

**Российская Академия Наук
Институт Физики Микроструктур**

На правах рукописи

Дроздов Юрий Николаевич

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ
ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ
И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния и

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород - 2006

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР.....	50
1.1. Конкретизация рассматриваемых объектов и методов	50
1.2. Аппаратурный аспект	54
1.3. Методы анализа упругих деформаций и неискаженных периодов решетки в эпитаксиальных структурах	60
1.4. Методы расчета полного спектра многослойной структуры	77
1.4.1. Динамическое и кинематическое приближения в задаче рассеяния	77
1.4.2. Отражение от атомной плоскости	82
1.4.3. Отражение от кристаллической пластины	85
1.4.4. Динамическое отражение	90
1.4.5. Схема расчета коэффициента отражения от многослойной гетероструктуры на подложке	94
1.5. Специфика рентгеновской дифрактометрии как метода анализа	97
Глава 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДИФРАКТОМЕТРА И МЕТОДИКИ УСКОРЕННОГО СКАНИРОВАНИЯ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА.....	101
2.1. Рентгенооптическая схема дифрактометра	101
2.2. Основные способы сканирования обратного пространства	108
2.3. Выбор отдельных режимов съемки	113
2.4. Сокращенный способ рентгеновского дифракционного сканирования обратного пространства частично релаксированных слоев и островков	115
2.5. Особенности эксперимента для структур с «квантовыми точками»	121
2.6. Общее построение и состав системы рентгенодифракционного анализа	123

2.7. Основные типы анализируемых образцов и используемые схемы	130
Глава 3. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПО СДВИГУ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ.....	
	137
3.1. Введение	137
3.2. Триклинная деформация кубических псевдоморфных слоев на подложках с разориентированным срезом	144
3.2.1. Описание эксперимента	144
3.2.2. Экспериментальное определение дисторсии решетки слоев	147
3.2.3. Теоретический расчет триклинной дисторсии решетки слоя	150
3.2.4. Сравнение теоретических и экспериментальных данных	154
3.3. Частично релаксированные слои. Случай больших деформаций	154
3.3.1. Постановка задачи	155
3.3.2. Решение прямой задачи	156
3.3.3. Алгоритм решения обратной задачи	158
3.3.4. Погрешности приближений	158
3.4. Оценка состава твердого раствора с использованием конуса нулевого расширения	160
3.5. Влияние изгиба гетеросистемы на результаты анализа	163
3.6. Выводы по главе 3	169
Глава 4. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ В РАМКАХ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	
	172
4.1. Области применения кинематического приближения	172
4.2. Рентгеновская дифрактометрия тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	173
4.2.1. Постановка задачи	173
4.2.2. Определение толщины слоев	174
4.2.3. Модель тонкой пленки YBCO	179
4.2.4. Заключение	184
4.3. Модуляция рентгеновских дифракционных отражений слоя в случае рентгеновских зеркал и полупроводниковых многослойных	185

структур	
4.3.1. Влияние аморфной прослойки на экспериментальные спектры на больших углах	185
4.3.2. Модели многослойной структуры с аморфной прослойкой	188
4.3.3. Решетка-матрица в структурах с модуляцией периода и угла наклона	194
4.3.4. Результаты анализа	198
4.4. Особенности рентгенодифракционных спектров когерентных островков на поверхности и в объеме кристаллической матрицы	199
4.4.1. Постановка задачи	199
4.4.2. Анализ без учета релаксации решетки	204
4.4.3. Моделирование неоднородного твердого раствора	206
4.4.4. Равновесное состояние случайного твердого раствора	210
4.4.5. Кластеры в эпитаксиальном твердом растворе	212
4.4.6. Многослойные структуры с островками	217
4.5. Выводы по главе 4	224
 Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ...	227
5.1. Введение	227
5.2. Особенности вычислительного алгоритма	230
5.2.1. Общее построение алгоритма	230
5.2.2. Задание гетероструктуры	232
5.2.3. Тестирование алгоритма и программной реализации	237
5.3. Выбор параметров тестовых структур по максимуму информативности рентгенодифракционного спектра	239
5.4. Моделирование кривых качания для некоторых типов дефектов	243
5.4.1. Слои твердого раствора с градиентом состава	244
5.4.2. Многослойные структуры с нарушениями периодичности	247
5.4.3. Слои с неоднородностью по площади	249
5.5. Ограничения применимости рекуррентной формулы динамической теории рассеяния	253
5.5.1. Общие ограничения метода	253

