

УДК 548.4:548.734

ДАЦЕНКО Л. И., КЛАДЬКО В. П., КИСЛОВСКИЙ Е. Н.,
ХРУПА В. И.РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВБЛИЗИ K -КРАЕВ
ПОГЛОЩЕНИЯ В ТОНКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ БИНАРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С помощью однокристалльного спектрометра исследованы закономерности поведения интенсивностей динамического рассеяния рентгеновских лучей с длинами волн вблизи K -краев поглощения в кристаллах $CdTe$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ в условиях слабого поглощения ($\mu t \approx 1$). Теоретически и экспериментально показано, что в этом случае толщина зависимость логарифма скачка (отношения) интенсивностей S так же, как и в условиях аномального прохождения ($\mu t > 10$), имеет линейный характер с тем существенным отличием, что при $\mu t \approx 1$ структурные дефекты не оказывают заметного влияния на величины S . Обоснована принципиальная возможность определения концентрации одного из компонентов в бинарных и тройных соединениях, а также контроля образцов на присутствие инородных фаз на основании экспериментальных значений S .

Ранее [1–5] с помощью однокристалльного спектрометра (ОКС) были исследованы закономерности динамического рассеяния рентгеновских лучей с длинами волн вблизи K -краев поглощения атомами ряда полупроводниковых материалов (Ge , $GaAs$, $CdSb$) в условиях эффекта Бормана при $\mu t > 10$, где μ — нормальный коэффициент поглощения, а t — толщина кристалла. При этом как в совершенных, так и в реальных кристаллах теоретически и экспериментально была установлена линейность толщинных зависимостей логарифма скачка (отношения) S интегральных интенсивностей рассеяния i_2 и i_1 , измеренных соответственно в области длин волн $\lambda_2 > \lambda_K$ и $\lambda_1 < \lambda_K$

$$\ln S = At + B, \quad (1)$$

где A , B — параметры, зависящие от структурного совершенства образцов [5]. Это обстоятельство явилось основой для разработки оригинальной методики анализа степени структурного совершенства реальных кристаллов, включающей возможность установления природы дефектов, не выявляющихся методами рентгеновской топографии.

Методы исследования дефектов структуры, базирующиеся на ослаблении эффекта Бормана, имеют ограниченное применение в так называемых почти совершенных кристаллах, когда степень искажения периодичности решетки, которую можно характеризовать объемной долей сильно искаженных областей вокруг дефектов ρ_0 , невелика ($\rho_0 \ll 1$). Проблема определения параметров, характеризующих степень структурного совершенства сильно искаженных кристаллов ($\rho_0 \approx 1$) с помощью рентгенодифракционных методов, в настоящее время не решена. В этой связи перспективными методами исследования реальных кристаллов, содержащих большие концентрации дефектов, могут оказаться дифрактометрические методы, основанные на анализе интенсивностей лауэ-дифрагированных пучков в тонких ($\mu t \approx 1$) образцах, поскольку в этом случае дефекты увеличивают интенсивности дифракционных пучков за счет кинематического рассеяния [6]. Однако закономерности рассеяния рентгеновских лучей тонкими реальными кристаллами изучены недостаточно.

Цель данной работы — исследование влияния дефектов структуры на интегральные интенсивности лауэ-дифрагированных пучков i и их скачки S вблизи K -краев поглощения тонких бинарных монокристаллов, а также изучение характера толщинных зависимостей $\ln S$.

