснуті, але деформація менше, ніж у буферному шарі. Різниця середнього параметра гратчастої решітки для S1 і S2, викликана змінами в співвідношенні товщині шарів. Це впливає на деформаційний стан того ж самого буфера і всієї системи.

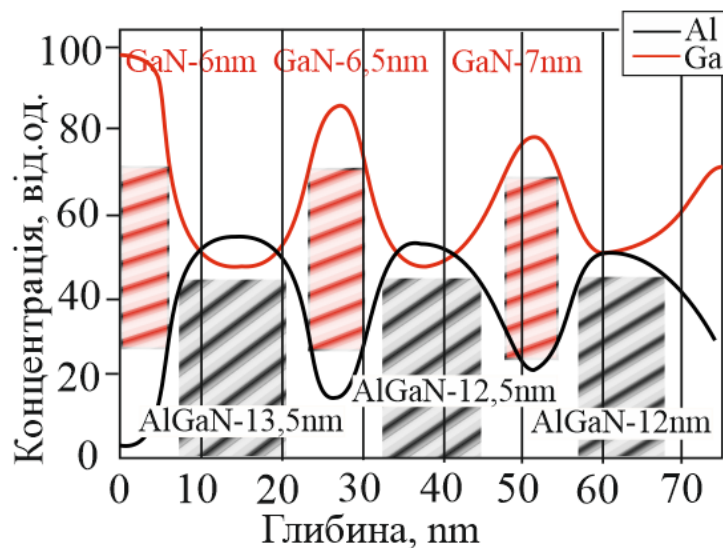
Таблиця 5.2.

Параметри решітки буферного шару та НГ: ідеальні та розраховані значення

Зразок	a_{HG}^{id} , nm	c_{HG}^{id} , nm	a_{GaN}^{id} , nm	c_{GaN}^{id} , nm	$\langle a_{HG} \rangle$, nm	$\langle c_{HG} \rangle$, nm	a_{GaN}^{buf}	c_{GaN}^{buf} , nm
S1	0,318598	0,51767	0,31892	0,51850	0,316422	0,520625	0,316314	0,521985
S2	0,318368	0,51708	0,31892	0,51850	0,315526	0,521079	0,315417	0,522979



а)



б)

Рис. 5.4. SNMS глибинні профілі елементів Al та Ga в $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ SL: а) S1, б) S2 (вище червоної лінії – розподіл Ga, нижче чорної лінії - розподіл Al).

Як впливає з цих результатів, ями GaN як бар'єр $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ НГ знаходяться в стислому стані ($\epsilon_{xx} < 0$) для всіх структур (табл. 5.2). Буферний шар також знаходиться в стислому стані і призводить до відповідного стану НГ. Але в НГ ця деформація більша у ямі GaN, ніж у бар'єрі $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Хоча деформація стиснення для S1 менша, ніж для GaN S2, що обумовлено різним співвідношенням товщин (яма-бар'єр).

Таку поведінку в період НГ можна пояснити визначенням середніх параметрів. Середні параметри решітки в періоді НГ були розраховані з рівнянь (5.1) - (5.6). З цих рівнянь видно, що ці періоди НГ сильно залежать від співвідношення товщинни яма-бар'єр та бар'єрного складу.

Профілі деформації по глибині НГ, розраховані відносно ідеальних значень GaN та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, представлені на рис. 5.5.

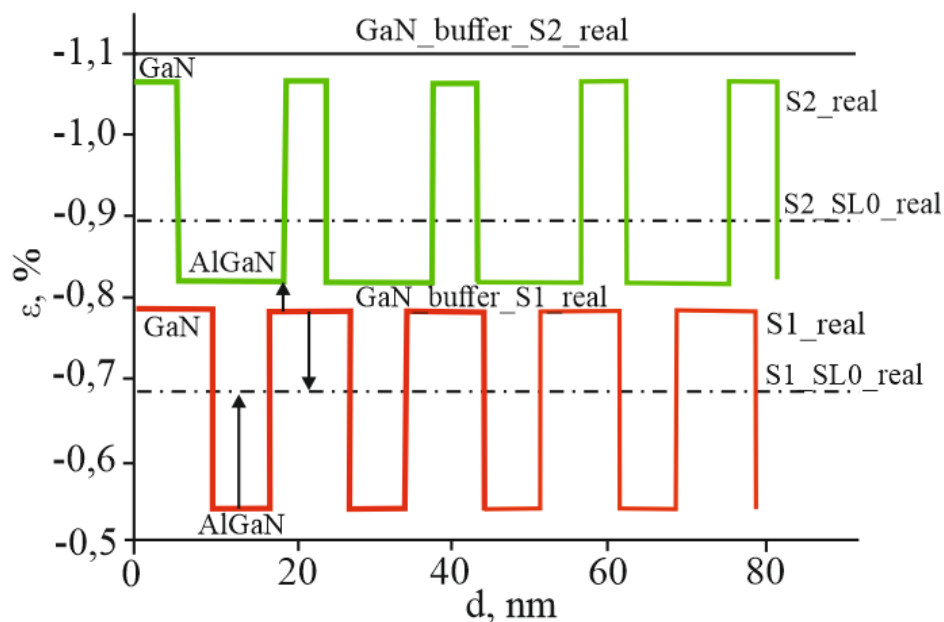


Рис. 5.5. Профілі деформації чергування по глибині SL в S1 та S2 зразках

Параметр кожного шару НГ прагне досягти середнього НГ параметру SL0_real , має тенденцію досягти значення реального параметра буферного шару GaN (рис. 5.5).

Шари в S2 більш напружені відносно середнього параметра НГ, ніж у S1. Це добре корелює з розширенням RSM (0,0064 rlu та 0,0048 rlu, для S1 та S2

відповідно (рис.5.1), а також з щільністю дислокацій, яка менша у більш напруженій структурі S2.

Рівень деформації цілої НГ по відношенню до буферного шару залежить від типу НГ. Релаксація повільніше для НГ з товстою ямою, через меншу невідповідність параметрів решітки між НГ та GaN буфером. Стиснення буферного шару впливає на рівень деформації в шарі НГ та на середній параметр решітки в періоді. Але стрибок деформації на інтерфейсі НГ-шару залишається незмінним, спостерігаються лише слабкі зміни співвідношення деформацій між НГ-шарами.