5.5.2. Интерференционная чувствительность к тонким прослойкам	258
5.5.3. Аморфизация слоев	267
5.5.4. Большие отклонения и релаксированные слои	272
5.6. Выводы по главе 5	284
 Глава 6. АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЕВ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ.....	 285
6.1. Введение	285
6.2. Схема анализа кристаллического состояния слоя	287
6.3. Микродвойникование в слоях YBCO	290
6.4. Микродомены в слоях Al(110) на GaAs(001)	297
6.5. Слои фуллерита на сапфире и слюде	301
6.6. Слои кубического оксида циркония на сапфире	305
6.7. Использование принципа сохранения симметрии в задаче анализа мультидоменных слоев	309
 Глава 7. НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В КОМПЛЕКСЕ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА.....	 311
7.1. Постановка задачи	311
7.2. Исследование структур со сдвоенными слоями InGaAs вблизи перехода через критическую толщину	315
7.2.1. Цель исследования	315
7.2.2. Описание эксперимента	316
7.2.3. Результаты анализа	317
7.2.4. Обсуждение результатов	319
7.3. Исследование текстур в слоях Al на GaAs	324
7.4. Нормировка масштабов микроскопических изображений и оже- профилей по данным рентгеновской дифракции	330
7.4.1. Нормировка масштаба АСМ- изображения по данным рентгеновской дифрактометрии	331
7.4.2. Нормировка масштабов оже-профиля по данным	335

<i>рентгеновской дифрактометрии</i>	
7.4.3. Особенности задачи нормировки линейного масштаба по данным рентгеновской дифрактометрии	337
7.5. Сравнение данных фотолюминесценции и рентгеновской дифрактометрии при анализе слоев InGaAs	338
7.5.1. Постановка задачи	338
7.5.2. Структуры с двумя квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}As$	339
7.5.3. Структуры с частично релаксированными слоями InGaAs	342
7.5.4. Обсуждение причин рассогласования	347
7.6. Сегрегация индия при выращивании квантовых ям InGaAs/GaAs в условиях газофазной эпитаксии	348
7.6.1. Техника эксперимента	350
7.6.2. Модель послойного анализа	351
7.6.3. Модели роста с сегрегацией	352
7.6.4. Результаты анализа с использованием моделей сегрегации	356
7.6.5. Обсуждение достоверности модели	359
7.6.6. Особенности сегрегации индия в условиях газофазной эпитаксии	361
7.7. Анализ как уточнение набора моделей	362
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	364
Список цитированной литературы	366
Список публикаций по теме диссертации	383

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Обсуждаемые в работе задачи обусловлены потребностями современной микро- и оптоэлектроники, где создаются и используются эпитаксиальные структуры, поэтому требуется их разносторонняя диагностика. Специфика рассматриваемого объекта исследования состоит в том, что идеальная кристаллическая структура слоев, наносимых на некоторую подложку, известна заранее. Чаще всего это кубические вещества с простой структурой и их твердые растворы, поскольку именно они наиболее технологичны. Решаемые с помощью рентгеновской дифракции задачи связаны с контролем толщины, состава, упругих напряжений и кристаллического совершенства слоев.

Метод рентгеновской дифракции (РД) – один из старых и хорошо известных методов анализа веществ в кристаллическом состоянии. Уже в учебнике Н.В. Агеева 1932 года [1] описаны основные методы РД-анализа. К середине XX века РД- техника в заводских лабораториях, по образному замечанию Таннера [2], существовала на правах "Золушки" среди новых аналитических приборов. Ситуация изменилась в 70-х годах XX века с началом интенсивных работ в области твердотельной электроники, основанной на эпитаксиальных технологиях. РД- техника заняла новое место благодаря своим уникальным возможностям неразрушающего контроля многослойных эпитаксиальных структур [3]. К достоинствам метода относятся: простота реализации, неразрушающий характер анализа по глубине и высокая информативность.