Теория

Величина i для тонкого идеального кристалла описывается выражением [7]

$$i_{ид} = 0,5\pi C \chi_{rh} \exp(-\mu t / \cos \theta) I_0(h) (\sin 2\theta)^{-1}, \quad (2)$$

где χ_{rh} — действительная часть коэффициента Фурье поляризуемости χ кристалла, C — фактор поляризации, θ — угол Брэгга, $I_0(h)$ — функция Бесселя нулевого порядка, $h = \mu t \varepsilon / \cos \theta$, ε — величина, характеризующая локальность поглощения волновых полей. Отметим, что учет нецентросимметричности решеток в выражении (2) существенно не повлияет на дальнейший анализ. Учитывая то обстоятельство, что в коротковолновой ($\lambda_1 < \lambda_K$) и длинноволновой ($\lambda_2 > \lambda_K$) областях вблизи K -края поглощения значения ряда параметров практически совпадают ($C_1 \approx C_2$, $\chi_{rh1} \approx \chi_{rh2}$, $I_0(h)_1 \approx I_0(h)_2$, $\theta_1 \approx \theta_2$), получим выражение для $\ln S$ в тонком идеальном кристалле

$$\ln S = \ln i_2 / i_1 \approx (\mu_1 - \mu_2) t. \quad (3)$$

Здесь и далее все величины, относящиеся к коротковолновой и длинноволновой областям спектра, обозначены соответственно индексами 1 и 2. Из выражения (3) следует, что в тонком идеальном кристалле функция $\ln S$ так же, как и в толстом образце, является линейной, но имеет более простой вид. При варьировании значений t , величина $\ln S$ в данном случае определяется только разностью нормальных коэффициентов поглощения.

Рассмотрим случай тонкого реального кристалла, содержащего структурные дефекты. К числу последних не будем относить искажения периодичности среды, при которых существенно изменяется величина μ (полости, включения инородных фаз). В тонких реальных кристаллах величина i возрастает за счет кинематической компоненты интенсивности, возникающей при рассеянии первичного пучка сильно искаженными участками решетки, расположенными на краю дельты Бормана [8]. Согласно [9], значение i для реального кристалла можно представить в виде суммы

$$i = i_d + i_k, \quad (4)$$

где i_d , i_k — соответственно интенсивности динамической и кинематической компонент. Сильно искаженные участки решетки вокруг дефектов, которые можно описать моделью идеально-мозаичного кристалла, рассеивают излучение кинематически (пропорционально ρ_0)

$$i_k = \pi^2 |\chi_{rh}|^2 \exp(-2L) C t \exp(-\mu t / \cos \theta) (\lambda \sin 2\theta)^{-1} \rho_0, \quad (5)$$

где $\exp(-2L)$ — статический фактор Дебая-Валлера. В первом приближении можно допустить, что величина динамической компоненты интенсивности в реальном образце ослабляется по сравнению с совершенным кристаллом за счет введения в формулу (2) статического фактора $\exp(-L)$, а также множителя, учитывающего ослабление энергии излучения за счет диффузного рассеяния $\exp(-\mu_{др} t)$. С учетом этого запишем

$$i_d \approx i_{ид} \exp(-L) \exp(-\mu_{др} t) (1 - \rho_0). \quad (6)$$

Коэффициенты поглощения $\mu_{др}$ с точностью 3–5% равны для длин волн, симметрично расположенных по отношению к λ_K , поскольку $\mu_{др}$ пропорционально, согласно [10], f_{rh}^2 (квадрату действительной части функции атомного рассеяния с учетом поправок на аномальную дисперсию). С учетом этого обстоятельства, а также сделанных допущений, записывая значения i для длин волн λ_1 и λ_2 , получим выражение для логарифма скачка интенсивностей в тонком реальном кристалле

$$\ln S = \ln \frac{i_{d2} + i_{k2}}{i_{d1} + i_{k1}} = (\mu_1 - \mu_2) t. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что в тонком реальном кристалле дефекты, не влияющие на величины нормальных коэффициентов поглощения, не изменяют и значение $\ln S$ по сравнению с совершенными кристаллами. Сами

же интенсивности i_1 и i_2 при этом могут существенно изменяться. Таким образом, величина $\ln S$ при $\mu t \leq 1$, в отличие от случая толстого кристалла, не зависит от структурного совершенства однородного образца.