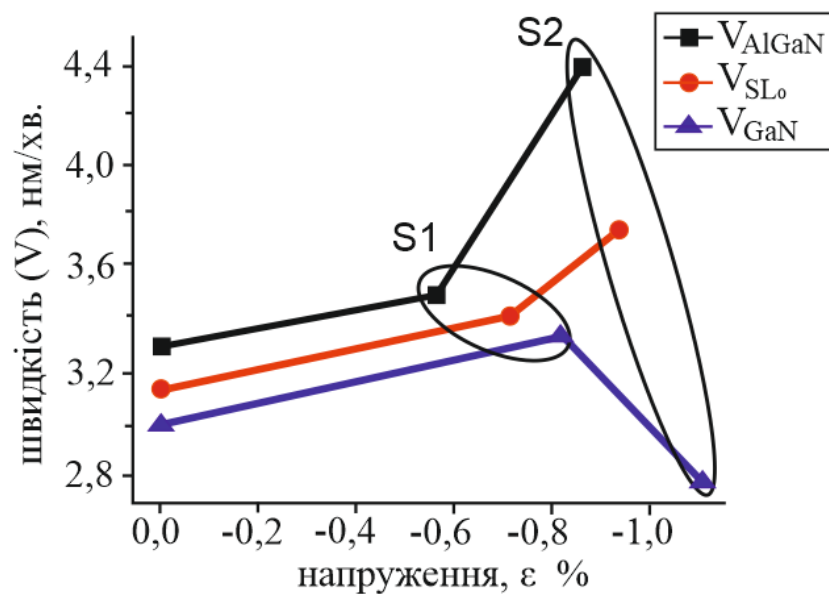


Рис. 5.6. Залежність швидкості росту V SL шарів $Al_xGa_{1-x}N$ та GaN від рівня деформації.

Різниця параметрів $\Delta t = t_{exp} - t_{techn}$ відповідає різниці між технологічними та експериментальними товщинами шарів, і, ймовірно, зумовлена різним деформаційним станом системи. Як бачимо з рис. 5.6 для бар'єру $Al_xGa_{1-x}N$, збільшення деформації призводить до збільшення швидкості росту, а з іншого боку, спостерігається протилежний процес у шарі GaN. Ті ж зміни швидкості росту бар'єру $Al_xGa_{1-x}N$ при зниженні механічних деформацій спостерігалися в [128]. Пояснення зміни товщини при таких деформаціях було отримано з перших принципів для $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ НГ [128].

Як випливає з таблиці 5.1, деформаційні зміни в НГ не призводять до значних змін щільності N дислокацій і радіуса кривизни R для кожного зразка. Таким чином, при практично рівному радіусі кривизни і невеликому відхиленні щільності дислокацій для зразків S1 і S2 спостерігалися різні стани релаксації. Але, пояснити цю різницю в релаксаційному стані тільки через формування дислокації неможливо. Це вказує на те, що зміна товщини шарів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ і GaN може бути додатковим каналом релаксації в цих НГ. Більш того, процес релаксації та утворення дефектів сильно взаємопов'язані.

5.3. Дальній порядок у структурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії

В цьому параграфі повідомляється про дослідження дальнього упорядкування атомів у структурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, вирощених за допомогою молекулярно-пучкової епітаксії на сапфірових підкладках.

Цей ефект досліджувався за допомогою рентгенівської дифракції шляхом аналізу піків КЗР надгратки 0001, 0003 та 0005. Розрахункова відносна інтенсивність цих піків виявилася найбільшою для вмісту Al в діапазоні 30%-50%, що відповідає очікуванням щодо впорядкованої структури ідеальної стехіометрії $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$. При цьому було виявлено, що середній розмір упорядкованих областей (доменів) у плівках знаходиться в межах 4-х значень їхньої товщини.

Ступінь упорядкованості залежить від співвідношення потоків компонент III/V. Сплави $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ кристалізуються у вюрцитній, гексагональній щільно-упакованій структурі (НСР). Геометричний структурний фактор для відбиття Брегга (hkl) у таких кристалах задається формулою вираз:

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 \cdot e^{2\pi i[(h+2k)/3+l/2]}, \quad (5.14)$$

де f_1 і f_2 - середні коефіцієнти розсіювання атомів Al, Ga, що займають вузли підкладки з координатами 000 та $(1/3, 2/3, 1/2)$ у гексагональній ґратці, відповідно.

В такій формі запису виразу для структурного фактора ми ігноруємо атоми азоту, оскільки їх наявність не впливає на висновки, які обговорюються нижче. Коли обидва ці положення займає один і той же вид атомів або випадкова суміш двох видів, відбиття Брегга з непарними індексами l_{odd} і $h+2k=3n$ заборонені відповідно до рівняння (5.14).

Таким чином, у чистих сполуках GaN, AlN та неупорядкованих $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ сплавах дифракційні піки 0001, 0003 та 0005 не виникають. Однак, якщо одну з підграток переважно займає Al або Ga у сплаві $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, сума двох членів формули (5.14) більше не зануляється, і в результаті утворюються квазізаборонені піки, або надструктурні відбиття.

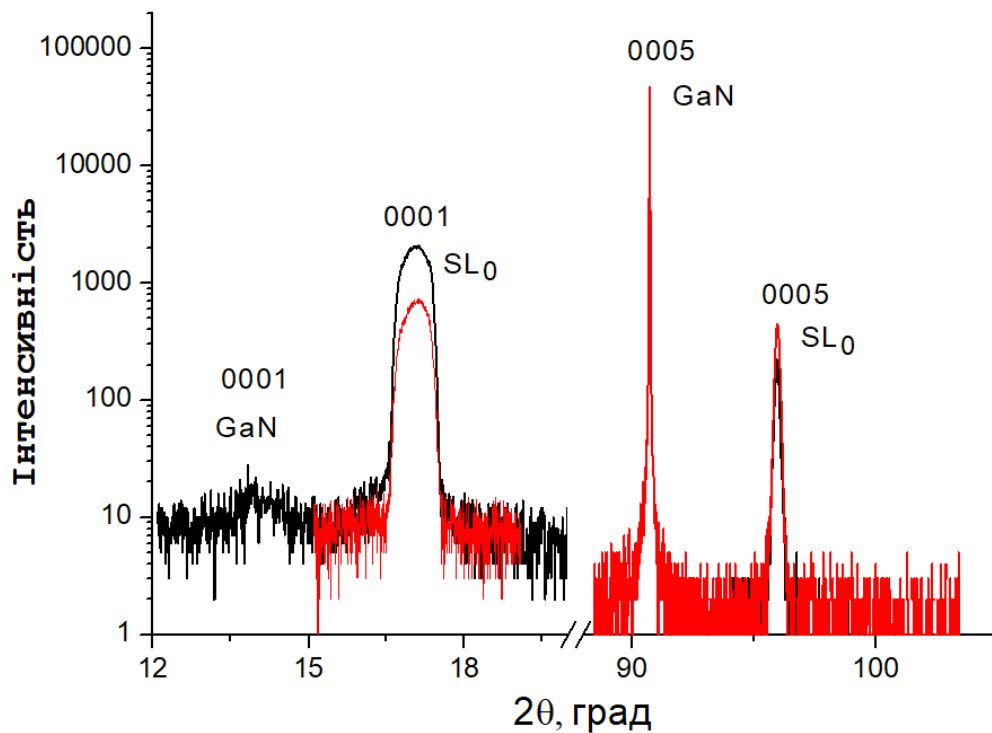


Рис. 5.7. Рентгенівські скани для КЗР для структур GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$