Работы в направлении эпитаксиальных технологий проводятся и в

нижегородских исследовательских центрах группами исследователей в Институте физики микроструктур РАН (ИФМ РАН) и Научно-исследовательском физико-техническом институте при Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ). Здесь искусственно создаются разнообразные структуры с помощью лазерного напыления, магнетронного напыления, металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).

Аналитическая аппаратура должна выполнять анализ образцов достаточно быстро, а именно, в промежутке между очередными ростовыми экспериментами. Требование обусловлено тем, что все эти реакторы относятся к исследовательскому типу. Основные режимы их работы: отработка ростовых условий для новых типов структур, т.е. задача оптимизации, и поддержание ростовых условий, без чего невозможно обеспечить воспроизводимость ростовых экспериментов. В обоих режимах необходима оперативная информация.

Практические потребности стимулировали быстрое развитие РД- методов в исследовательских лабораториях, см. современные пособия, например, [4,5]. Основным по информативности инструментом в последнее десятилетие здесь стал метод, называемый "рентгеновская дифрактометрия высокого разрешения", в англоязычной литературе HRXRD (high resolution x-ray diffractometry). Метод опирается в аппаратном плане на рентгенооптическую схему высокого разрешения, а в методическом плане на аналитическое решение задачи динамической теории дифракции, применяемое в виде рекуррентного соотношения для расчета спектра многослойной структуры.

Второе направление, в котором был достигнут серьезный прогресс за два

последних десятилетия — анализ упругонапряженного состояния слоев кристаллической гетеросистемы.

Тем не менее, быстрое развитие технологии в сторону миниатюризации постоянно ставит новые вопросы по технической реализации метода, интерпретации спектров рентгеновской дифракции и согласованию результатов с данными других методов анализа.

Цель работы состояла:

- в модернизации рентгенооптической схемы лабораторного рентгеновского дифрактометра типа ДРОН с ориентацией на задачи анализа структур, выращиваемых в установках газофазной и молекулярно-пучковой эпитаксии, лазерного и магнетронного напыления;
- в развитии методик съемки спектров разнообразных по типу образцов;
- в развитии расчетных методик при анализе упругонапряженного состояния слоев и методик моделирования РД- спектров.

Научная новизна

1. Выполнен расчет деформированного состояния эпитаксиального слоя кубического кристалла на вицинальной поверхности подложки, когда симметрия понижается до триклинной. Для серии образцов, различающихся знаком деформации, величиной и направлением разориентации среза, продемонстрировано совпадение экспериментальных и вычисленных значений, что доказало корректность теоретического алгоритма и экспериментальной методики измерения.
2. Предложен способ оценки состава твердого раствора по одному асимметричному отражению, когда используется плоскость вблизи конуса нулевой деформации слоя.

3. Показано, что изгиб гетеросистемы не смещает оценку концентрации твердого раствора в слое. Величина пластической деформации в области гетероперехода также не смещена. Оценка упругой деформации слоя, сделанная без учета изгиба подложки, систематически завышена, но может быть исправлена с помощью поправочного коэффициента.
4. Предложено геометрическое построение в надпространстве, позволяющее объяснить дифракционную картину многослойных структур, модулированных по периоду решетки и углу разворота плоскостей.
5. Экспериментально оценены энергии активации процессов обмена In-Ga и Ga-In при росте слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs в газофазном реакторе.

Практическая значимость

1. На базе рентгеновского дифрактометра общего назначения типа ДРОН создана эффективная схема для анализа разнообразных по строению и степени кристалличности гетероэпитаксиальных структур.
2. Разработаны методики ускоренного сканирования обратного пространства и использования отражения вблизи конуса нулевых деформаций, что позволило выполнять экспрессный анализ.
3. Реализованы расчетные алгоритмы, в том числе, устойчивые к погрешностям, возникающим при анализе гетеросистем с большим рассогласованием слоев по периоду решетки, что повысило точность анализа.
4. В рамках численного алгоритма для расчета кривых дифракционного отражения по динамической теории использован простой способ моделирования отклонений от периодичности многослойных структур. Это расширило область применения алгоритма.
5. Разработана и реализована система анализа, включающая аппаратную

компоненту, модифицированный дифрактометр типа ДРОН-4, набор методик съемки разнообразных по типу образцов, а также набор расчетных методик и вычислительных программ. С помощью созданной системы выполнены исследования большого числа структур со слоями полупроводниковых твердых растворов Ge_xSi_{1-x} , $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $B_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}N_x$ и высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на различных подложках. Результаты были использованы в 5 кандидатских диссертациях и послужили основой читаемого автором курса "Основы дифракционного структурного анализа" (ННГУ им. Н.И.Лобачевского).