Из данного факта следует принципиальная возможность определения концентрации C_i одного из компонентов в сложных полупроводниковых соединениях из экспериментальной величины S , измеренной в тонком образце. Действительно, рассмотрим известное выражение для μ в соединении

$$\mu = \rho_z \sum_i (\mu/\rho)_i c_i, \quad (8)$$

где c_i и $(\mu/\rho)_i$ — концентрация и массовый коэффициент поглощения i -го компонента соответственно, а ρ_z — плотность соединения. Подставляя (8) в (7), получим

$$\ln S = \rho_z \left[\sum_i (\mu/\rho)_i^{(1)} c_i - \sum_i (\mu/\rho)_i^{(2)} c_i \right] t. \quad (9)$$

Из рассмотрения конкретного скачка интенсивности в бинарных соединениях, например вблизи λ_K первого компонента, следует, что коэффициент поглощения второго компонента оказывается одинаковым для длин волн λ_1 и λ_2 , вследствие чего выражение (9) принимает вид

$$\ln S = \rho_z [(\mu/\rho)_i^{(1)} - (\mu/\rho)_i^{(2)}] c_i t. \quad (10)$$

Отсюда вытекает, что по экспериментальному значению $\ln S$, измеренному при регистрации спектра лауэ-дифракции для данного компонента, можно, зная зависимость $\mu = f(\lambda)$, определить его концентрацию c_i в данном соединении. Отметим, что величины c_i не могут быть определены на основании экспериментальных значений интенсивностей аномального прохождения РЛ ($\mu t > 10$), измеренных вблизи λ_K , поскольку в этом случае величина $\ln S$ даже при $t = \text{const}$ зависит не только от концентрации компонента, но и от структурного совершенства образца. Указанная выше возможность определения c_i из дифракционного эксперимента представляет особую ценность для тонких пленок бинарных соединений, в которых, как правило, содержится большое число структурных дефектов, приводящих в случае $\mu t \leq 1$ к увеличению интенсивностей i_1 и i_2 .

Методика эксперимента

Методика работы основана на использовании ОКС для измерения интенсивностей вблизи K -краев поглощения [1, 2]. Измерялись скачки интенсивностей вблизи K -краев поглощения Cd, Te, а также скачок Te в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Для измерений интенсивностей использовались отражения 220 и 331. Вид спектра лауэ-дифракции в тонком ($t \sim 110$ мкм) кристалле CdTe приведен на рис. 1. Исследуемые образцы вырезались из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена. Входная поверхность всех образцов совпадала с плоскостью (110). Поверхность перед измерениями интенсивностей обрабатывалась механически с последующей химической полировкой. Толщина исследуемых образцов для CdTe составляла 40 и 110 мкм, а для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ — 80 мкм. Варьирование толщины исследуемых кристаллов проводилось на одном и том же образце путем его наклона вокруг оси, перпендикулярной отражающим плоскостям. При этом во всем интервале варьирования толщины образцов выполнялось приближение тонкого кристалла как в длинноволновой, так и в коротковолновой областях вблизи λ_K .

При построении зависимости $\ln S = f(t)$ учитывалось реальное распределение интенсивности в спектре трубки с выбором такого режима ее питания, который исключал появление кратных гармоник. Измерения проводились на длинах волн $\lambda_1 = 0,454$ и $\lambda_2 = 0,475$ Å вблизи K -края поглощения атомов Cd и $\lambda_3 = 0,376$ и $\lambda_4 = 0,402$ Å вблизи K -края атомов Te. Ширина спектрального окна $\Delta\lambda$ при использовавшихся в работе щелях не превышала $\sim 0,02$ Å. Измерение нормальных коэффициентов поглощения μ (абсорбционный эксперимент) для соединений CdTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ проводи-

лось по схеме (рис. 2) на непрерывном спектре трубки с Мо-антикатодом. В качестве кристалла-монохроматора М выбран образец бездислокационного кремния. Результаты опытов обрабатывались методом наименьших квадратов. Погрешность измерений i не превышала 5%.