На рис.5.7 показано рентгенівські скани для структур GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, вирощених на сапфірі на площині c . Дані про параметри структур наведені вище. У кутовій області 16° - 18° є основні піки, що відповідають відбиткам 0001 від підкладки. Крім того, спостерігаються чіткі відбиття 0001 під меншими кутами, що відповідають d -відстані $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$. Це є чітким свідченням упорядкування в структурі. Також для зразка S1 з більш сильним

упорядкуванням, спостерігаються квазізаборонені експериментальні піки 0003 та 0005 від підкладки і надгратки. Загалом, структурний фактор для впорядкованого сплаву можна записати через параметр дальнього порядку $S = p_{Al}^1 - p_{Al}^2$, де p_{Al}^1 і p_{Al}^2 - ймовірність зміщення алюмінію на підгратці 000 або підгратці (1/3, 2/3, 1/2) відповідно:

$$F_{hkl} = S(f_{Al} - f_{Ga}) \quad (5.15)$$

Параметр дальнього порядку повинен занулятися в кінцевих композиційних точках чистого GaN і чистого AlN, тому очікується, що пікове розсіяння надгратки буде найбільшим у структурах з композиціями близькими до 50%. Дійсно, якби упорядкування було досконалим, S було б пропорційним x , де x – вміст алюмінію в сплаві, і тому в межах кінематичного розсіяння пікова інтенсивність надструктури зростала б зі складом як x^2 . Тоді відносна пікова інтенсивність надструктури буде найбільшою для систем з високими концентраціями кожного компонента.

Тут інтенсивність надструктурного відбиття 0001 була нормалізована відносно інтенсивності основного 0004 рефлекса для врахування відмінностей товщини плівки та орієнтаційних параметрів. Суцільна лінія на цьому рисунку була обчислена з виразу

$$\frac{I_{(0001)}}{I_{(0004)}} = \left[\frac{1 + \cos^2 2\vartheta_1 \cos^2 2\alpha}{\sin 2\vartheta_1} \right] \cdot \frac{[2x(f_{GaN}^{(1)} - f_{AlN}^{(1)})]^2}{[2(1-x)f_{GaN}^{(4)} + 2xf_{AlN}^{(4)}]^2} \cdot \left\{ \frac{\sin \vartheta_4}{\sin \vartheta_1} \right\}, \quad (5.16)$$

Також досліджувались розміри областей когерентного розсіяння (ОКР), D та значення неоднорідної деформації ε у вирощених структурах з аналізу залежності напівширини максимумів на половині висоти (FWHM) Δk від значення хвильового числа k , фундаментальних та надграткових піків XRD. Співвідношення між цими величинами задається в оберненому просторі через:

$$\Delta k = 2\pi/D + \varepsilon k \quad (5.17)$$

При точності наших вимірювань напівширини КЗР розміри ОКР становлять 260\AA для зразка S1 і 200\AA для зразка S2, що складає близько десятої частини товщини всієї надграткової структури (рис. 5.8). Розширення КЗР, порівняно з фундаментальними рефlekсами, можна пояснити розмірним ефектом або виникненням антифазних доменів. Встановлено, що середній розмір упорядкованих доменів дещо менший за розміри ОКР фундаментальних рефlekсів - 1900\AA .

Оскільки ми маємо незалежні способи визначення складу Al, то можемо визначити однорідну деформацію в цих структурах, використовуючи зсув піків. Тому з'являється можливість дослідити будь-яку залежність постійної решітки від ступеня атомного порядку.

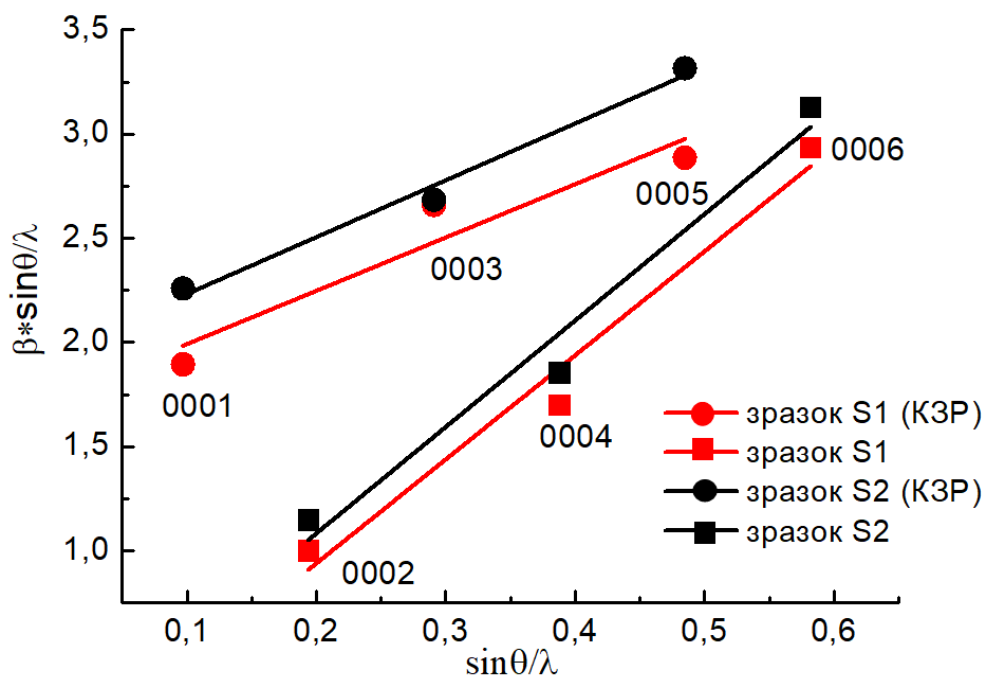


Рис.5.8. Побудова Вільямсона-Холла для КЗР (0001, 0003, 0005) і фундаментальних рефlekсів (0002, 0004, 0006) для зразків з різним співвідношенням товщин яма-бар'єр.