На защиту выносятся:

1. Способ расчета деформированного состояния эпитаксиального слоя кубического кристалла на вицинальной поверхности подложки, когда симметрия понижается до триклинной.
2. Методика анализа состава твердого раствора деформированного слоя с использованием дифракционных векторов вблизи конуса нулевой деформации.
3. Методический прием учета изгиба гетеросистемы при анализе упругой деформации слоя в виде поправки, зависящей от соотношения толщин слоя и подложки.
4. Способ ускоренного сканирования обратного пространства при поиске углового положения пиков асимметричных отражений.
5. Методика проведения эксперимента, позволяющая на лабораторном дифрактометре регистрировать дифракционные пики самосформированных островков, достаточно крупных по размеру, и определять их усредненные характеристики.
6. Геометрическое построение в надпространстве, позволяющее объяснить

дифракционную картину многослойных структур, модулированных по периоду решетки и углу разворота плоскостей.

Личный вклад автора

Во всех публикациях автору принадлежат методические разработки в области рентгенодифракционного анализа, их техническая реализация, а также определяющий вклад в рентгенодифракционные измерения, их обработку и обсуждение. Часть исследований выполнена под его руководством Л.Д. Молдавской.

Апробация работы. Основные результаты были доложены и обсуждены на всероссийских совещаниях "Рентгеновская оптика -99", "Рентгеновская оптика - 2002; 2003 и 2004", (Нижний Новгород); на XVI, XIX, XXII и XXIV Научных чтениях им. академика Н.В. Белова (Нижний Новгород, 1997, 2000, 2003, 2005 гг.), на Симпозиуме "Нанопотоника" (Нижний Новгород, 1999, 2000, 2002, 2003, 2004 г.); "Нанопотоника и Нанопотоника", Нижний Новгород, 2005 , 2006 гг., на VII Конференции по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 1986 г.; X и IX Трехстороннем Немецко-Российско-Украинском семинаре по высокотемпературной сверхпроводимости, Н. Новгород, 1997, Gabelbach, Germany, 1996; "Applied Superconductivity Conference", California, USA, 1998; 10th и 11th- European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Italy, Lecce, 2003, Lausanne 2005; V Российской конференции по физике полупроводников: Нижний Новгород, 2001; Всероссийском совещании "Зондовая микроскопия - 99", "Зондовая микроскопия – 2000", Нижний Новгород; International Workshop "Scanning probe microscopy- 2001", Нижний Новгород, 2001.

Публикации. Результаты изложены в 102 статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, [A1-A102] в списке публикаций по теме диссертации и 25 тезисах докладов, [A103-A127].

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 404 страницах и состоит из введения, аналитического обзора (гл. 1), методических разработок и примеров анализа (гл. 2-7), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (140 наименования) и списка публикаций по теме диссертации. Диссертация содержит 106 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит краткое изложение диссертации. Здесь также сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР

В главе 1 приведен аналитический обзор и обоснованы задачи, решению которых посвящена диссертация.

Практические потребности микро- и оптоэлектроники стимулировали создание большого числа оригинальных приборов и методик анализа гетероструктур, полный обзор которых практически невозможен. Настоящая диссертация является работой объектно- и аппаратурно-ориентированной, что дало основания автору ограничить обзорную главу достаточно узкими рамками, но включить в рассмотрение некоторые важные, с его точки зрения, детали.

В аппаратурном аспекте работа ориентирована на дифрактометры серии ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения производства ЛНПО

"Буревестник", С. Петербург), поскольку они были, и в ближайшее время останутся, наиболее распространенными дифрактометрами общего назначения в нашей стране. По многим параметрам они уступают современным дифрактометрам, поставляемым ведущими фирмами, но, с другой стороны, после доработки позволяют выходить за рамки изначально заложенных схем и способов сканирования. Этому вопросу посвящена глава 2 диссертации. Прямое сравнение спектров высокого разрешения гетероструктур, снятых на дифрактометре ДРОН в двухкристальной схеме, и на современном дифрактометре высокого разрешения с 4-х кратным отражением в монохроматоре показывает, что различия существуют, но они не столь велики, чтобы отказаться от использования ДРОНа.