Результаты эксперимента и обсуждение

Экспериментальная (точки) и теоретическая зависимости $\ln S = f(t)$ для атомов Cd и Te приведены на рис. 3. Теоретическая зависимость строилась с использованием при расчете экспериментально измеренных величин μ для заданных длин волн. Из рисунка видно, что теоретические и экспериментальные значения хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о том, что в приближении тонкого кристалла линейность

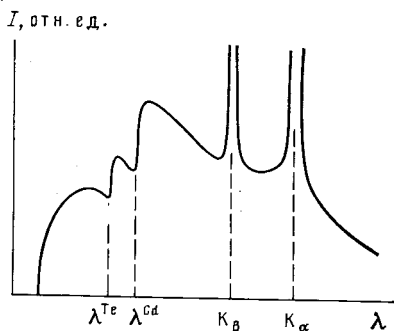


Рис. 1

Рис. 1. Спектральная зависимость для монокристалла CdTe

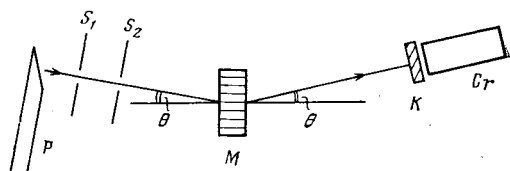


Рис. 2

Рис. 2. Схема эксперимента

P — рентгеновская трубка, М — кристалл-монохроматор, S_1, S_2 — система щелей, К — исследуемый кристалл, Сг — детектор излучения

Рис. 3. Зависимость $\ln S$ от t вблизи К-краев поглощения для Cd (1) и Te (2)

Использованные соединения: CdTe, отражение 220 (●, ○) и 331 (▲, △); Cd_xHg_{1-x}Te, отражение 220 (□)

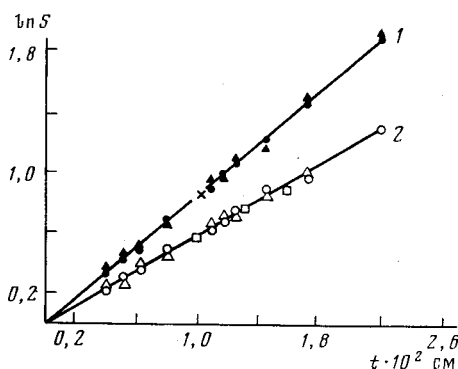


Рис. 3

функции $\ln S = f(t)$ выполняется достаточно хорошо в широком интервале толщин, а $\ln S$ зависит только от параметра t . Согласие теоретических и экспериментальных величин $\ln S$ свидетельствует также о том, что в исследуемых образцах отсутствовали включения инородных фаз и пустоты. Это согласие подтверждает также наше предположение об отсутствии зависимости скачка поглощения в области $\mu t \leq 1$ от структурных дефектов, которые неизбежно имеются в данных кристаллах. В пользу этого свидетельствует характер экспериментальных зависимостей $\ln i_m = f(t)$, где $m = 1, 2, 3, 4$, измеренных вблизи К-краев поглощения Cd и Te, которые не приводятся из-за краткости. Все эти функции оказались сдвинутыми вверх по оси ординат за счет кинематической компоненты i_k относительно прямых, рассчитанных для идеального кристалла. Кроме того, структурные дефекты в исследуемых кристаллах обнаружены с помощью топографических методов.

Поскольку в процессе измерения не исключалась возможность упругой деформации образцов за счет приклеивания их к кристаллодержателю, расчетным путем по формулам обобщенной эйкональной теории [11] оценивалось ее влияние на скачок интенсивностей в приближении цилиндри-

теского изгиба. Расчет показал, что для невысоких значений параметра асимметрии дифракции ($\psi \approx 1^\circ$) влияние упругих деформаций на величины S не существенно.