На відміну від інформації, яка існує для традиційних сполук III–V, нами виявлено, що в нітридних структурах на ступінь впорядкованості впливає співвідношення III/V потоків.

На завершення можна сказати, що для традиційних III – V сполук ступінь упорядкованості залежить від співвідношення III/V потоків. Було виявлено, що

структури, вирощені з більш низькими співвідношеннями III/V потоків, мають більш високий ступінь дальнього упорядкування. При спостереженнях атомного дальнього упорядкування в $Al_xGa_{1-x}N$ плівках, вирощених МВЕ за допомогою XRD встановлено, що інтенсивність спостережуваних надструктурних ліній залежить від вмісту Al в якійсь відповідності до існування ідеального стехіометричного, ідеально упорядкованого сплаву $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V.

За допомогою рентгенодифракційних методів проаналізовано та вивчено деформаційний стан короткоперіодних НГ та їх окремих шарів, релаксаційний стан, періоди та товщини шарів, а також склад $Al_xGa_{1-x}N$.

Встановлено, що буферний шар, а також НГ-шари стискаються у всіх досліджених структурах. Таким чином, було показано, що деформація періоду НГ залежить від співвідношення яма-бар'єр. Це певною мірою визначає стан релаксації цілої НГ відносно буферного шару. Однак релаксаційний стан буферного шару сильно впливає на деформацію всієї системи. Була показана залежність між швидкістю росту окремого шару і деформаційним станом. Збільшення деформації в шарах посилює швидкості росту бар'єру.

Таким чином, структурні, оптичні та електрофізичні властивості НГ визначаються процесом релаксації пружної деформації, що призводить до зміни товщини яма-бар'єр.

Встановлено, що середній розмір упорядкованих доменів дещо менший за розміри ОКР фундаментальних рефлексів - 1900\AA .

Також встановлено, що для III–V сполук ступінь атомного упорядкування залежить від співвідношення III/V потоків компонент. Було виявлено, що структури, вирощені з нижчим співвідношенням III/V потоків, мають більшу ступінь дальнього порядку.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі запропоновано новий метод аналізу параметрів структурної досконалості реальних кристалів і епітаксійних шарів, який базується на вимірюваннях енергетичних залежностей інтегральної відбивної здатності КЗР і структурного рефлексів в області К-країв поглинання компонент. З аналізу отриманих результатів слідують такі висновки:

1. Показано, що формули динамічної теорії бреггівської дифракції для реального кристала справедливі і в специфічному випадку, коли уявна частина коефіцієнта Фур'є-поляризованості кристалу з урахуванням явищ аномальної дисперсії значно перевищує його дійсну частину, в тому числі і при рівності останньої нулю.

2. Вперше досліджено особливості спектральної (енергетичної) залежності від-бивної здатності реальних кристалів в області довжин хвиль поблизу К-країв поглинання атомів бінарних кристалів у випадку брегг-дифракції для КЗР. Встановлена значна чутливість положень характерних мінімумів інтенсивності у вказаній області довжин хвиль до концентраційних відхилень компонент.

3. Показано, що з аналізу енергетичних залежностей відбивних здатностей при динамічному розсіянні Х-променів, як для структурних, так і для квазізаборонених відбиттів, можна визначити, не лише "розмір" та концентрацію кулонівських деформаційних центрів, але й рівень композиційного відхилення реальних бінарних кристалів від стехіометричного стану.

4. Обґрунтована рентгенодифракційна методика контролю ступеня нестехіометричності бінарних кристалів, що містять дефекти структури.

5. Встановлено, що параметр нестехіометрії епітаксійних структур в значній мірі залежить від їх структурної досконалості (наявності кулонівських центрів, збагачених кремнієм). Тому рівень легування шарів атомами кремнію не завжди може корелювати з концентрацією носіїв струму, які залежать від числа атомів кремнію, що заміщують атоми власних компонент кристала.

6. Методами рентгенівської дифракції показано, що на деформаційний стан НГ системи впливає ступінь релаксації буферного шару, а також співвідношення товщин яма-бар'єр. Встановлено, що швидкість росту окремих шарів НГ в значній мірі залежить від деформаційного стану системи – при збільшенні напружень зростає швидкість росту бар'єрного шару.

7. Обґрунтовано, що для III–V нітридних сполук ступінь атомного впорядкування залежить від співвідношення потоків компонент. Виявлено, що структури, вирощені з нижчим співвідношенням III/V потоків, мають більшу ступінь дальнього порядку.

СПИСОК ВИКОРАСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392с.
2. Zielinska-Rohozinska E. Anomalous transmissivity in dynamical X-ray interference theory. *Acta Phys. Polonica*. 1965. 27, №4. P.587- 590.
3. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ. 1979. – 270с.
4. Laue M. Rontgenstrahlinterferenzen. Akad. Ferlag-Ges, 1960 (3-te Aufl.) Frank.Main. 470 s.
5. Zachariazen W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystal. New York: J. Wiley, Sons. 1945. 255 p.
6. Даценко Л.И., Кладько В.П., Мачулин В.Ф., Молодкин В.Б. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии. К.: «Академперіодика», 2002. 352с.
7. Казіміров В.П., Русанов Е.В. Рентгенографія кристалічних матеріалів навч. посібник. К.: «Київський університет», 2016. 287с.
8. Cole H., Stemple N.R. Effect of crystal polarity on absorption edges in Bregg diffraction. *J. Appl. Cryst.* 1962. 33. N7. P.2227-2233.
9. Brogren G., Hornstron E. The X-ray reflection of Ge single crystals. *Arkiv for Fysik*. 1962. 23.N8. P.82-86.
10. Захаров Б.Г. Влияние степени совершенства Ge и GaAs на скачек интегральной интенсивности на К-крае поглощения. *Кристаллография*. 1966. 11. N2. С.227-235.
11. Ефимов О.Н., Персон Э. Интегральные характеристики аномального прохождения рентгеновских лучей в Ge для интервала длин волн излучения 0,4970-2,2896 Å edge. *ФТТ*. 1976. 32. N2. С.245-249.
12. Fukamachi T., Hosoya S., Okunuki M. X-ray intensity measurements on large crystals by energy-dispersive diffractometry. I. Energy dependencies of diffraction intensities near the absorption edge. *Acta Cryst.* 1976. A.32.N1. P.104-109.

13. Fukamachi T., Hosoya S., Okunuki M. X-ray intensity measurements on large crystals by energy-dispersive diffractometry. II. Energy dependencies of the Friedel pair intensities and their ratio near the absorption edge. *Acta Cryst.* 1976. A.32.N2. P.245-235.