Методики РД- анализа должны, со своей стороны, обеспечивать извлечение максимальной информации из эксперимента. Существует некоторый набор анализов, которые эффективно выполняются методом РД. Это, в частности, неразрушающий контроль кристаллического совершенства слоев гетеросистемы, определение состава бинарных твердых растворов и упругих напряжений в слоях, определение толщины слоев и периодов многослойных периодических структур, определение взаимной ориентации кристаллических решеток подложки и слоев, идентификация кристаллических фаз, см., например, обзоры [4,5,6]. В диссертации не обсуждаются многие другие полезные и широко применяемые методы, например, малоугловая дифрактометрия, анализ поликристаллов, анализ микроструктуры мозаичного слоя, рентгеновская топография, анализ диффузного рассеяния и т.д.

Задачи анализа упругих деформаций и неискаженных периодов решетки слоев гетероструктур взаимосвязаны, поскольку экспериментально измеряются

периоды решетки деформированного слоя. Требуется разделить вклады упругой деформации и начального рассогласования периодов решетки слоя и подложки. Для этого, в частности, необходимо решить задачу о механическом равновесии в анизотропной слоистой гетеросистеме. На эту тему опубликовано большое число работ, которые различаются подходом к задаче и уровнем сложности используемой теории, см., например, обзоры [7-10]. Из-за анизотропии свойств кристалла задача оказалась сложной даже в простейшем случае кубического кристалла на кубической подложке. С учетом изгиба гетеросистемы она еще более усложняется.

Способ анализа состоит в измерении деформации решетки по положению дифракционных пиков нескольких плоскостей слоя и выделении упругой компоненты с учетом граничных условий задачи. Упругая деформация должна отсчитываться от неизвестного значения ненапряженного параметра подложки. Приходится решать систему уравнений, куда входят упругая деформация и начальное рассогласование периодов слоя и подложки. Простейшие алгоритмы были предложены в 70-х годах XX века. Основу этих алгоритмов составляет тот факт, что между компонентами упругой деформации слоя существует связь, обусловленная граничными условиями задачи - свободной поверхностью слоя. Наличие такой связи позволяет выделить из суммарной деформации изотропную начальную компоненту, связанную с концентрацией твердого раствора.

Большое количество интересных результатов в этой области было получено к началу 90-х годов, см. обзор [7]. Для основных срезов кубического кристалла расчеты были доведены до практических формул, в том числе, с учетом изгиба гетеросистемы, что стимулировало экспериментальные работы по измерению компонент тензора дисторсии. Решение задачи экспериментального измерения

компонент тензора полной дисторсии, было также указано в этих работах, но экспериментально не было подтверждено. Не было в то время и примеров решения задачи для вицинального среза. Решение задачи для вицинальных подложек, отклоненных от точных срезов, значительно усложняется, поскольку симметрия понижается и растет число неизвестных компонент тензора упругой дисторсии (деформация плюс разворот решеток). Возникает три сложных задачи: экспериментально измерить компоненты полной дисторсии решетки слоя, вычислить механически-равновесное состояние слоя и разделить полную дисторсию на упругую и начальную. Хонстра и Бартельс [11] (J. Hornstra & W. J. Bartels) предложили решение задачи о механическом равновесии для сингулярных, но произвольных кристаллографических плоскостей среза подложки. В отличие от этого, в работе [12] на основе кристаллографического описания деформированной решетки был выполнен практический анализ деформации слоев $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках $GaAs$ с отклонением среза $2,5^\circ$ от плоскости (001). Слой описывали как кристалл с пониженной симметрией. Было показано, что симметрия слоя понижается до триклинной, но в качестве предполагаемой причины были предложены некоторые механизмы роста на ступенчатой подложке, объясняющие качественные особенности деформации с понижением симметрии. Исследования, выполненные автором в этой области, описаны в главе 3.