Из рис. 3 видно также, что $\ln S$ не зависит и от типа отражения. Действительно, для отражений 220 и 331 в CdTe экспериментальные точки укладываются на одни и те же прямые. Это говорит о том, что для тонкого кристалла величина $\ln S$, измеренная в абсорбционном опыте по схеме рис. 2, должна совпадать со значением, найденным из дифракционного эксперимента. Экспериментальный результат, отмеченный крестиком на прямой 1 и проведенный по схеме рис. 2, подтверждает сказанное. Используемые при этом экспериментальные значения μ составляют соответственно $\mu_1 = 156 \text{ см}^{-1}$, $\mu_2 = 60 \text{ см}^{-1}$ для Cd и $\mu_1 = 181 \text{ см}^{-1}$, $\mu_2 = 121 \text{ см}^{-1}$ для Te.

На рис. 3 приведены также значения $\ln S = f(t)$, измеренные вблизи λ_{KTe} в соединении $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Видно, что экспериментальные точки совпадают с теоретически рассчитанной кривой. Следовательно, величина $\ln S$ определяется исключительно разностью нормальных коэффициентов поглощения $\mu_1 - \mu_2$ для атомов Te, которая для данного значения $x = 0,2$ равна разности коэффициентов в соединении CdTe для атомов теллура.

Концентрация кадмия $c_{\text{Cd}} = 48\%$, оцененная по формуле (10), оказалась весьма близкой к стехиометрическому составу CdTe. Это значение не является достаточно точным, поскольку для расчета необходимо иметь более корректную зависимость массовых коэффициентов поглощения компонент от длины волны. Преимуществом дифракционного метода измерений скачков интенсивностей по сравнению с классическим абсорбционным методом определения μ_1 и μ_2 по поглощению является простота эксперимента, а также большие абсолютные интенсивности i_1 и i_2 за счет присутствующих дефектов, что особенно важно при измерениях интенсивности в коротковолновой области, где μ велико.

Резюмируя основные результаты, полученные для стехиометрических соединений CdTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, отметим, что зависимости $\ln S = f(t)$, как и при $\mu t > 10$, являются линейными функциями с тем существенным различием, что дефекты структуры при $\mu t \leq 1$ не оказывают заметного влияния на эту зависимость. Это обстоятельство, вероятно, позволит использовать дифракционный эксперимент на ОКС для определения концентрации компонентов бинарных и тройных соединений полупроводников на основе измерения зависимостей $\ln S = f(t)$, а также для контроля образцов на присутствие инородных фаз.

Авторы выражают благодарность за критическое обсуждение результатов М. Я. Скороходу и А. Н. Гуреву.

Литература

1. Скороход М. Я., Даценко Л. И., Гурев А. Н., Васильковский А. С. Укр. физ. ж., 1970, 15, 787.
2. Gureev A. N., Gudsenko G. J., Datsenko L. I., Molodkin V. B. Phys. status solidi, a, 1973, 19, 319.
3. Datsenko L. J., Gureev A. N., Starchik M. I. Phys. status solidi, a, 1975, 32, 549.
4. Мельничук И. В., Манакина-Жук А. Л., Кладько В. П. и др. Укр. физ. ж., 1981, 26, 615.
5. Даценко Л. И. Укр. физ. ж., 1979, 24, 577.
6. Хрупа В. И., Даценко Л. И. Физ. твердого тела, 1982, 24, 950.
7. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982, с. 389.
8. Authier A. Adv. X-ray Anal., 1967, 10, 9.
9. Лидер В. В., Чуховский Ф. Н., Рожанский В. Н. Физ. твердого тела, 1977, 19, 1231.
10. Dederichs P. H. Phys. Rev., B, 1970, 1, 1306.
11. Chukhovskii F. N., Petrashen' P. V. Acta cryst., A, 1977, 33, 311.

Институт полупроводников
АН УССР

Поступила в редакцию
13.V.1983
С доработки
24.X.1983