14. Effect of structure perfection of polar crystals on Friedel intensity ration for X-ray reflections on the region of resonant frequencies / Kladko V.P., Datsenko L.I., Manninen S., Galambosi Sz., Molodkin V.B., Machulin V.F. *Metalofyzika and advanced technologies.* 2001. 23.N12. P.1595-1605.

15. Гуреев А.Н., Даценко Л.И. Динамическое рассеяние РЛ на тепловых колебаниях решетки вблизи К - края поглощения Ge. *УФЖ.* 1975. 20.N1. С.72-77.

16. Изучение динамических искажений подрешеток In и Sb в антимонидеиндия при дифракции РЛ вблизи К-краев поглощения / Молодкин В.Б., Кладько В.П., Гуреев А.Н., Гудзенко Г.И., Даценко Л.И. *Металлофизика.* 1984. 6.N5. С.103-106.

17. Kawamura T., Fucamachi T. Temperature dependence of X-ray reflection intensity from an absorbing perfect crystal near the absorption edge. *Acta Cryst.* 1979. 35.N6. P.714-717.

18. Рассеяние рентгеновских лучей вблизи К-краев поглощения в тонких монокристаллах бинарных полупроводников / Даценко Л.И., Кладько В.П., Кисловкий Е.Н., Хрупа В.И. *Кристаллография.* 1984. 29.N6. С.34-39.

19. Раранський М.Д. Нормальна й аномальна дисперсія рентгенівських хвиль/ Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича, Науковий вісник Чернівецького університету. 1999. 57. С.5-11.

20. Особенности Лауэ-дифракции рентгеновских лучей для квазизапрещенных отражений в монокристаллах GaAs в области слабых и высоких уровней поглощения / Кладько В.П., Даценко Л.И., Ткач И.И., Григорьев Д.О., Прокопен-ко И.В. *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999. 21.N3. С.3-9.

21. Fukamachi T., Hosoya S., Okunuki M. X-ray intensity measurements on large crystals by energy-dispersive diffractometry. III. Fine structures of integrated

intensities and anomalous scattering factor near the K absorption edges in GaAs. *Acta Cryst.(A)* 1977. 33.N2. P.54-58.

22. Creagh D. Theoretical and experimental techniques for determination of X-ray anomalous dispersion corrections. *Australian J. Phys.* 1985. 38. P.371-404.

23. Morlon B., Fukamachi T., Hosoya S. Theoretical consideration of thermal-vibration effect on X-ray integrated intensities from a noncentrosymmetric crystals near the absorption edge. *Acta Cryst.* 1979. 35. N6. P.714-717.

24. Diffraction-anomalous-fine-structure spectroscopy (DAFS) applied to the study of III-V strained semiconductors / Proietti M.G., Renevier H., Hodeau J. L., Garcí a J., J. F. Bé rar and P. Wolfers. *Physical review B.* 1999. 59.N8. P.5479-5492.

25. EXAFS-спектроскопия на пучках синхротронного излучения / Аксенов В.Л., Тютюнников С.И., Кузьмин А.Ю., Пуранс Ю. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, 2001. том 32. вып.6. С.1300-1361.

26. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Иностранная литература. 1950. 572 с.

27. Расчет области гомогенности арсенида индия / Бублик В.Т., Каратаев В.В., Мильвидский М.Г., Морозов А.Н. *Кристаллография*. 1981. 26,№3. С.554-556.

28. Бублик В.Т., Щербачев К.Д. Микродефекты в нелегированных монокристаллах GaAs, выращенных из расплавов с разным отклонением от стехиометрии. *Кристаллография*. 1994. 39,№6. С.1105-1111.

29. Saravanan R., Mohanlal S.K., Chandrasekaran K.S. Anharmonic Temperature Factors, Anomalous-Dispersion Effects and Bonding Charges in Gallium Arsenide. *Acta Cryst.(A)*. 1992. 48. P.4-9.

30. Е.В. Чупрунов, М.А. Фаддеев, Е.В. Алексеев. Рентгеновские методы исследования твёрдых тел. Учебно-методические материалы. Нижний Новгород. 2007. 194 с.

31. Hartree D.R. The Calculation of Atomic Structures. John Wiley & Sons, Inc.: New York. 1957. P.111.

32. Slater J.C. Quantum Theory of Molecular and Solids. V.4; The Self-Consistent Field for Molecular and Solids. New York.: McGraw-Hill. 1974.
33. Pauling L. The Structure of Line Spectra. New York.: McGraw-Hill. 1930.
34. Hirschfelder O.J., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1954. P.181.
35. Parr R.G. The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. W. Benjamin, Inc.: New York. 1960. P.346.
36. Kumar K. Perturbation Theory and the Nuclear Many-body Problems. Interscience Publisher: New York. 1962. P.173.
37. Eichhorn K., Hümmer K. Single-crystal X-ray diffractometry using synchrotron radiation. *Acta Phys.Pol.(A)*. 1994. 86,N4. P.497-512.
38. Clementi E. Ab Initio Computations in Atoms and Molecules. *J. of Research and Develop. (IBM)*. 1965. 9,N1. P.2-19.
39. Doyle P.A., Turner P.S. Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Cryst.* 1968. A24. P.390-397.
40. Hart M., Milne A.D. Absolute measurement of structure factors using a new dynamical interference effect. *Acta Cryst(A)*. 1970. 26A. P.223-229.
41. De Marco J.J., Weiss R.J. The Integrated Intensities of Perfect Crystals. *J. Appl. Phys.* 1965. 33. P.2907-2908.
42. Михайлюк І.П., Паранський М.Д. Деякі результати експериментального вивчення маятникових смуг рентгенівських інтерференцій. *УФЖ*. 1968. 12. С. 856-859.
43. Fehlmann M., Fujimoto I. Pendellosung Measurement of the (222) Reflection in Silicon. *J. Phys. Soc. Japan*. 1975. 38,N1. P.208-215.
44. Fujimoto I. Temperature and Pressure Dependence of the Si(222) Forbidden Reflection and the Vibration of the Bonding Charge. *Phys. Rev.* 1974. 9B,N2. P.591-599.
45. Fukamachi T., Hosoya S. The measurement of anomalous scattering factors near the GaK absorption edge in GaP. *Acta Cryst.(A)*. 1975. 31,N1. P.215-220.

46. Cromer D.T. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave function. *Acta Cryst.* 1965. 18. P.17-23.

47. Hönl H. Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. *Z. Phys.* 1933. V.84. S.1-16.

48. X-ray intensity measurements on large crystals by energy-dispersive diffractometry / Fukamachi T., Hosoya S., Kawamura T., Okunuki M. Preprint No760. The institute for *Sol. Stat. Phys.* The University of Tokyo. 1976. 19 p.