В середине 90-х годов в этой области появилась новая, еще более сложная задача. Были получены эпитаксиальные структуры с самоорганизованными островками типа "квантовых точек" (КТ), перспективные с точки зрения приложений за счет квантования движения носителей электрического заряда по всем направлениям, см. обзоры [13,14]. Основные типы таких систем $InAs/GaAs$ и

Ge/Si имеют определенное превышение периода слоя над периодом подложки (~7% и 4% соответственно). Система сильно неоднородна в плоскости и требует трехмерного описания, в отличие от одномерной задачи в случае гетеросистемы, состоящей из планарных слоев. Это относится к прямой задаче поиска механического равновесия системы по заданному распределению состава твердого раствора, задаче вычисления дифракционного спектра, а также к обратной задаче анализа спектра.

В задаче поиска механического равновесия используют либо континуальное приближение теории упругости, либо поатомное моделирование. Подробный обзор приведен, например, в [14]. В обоих случаях ищут равновесное положение системы, отвечающее минимуму упругой энергии. Во втором случае это энергия упругой деформации химических ковалентных связей атомов. С точки зрения моделирования спектров РД, достоинством поатомного моделирования является то, что в результате уточнения механически равновесного состояния находятся координаты атомов. Распределение амплитуды рассеяния рентгеновских лучей в обратном пространстве в кинематическом приближении вычисляется после этого простым суммированием ряда Фурье по всем атомам.

Для целей количественного определения состава и упругой деформации в самосформированных когерентных островках по РД- спектру приходится прибегать к некоторым модельным представлениям и уточнять ограниченный набор параметров модели. Основная трудность РД- анализа – низкая интенсивность когерентного рассеяния на островках. Малые размеры островков приводят к очень широким дифракционным пикам. Трудность создает также неоднородность состава островка по его объему, неоднородность формы и состава островков в массиве. В РД- эксперименте участвует большое число

островков, поэтому информация всегда усреднена по массиву.

Следует отметить, что во время выполнения первых наших работ по исследованию КТ вопрос об образовании твердого раствора в КТ был дискуссионным, поскольку температуры подложки слишком низкие для прохождения обычной объемной диффузии, а высаживается чистое вещество *Ge* на *Si*, или *InAs* на *GaAs*. Для целей оперативного анализа актуальным являлся также вопрос о погрешности анализа островков в приближении плоского слоя. Сложным и не до конца осмысленным и сейчас остается вопрос о расшифровке дифракционной картины от периодической многослойной структуре с КТ. Например, не очевидно, входит ли в "усредненную решетку" островок, а значит, можно ли по регистрируемым в эксперименте сателлитным пикам получить данные об островках. Эти вопросы обсуждаются в главах 4 и 5 диссертации.

Анализ современной практики применения РД для целей исследования многослойных кристаллических структур [15,4-6] показывает, что основным инструментом является дифрактометр высокого разрешения, а в качестве основы вычислительного алгоритма используют рекуррентную формулу двухволновой динамической теории рассеяния, которая получена путем аналитического решения уравнения Такаги-Топена для однородного слоя. Вычислительные возможности современных персональных компьютеров позволяют быстро рассчитать спектр структуры, состоящей из нескольких сотен подслоев, сравнить его с экспериментальным и подобрать параметры структуры, приводящие к согласованию спектра с экспериментальным.

История развития динамической теории, ветвей Дарвина-Принса и Эвальда-Лауэ, подробно изложена в монографиях Р. Джеймса [16] и З.Г. Пинскера [17]. Современные учебные пособия [3-6,17,18] опираются на подход Эвальда-Лауэ

как более фундаментальный, позволяющий описать распределение волновых полей в кристалле. В этом подходе уравнения Максвелла записывают для электромагнитных волн в среде с учетом периодического рассеивающего потенциала. В двухволновом приближении можно ограничиться двумя уравнениями для амплитуд индукции первичной и отраженной волн. Решения этой системы позволяют подробно описать процесс рассеяния в идеальном кристалле. Были предприняты попытки модифицировать теорию для деформированных кристаллов, однако, выявились принципиальные трудности, стоящие на этом пути (см. [17]). Для решения численных задач в условиях слабого градиента деформации Такаги предложил использовать дифференциальные уравнения для описания локального изменения амплитуд индукции первичной и отраженной волн, см. вывод этих уравнений по Топену в монографии [17].