49. X-ray intensity measurements on large crystals by energy-dispersive diffractometry. III. Fine structures of integrated intensities and anomalous scattering factor near the K absorption edges in GaAs / Fukamachi T., Hosoya S., Kawamura T., Okunuki M. *Acta Cryst.(A)*. 1977. 33,N2. P.54-58.

50. X-Ray Intensity Measurements on Large Crystals by Energy-Dispersive Diffractometry. IV. Determination of Anomalous Scattering Factors near the Absorption Edges of GaAs by the One-Intensity-Ratio Method / Fukamachi T., Hosoya S., Kawamura T., Okunuki M. *Acta Cryst.(A)*. 1979. 35,N4. P.828-831.

51. Bonse U., Hart M. Tailless X-ray single-crystal reflection curves obtained by multiple reflection. *Appl. Phys. Lett.* 1965. 7,N9. P.238-242.

52. Bonse U., Hart M. An X-ray interferometer. *Appl. Phys. Lett.* 1965. 6,N8. P.155-159.

53. Kato N., Lang A.R. A study of Pendellösung fringes in X-ray diffraction. *Acta Crystal.* 1959. 12, pt10. P.787-794.

54. Дослідження аномального розсіювання рентгенівських променів поблизу К-краю поглинання методом маятникових смуг / Дроздовський В.Б., Кшевецька М.Л., Михайлюк І.П., Раранський М.Д. *УФЖ*. 1970. 14. С.1561-1564.

55. Дроздовский В.Б. Исследование дисперсии рентгеновских лучей. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Черновцы. 1973. 120 с.

56. Application of the reflection intensity of the Bijvoet pair to the determination of anomalous scattering factors for Ga / Zhao Zongyan, Han J., Fukamachi T., Yoshizawa M., Ehara K., Nakajima T. *J.Phys.: Cond. Matter.* 1994. 6. P.1619-1626.

57. Determination of $Ga_{1-x}Al_xAs$ epitaxial layers composition by X-ray intensity measurements of quasi-forbidden reflections / Bak-Misiuk J., Paszkowicz W., Domagala J., Miotkowska S., Zytkeiwich Z.R. *J.Cryst.Growth.* 1993. 126,N1. P.168-172.

58. Composition determination of some $A_{II}B_{VI}$ ternary semiconductors from quasi-forbidden reflection intensity / Bak-Misiuk J., Domagala J., Dynowska E., Paszkowicz W. *Acta Phys.Pol.(A).* 1994. 86,N4. P.575-578.

59. Batterman B.W., Cole H. Dynamical diffraction of X-rays by perfect crystals. *Rev. of modern Phys.* 1964. 36,N3. P.681-717.

60. Даценко Л.И., Молодкин В.Б., Осинковский М.Е. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. Киев.: Наукова думка, 1988. 198 с.

61. Молодкин В.Б. Классификация дефектов в кристалле по их влиянию на дифракцию излучений в рамках динамической теории рассеяния. 1. Когерентное рассеяние. *Металлофизика.* 1980. 2, №1. С.3-23.

62. Гудзенко Г.И., Молодкин В.Б. Маятниковые решения в упорядочивающихся сплавах / Препринт Института металлофизики АН УССР. Киев. 1975. 11 с.

63. Fukamachi T., Negishi R. Dynamical diffraction in the Laue case with Borrmann absorption. *Acta Cryst.(A).* 1994. 50. P.475-480.

64. X-ray dynamical diffraction in Ge with a zero-real-part scattering factor / Fukamachi T., Negishi R., Yoshizawa M., Ehara K., Kawamura T., Nakajima T., Zhao Z. *Acta Cryst.(A).* 1993. 49. P.573-575.

65. X-ray intensity measurements on large crystals by energy - dispersive diffractometry / Fukamachi T., Hosoya S., Kawamura T., Okunuko M. Preprint №760. The institute for *Sol. Stat. Phys.* The University of Tokyo. 1976. 19 p.

66. Application of X-ray diffraction dynamics to strong anomalous scattering region of an atom / Zhao Z., Han J., Zhon S., Xu Z., Fukamachi T., Negishi R., Yoshizawa M., Nakajima T. *Physica (B)*. 1995. 216. P.96-102.

67. Аналіз нестехіометрії і характеристик мікродефектів при дифракції рентгенівських променів по Брегу / В.П. Кладько, Л.І. Даценко, С.Й. Оліховський, В.Ф. Мачулін, І.В. Прокопенко. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 1999. Випуск 63. Фізика. Електроніка. с.28-36.

68. Datsenko L.I., Klad`ko V.P., KryshTAB T.G. X-ray diffraction studies of growth defects in III-V single crystals / Mat. Proc. of 8th Intern. School. Sczcyrk, 1988. P.59-67.

69. Кладько В.П., Крыштаб Т.Г., Даценко Л.И. Особенности рассеяния рентгеновских лучей для сверхструктурных отражений вблизи К-краев поглощения компонентов бинарных соединений на примере кристалла InSb. *Кристаллография*. - 1989. - 34, №5. - С.1083-1087.

70. Olekhnovich N.M., Karpei A.L. Dynamical effects of X-ray scattering in Laue geometry for Si crystals with structure defects. *Phys.Stat.Sol.(A)*. 1984. 82,N1. P.365-371.

71. Fujimoto I. Characterisation of stoichiometry in GaAs by X-ray intensity measurements of quasi-forbidden reflections *Jap.J.Appl.Phys.* 1984. 23, №5. P.L287-L289.

72. Muchlich F., Oetten H., Petzow G. Realstruktur von Einkristallen und die Intensitäten von Braggreflexen *Z.Metallkd.* 1993. 84, №6. S419-425.

73. Muchlich F., Oetten H. Measurement of harmonic reflections – An X-ray method for real structure analysis of semiconducting compounds. *Phys.Stat.Sol (a)*. 1992. 129. P.323-335.

74. De Marco J.J., Weiss R.J. The integrated intensities of perfect crystals *J.Appl.Phys.* 1962. 33, №9. P.2907-2908.

75. Kladko V.P., Grigoriev D.O., Datsenko L.I., Machulin V.F., Prokopenko I.V. Influence of absorption level on mechanism of Bregg-diffraction X-ray beam

formation in real silicon crystals. *Semicond.Phys., Quantum Elect and Optoelectr.* 1999. 2, №1. P.146-151.

76. Effect of dislocation density on integrated intensity of X-ray scattering by silicon crystals in Laue geometry / Olekhnovich N.M., Karpei A.L., Olekhnovich A.I., Puzenkova L.D. *Acta Crystallogr.(A)*. 1983. 39,N1. P.116-122.