Уравнения Такаги-Топена удобны для расчета, например, изображений дефектов кристалла на рентгеновских топограммах, хотя по сравнению с исходными уравнениями, в них была утрачена возможность полного анализа структуры волновых полей. Эти уравнения совпадают по форме с рекуррентными соотношениями Дарвина, записанными в дифференциальной форме.

Если ввести непрерывную функцию $X(z)$ как отношение амплитуд отраженной и прошедшей волн внутри кристалла, то уравнения Такаги-Топена записываются в виде одного уравнения, [4-6]:

$$dX/dz = iG(AX^2 + 2BX + E), \quad (B1)$$

где $A = -c \chi_H / b$; $b = \gamma_0 / \gamma_H$; $B = \frac{1}{2} \left[\chi_0 \left(\frac{b-1}{b} \right) - \alpha_H \right]$; $E = c \chi_H$; $G = -\pi / \lambda \gamma_H$;

χ_0 , χ_n - фурье-компоненты поляризуемости вещества; c - фактор поляризации излучения; γ_0 , γ_n - косинусы углов падения и отражения; α_n - параметр отклонения угла от точного брегговского; λ - длина волны излучения.

Для однородного слоя уравнение (B1) интегрируется, получается аналитическое рекуррентное выражение:

$$X(z, \theta) = \frac{X_0 S + i(E + X_0 B) \tan[GS(z - Z_0)]}{S - i(B + X_0 A) \tan[GS(z - Z_0)]}, \quad (B2)$$

где амплитудное отношение $X(z, \theta)$ равно X_0 на глубине Z_0 от поверхности этого слоя, там, где расположена верхняя поверхность предыдущего слоя; $S = (B^2 - AE)^{1/2}$, $\tan$ - тангенс комплексного числа..

Формула (B2), или эквивалентные ей выражения, полученные в других работах, позволяют вычислить коэффициент отражения произвольной многослойной структуры. Если состав слоя неоднороден по глубине, то для расчетов слой искусственно разбивают на большое число однородных подслоев. На границе подслоев деформация кристалла меняется скачком, нормальная к границе компонента терпит разрыв. Уравнения Такаги-Топена применяются в данном случае только внутри одного однородного слоя, а связь учитывается в граничных условиях. На первом шаге вычисляется коэффициент отражения подложки во всех точках спектра, $X_0(\theta)$. На втором шаге эти значения подставляются в выражение (B2), и вычисляется коэффициент отражения подложки вместе со слоем (N-1), и т.д. до слоя на поверхности структуры.

Вычисление для каждого слоя гетеросистемы ведется относительно своего брегговского пика. Привязка $\Delta\theta$ к общей шкале проводится смещением на разность брегговских углов слоя и подложки с учетом сдвига брегговского пика слоя за счет деформации и разворота своей отражающей плоскости относительно

подложки. Этот сдвиг задается параметром α_n , для подсчета которого в литературе предложено большое число различных выражений [4-6]. Существуют трудности в записи корректного выражения для α_n в случае больших углов отклонения.

Проведенный литературный обзор показывает, какие основные задачи должны были быть решены в ходе выполнения работы по практическому созданию эффективной системы рентгенодифракционного анализа, ориентированной на широкий круг гетероструктур с разной степенью кристаллического совершенства:

- на базе дифрактометра ДРОН нужно было создать схему, пригодную для исследования разнообразных образцов;
- решить ряд методических вопросов практического выполнения анализа структур по положению дифракционных пиков и на основе полного спектра, кривой дифракционного отражения. Разработать алгоритмы и расчетные программы анализа;
- выполнить анализ большого набора систем образцов с целью получения новой информации об этих системах. Накопить опыт анализа, в том числе, комплексного анализа с использованием набора разнообразных методов.

Этим вопросам посвящены последующие главы диссертации.

Глава 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДИФРАКТОМЕТРА И МЕТОДИКИ УСКОРЕННОГО СКАНИРОВАНИЯ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА

Глава посвящена вопросам модернизации рентгеновского дифрактометра общего назначения, а также новым методикам сканирования обратного пространства и первичной обработки спектров, которые позволяют

анализировать тонкие слои и самосформированные островки.