77. Lannoo M., Bourgoin J. Point defects in Semiconductors I. - Berlin: *Springer Verlag*, 1981. 263 p.

78. Terashima K., Nishio J., Okada A., Washizuna S., Watanabe M. Stoichiometry of undoped LEC GaAs. *J.Cryst.Growth*. 1986. 79. P.463-468.

79. Chen N.F., He H., Wang Y., Lin L. Stoichiometric defects in semi-insulating GaAs. *J.Cryst.Growth*. 1997. 173. P.325-329.

80. Charniy L.A., Morozov A.N., Bublik V.T., Scherbachev K.D., Stepantsova I.L., Kaganer V.M. Study of microdefects and their distribution in dislocation-free Sidoped HB GaAs by X-ray diffuse scattering on triple-crystal diffractometer. *J.Cryst.Growth*. 1992. 118. P.163-175.

81. Frigerio G., Mucchino C., Weyhev J.L., Zanotti L., Paorici C. Dislocations and microdefects in LEC-grown silicon-doped gallium arsenide crystals. *J.Cryst.Growth*. 1990. 99. P.685-691.

82. Fujimoto I., Kamata N., Nakanishi K., Katahama H., Shakuda Y. Behaviour of heavily doped Si atoms in MBE grown GaAs revealed by X-ray quasi-forbidden reflection (XQFR) method and photoluminescence measurement. *Inst. Phys. Conf. Ser.* N.91: Chapter 3. 1987. P.247-250.

83. Бругрен Е., Ефимов О., Персон Э. Определение эффективной величины «спектрального окна» рентгеновского кристалл-спектрометра. *ФТТ*. 1968. 10,№9. С.2716-2723.

84. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки результатов. М.: Наука, 1968. 288 с.
85. Chukhovskii F.N., Petrashen P.V. A general dynamical theory of the X-ray Laue diffraction from a homogeneously bent crystal. *Acta Cryst.(A)*. 1977. 33,N2. P.311-319.
86. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Crystallogr.* 1962. 15,N12. P.1311-1312.
87. Afanasev A.M., Kohn V.G. Dynamical theory of X-ray diffraction in crystal with defects. *Acta Crystallogr.(A)*. 1971. 27,N5. P.421-430.
88. Eisenberger P., Alexandropoulos N.G, Platzmann P.M. *Phys. Rev. Lett.* 1972. 28. N 23. P.1519-1524.
89. Iida A., Kohra K *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1979. 51. P.533-542.
90. Bonse U., Kapple E., Schill A. Ein Röntgenographisches Verfahren zur Messung der Verteilungskurve der Gitterkonstanten und Netzebenenorientierungen an Einkristallen. *Z. Phys.* 1964. 178. P.221-226.
91. Larson B.C., Schmatz W. Huang diffuse scattering from dislocations loops and cobalt precipitates in copper. *Phys.Rev.(B)*. 1974. 10,N6. P.2307-2314.
92. Ратников В.В., Сорокин Л.М., Мосина Г.Н. Прецизионные измерения параметра решетки твердого раствора Ge-As с учетом неоднородного распределения As по кристаллу. *ФТТ*. 1981.23,№1. С.58-63.
93. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и тепловых нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев. Наукова думка. 1983. 401с.
94. Trinkaus H. On the investigation of small dislocation loops in cubic crystals by diffuse X-ray scattering. *Phys. Stat. Sol. (B)*. 1972. 54,№1. P.209-218.
95. Peisl H. Structural information and defect energies studies by X-ray methods.

In «Defects and their structure in nonmetallic solids». New-York: Plenum Publishing Corporation. 1976. P.381-405.

96. Кютт Р.Н. Особенности брэгговской дифракции рентгеновских лучей на эпитаксиальных пленках неоднородного состава. *ФТТ*. 1989. 31,№8. С.270-272.

97. Кютт Р.Н. Измерение дифференциального и интегрального распределений диффузного рассеяния рентгеновских лучей от дефектов в тонких деформированных слоях. *ФТТ*. 1997. 39,№7. С.1188-1193.

98. В.П. Кладько, В.Ф. Мачулін, Д.О. Григорєв, І.В. Прокопенко Рентгенооптичні ефекти в багаточарових періодичних квантових структурах. Київ. Наукова думка. 2006. С.287.

99. Lomov A.A., Zaumseil P., Winter U. Characterization of process-induced defects in silicon with triple-crystal diffractometry. *Acta Cryst.(A)*. 1985. 41,N3. P.223-227.

100. Молодкин В.Б., Немошкаленко В.В., Низкова А.И., Олиховский С.И., Первак Е.В. Интегральная рентгеновская дифрактометрия несовершенных монокристаллов при совместном использовании геометрий дифракции по лауэ и брэггу, а также жесткого и мягкого рентгеновских излучений. *Препринт UNSC 1*. Киев. 1998. 30 с.

101. Молодкин В.Б., Олиховский С.И., Кисловский Е.Н., Кривицкий В.П., Лось А.В., Первак Е.В., Айс Дж.Е., Ларсон Б.К. Интерпретация кривых отражения монокристаллов с микродефектами в случае динамической дифракции рентгеновских лучей по Брэггу. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1997. 19,№12. С.25-34.

102. Patel J.R. X-ray diffuse scattering from Silicon containing oxygen clusters. *J.Appl.Cryst.* 1975. 8,N2. P.186-191.

103. Rapid structure reflection diagnostics of *GaAs* single crystal by diffraction of white X-ray radiation / Khrupa V.I., Grigoriev D.O., Skorokhod M.Ya., Datsenko L.I., Bak-Misiuk J. *Acta Phys.Pol.(A)*. 1994. 86,N4. P.591-596.

104. Zaumzeil P., Winter U. Triple crystal diffractometer investigations of silicon crystals with different collimator-analyzer arrangements. *Phys. Stat. Sol. (A)*. 1982. 70. P.497-505.

105. Хрупа В.И., Энтин И.Р. Выделение диффузной компоненты рентгеновских лучей, основанное на анализе пространственной структуры отраженного пучка. *Металлофизика*. 1991. 13,№3. С.117-125.

106. Entin I.R., Khrupa V.I. Spatial intensity profile of X-ray beam from nearly perfect silicon and diffuse scattering measurement. *J.Appl.Crystallogr.* 1991. 24,N4. P.403-404.

107. Auleytner J. Investigation of near surface distortions in *Si* single crystals by means of spatial distribution analysis of reflected beams / Khrupa V.I., Krasulya S.M., Machulin V.F., Datsenko L.I. *Acta Phys.Polon.(A)*. 1996. 89,N3. P.309-314.

108. Khrupa V.I., Krasulya S.M., Machulin V.F., Datsenko L.I., Auleytner J. Investigation of near surface distortions in *Si* single crystals by means of spatial distribution analysis of reflected beams. *Acta Phys.Polon.(A)*. 1996. 89,N3. P.309-314.

109. Мачулін В.Ф., Даценко Л.І., Кладько В.П., Мельник В.М. Особливості просторового розподілу дифузного розсіювання рентгенівських променів в структурно - неоднорідних кристалах. *Укр.Фіз.Журн.*. 1999. Т.44,№10. С.1234-1240.

110. Morocco, Handbook of Nitride Semiconductors Tical Processes in H Nitrides. Berlin, Wiley-VCH, 2008.

111. P.Rutheran, M. Albrecht, J. Neugebauer, Nitride Semiconductors: Handhook on Materials and Devices. Berlin, Wiley-VCH, 2003.

112. Interface structural defences and photoluminescence properties of epitaxial GaN and AlGa_N/GaN layers grown on sapphire / V.P. Kladko, S.V. Chornenkii, A.V. Naumov, A.V. Komarov, M. Tacano, Yu.N. Sveshnikov, S.A. Vitusevich, and A.E. Belyaev. *Semiconductors*. 2006. 40. p.1060.

113. Internal strains and crystal structure of the layers in AlGa_N/GaN heterostructures grown on sapphire substrate / V.P. Kladko, A.F. Kolomys, M.V. Slobodian, V.V. Strelchuk, V.G. Raycheva, A.E. Belyaev, S.S. Bukalov, H Hardtdegen, V.A. Sydoruk, and S.A. Vitusevich. *J. Appl. Phys.* 2009. 105, 063515.

114. Mechanism of strain relaxation by twisted nanocolumns revealed in AlGa_N/GaN heterostructures / V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, N.V. Safryuk V.F. Machulin, A.E. Belyaev, H. Hardtdegen, S.A. Vitusevich. *J. Appl. Phys. Lett.* 2009. 95, 031907.

115. Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices / V.P. Kladko, A.V. Kuchuk, P.M. Lytvyn, O.M. Yefanov, N.V. Safriuk, A.E. Belyaev, Yu.I. Mazur, E.A. DeCuir Jr, M.E. Ware, and G.J. Salamo. *Nanoscale Res. Lett* 2012. 7, p.289.

116. H. Amano, K. Hiramatsu, and L Akasaki. Heteroepitaxial growth and the effect of strain on the luminescence properties of GaN films on (11 $\bar{2}$ 0) and (0001) sapphire substrates. *Jpn J Appl. Phys.* 1988. 27, L1384.

117. A. Bykhovski, B. Gelmont, and M. Shur. The Intluhness of the Strain-Induced Electric Field on the charge distribution in GaN-AlN-GaN structure. *J Appl. Phys.* 1993. 74, p. 6734.

118. F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constant of III-V nitrides. *Phys. Rev. B*. 1997. 56, R10024.

119. GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance / P.K. Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L Nevou, M Tehemycheva,

A. Michon, F H Julien, E Baumann, F.R. Giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, S. Birner, and Le Si Dang. *J Appl. Phys.* 2008. 104, 093501.

120. Strain relaxation in short-period polar GaN/AlN superlattices / P.K. Kandaswamy, C. Bougerol, D. Jalabert, P. Rutheran, and E. Monroy. *J. Arpl. Phys.* 2009. 106, 013526.

121. Piezoelectric Strain in AlGaN/GaN heterostructure field-effect transistor under bias / A. Sarua, Hangfeng Ji, M. Kuball, M.J. Uren, T. Martin, K.J. Nash, K.P. Hilton, and R.S. Balmer. *Appl. Phys. Lett.* 2006. 88, 103502.

122. Dynamical Diffraction of X-rays in Multilayered Structures / O.M. Yefanov, V.P. Kladko, V.F. Machulin, V.B. Molodkin. Naukova Dumka. KYIV, 2008.

123. Fr. Fewster. X-Ray Scattering from Semiconductors. London, Imperial College Press. 2000.

124. O.M. Yefanov, V.P. Kadko, The solution of the dispersion equation in an explicit format for a case of two strong waves. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 2006. 28, pp. 227-244.

125. Brillouin scattering study of bulk GaN / M. Yamnaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, and S. Nakamura. *J.Appl. Phys.* 1999. 85, pp. 8502.

126. X-ray diffraction investigation of GaN layers on Si (111) and Al₂O₃ (0001) substrates / N.V. Safriuk, G.V. Stanchu, A.V. Kuchuk, V.P. Kladko, A.E. Belyaev, V.F. Machulin. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2013. 16 (3), p. 265-272.

127. Investigation of the phase interfaces in periodic multilayer Mo/Si structures, using the method of mass spectrometry of neutral particles / Yu.P. Pershin, V.A. Sevtyukova, Ye.N. Zubarev, A.S. Oberemok V.P. Melnyk, B.M. Romanyuk V.G. Popov, P.M. Lytvyn. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 2013. 35 (12), p. 1617-1627.

128. Deformation of layers in superlattices AlGaN/GaN according to XRD analysis / R.N. Kyutt, M.P. Shcheglov, V.Yu. Davydov, A.S. Usikov. *Fizika Tverd.Tela*. 2004. 46, p. 353.

ПОДЯКА

Хочу висловити щиру подяку усім хто допомагав, підтримував та надавав впевненості мені при написанні цієї роботи.

Особливо дякую своєму науковому керівнику – Кладьку Василю Петровичу. Дякую Вам за велике терпіння, підтримку і розуміння. Ви навчили мене не тільки міряти, рахувати ті будувати графіки, а й дійсно любити ту справу, якій присвятили усе своє життя. Дякую Вам, я завжди з теплотою буду згадувати часи, проведені за навчанням!

Дуже дякую своєму улюбленому колективу (відділу рентгено-структурного і елементного аналізу матеріалів і систем) за допомогу в роботі та участь в обговоренні результатів, а саме: Гудименку Олександрю, Проскуренко Наталії, Поліщук Юлі, Любченку Олексію, Сафрюк Надії та усім іншим. Усі Ви є для мене не тільки співробітники, а і справжні друзі, яки оточують мене кожен день.

Ще хочу подякувати Мельнику Віктору Павловичу та Бриксі Вадиму за той поштовх і допомогу при роботі над дисертацією. Я дуже ціную ті корисні поради які були мені надані.

Д Я К У Ю !