Описаны, в частности: приставка для съемки эпитаксиальных структур, преимущества *Ge*- монохроматора перед *GaAs*, снижение фона при установке дополнительной щели перед монохроматором, повышение разрешения по углу поворота кристалла на кривых качания при использовании узкой в антибрегговском направлении щели перед детектором, и др., [A69], ссылки с буквой А - см. "Список публикаций по теме диссертации".

Предложен сокращенный способ сканирования обратного пространства, позволяющий определить положение пика асимметричного отражения (404) слоев *InGaAs* и *GeSi* [A39]. Практически процедура РД- эксперимента организуется в 2 этапа. На первом, с помощью (ω -2 θ)- сканирования через пик симметричного отражения (004) подложки регистрируется пик слоя и определяется период его решетки по нормали к поверхности, a_n . По значению a_n вычисляются углы θ_1 , θ_2 и ω_1 , ω_2 отражения (404) слоя в двух крайних точках: полной релаксации слоя и отсутствия релаксации. Относительная величина остаточной упругой деформации $RES = 0$ - в первой точке, и $RES = 1$ - во второй. На втором этапе проводится θ - сканирование в интервале (θ_1 - θ_2) при вычисленном значении $\omega_1 \approx \omega_2$. Находится пик (404) слоя. По пикам двух отражений оцениваются значения RES и концентрация твердого раствора в приближении плосконапряженного состояния слоя.

Описаны особенности съемки слоев YBCO толщиной менее 10 нм [A74] и особенности съемки самосформированных островков *GeSi/Si*(001) с эквивалентной толщиной менее 1 нм [A39].

В качестве примеров рассмотрены основные типы исследуемых структур и используемые схемы съемки.

Глава 3. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПО СДВИГУ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ

Рассмотрен ряд подходов, использованных автором при решении задачи о разделении эффектов упругой деформации и концентрации твердого раствора по положению дифракционных пиков.

Подробно разобран метод расчета деформации псевдоморфного слоя на вицинальной подложке из условия механического равновесия системы [A95].

По аналогии с решением [11] для кристаллографических, сингулярных плоскостей среза подложки, использован тот факт, что дисторсия (U_{ij} , или A'_{ij} в обозначениях [11]) в плоскости сопряжения равна нулю. Известно, что при наличии такого сечения можно ввести вспомогательный вектор, a_i , и записать тензор как произведение двух векторов: $U_{ij}=a_i l_j$, где l_j – единичный вектор нормали к плоскости сопряжения (среза). Это снижает число неизвестных с 9-и компонент тензора U_{ij} до 3-х компонент вектора a_i .

По своему физическому смыслу вектор **a** показывает направление, куда при мысленном эксперименте сдвигаются все атомы слоя, первоначально изотропно сжатого до согласования с подложкой и жестко приклеенного к подложке (первый шаг мысленного эксперимента), а затем освобожденного (второй шаг).

Направление вспомогательного вектора **a** определяется из соотношения, записанного из условия свободной поверхности слоя:

$$a_1 : a_2 : a_3 = [l_1/(C_{44} - l_1^2 \cdot C)] : [l_2/(C_{44} - l_2^2 \cdot C)] : [l_3/(C_{44} - l_3^2 \cdot C)], \quad (B3)$$

где $C = 2C_{44} - C_{11} + C_{12}$; C_{ij} – упругие модули слоя; l_i – вектор нормали к поверхности. Модуль вектора **a** определяется после этого из соотношения:

$$a_1[C_{11}l_1^2 + C_{44}(l_2^2 + l_3^2)] + a_2 \cdot l_1 \cdot l_2(C_{12} + C_{44}) + a_3 \cdot l_1 l_3(C_{12} + C_{44}) = -\varepsilon_0 \cdot l_1(C_{11} + 2C_{12}),$$

где ε_0 – начальное рассогласование периодов решетки слоя и подложки.

Затем можно вычислить сдвиг пика (**h**) слоя относительно подложки. По углу поворота кристалла:

$$-\Delta\omega_{\pm} = -\Delta\theta \pm \Delta\varphi, \quad (B4)$$

где знаки $\pm$ относятся к двум установкам кристалла, а сдвиг $\Delta\theta$ определяется выражением:

$$-\Delta\theta \operatorname{ctg}\theta = (\Delta d/d)_h = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{l}), \quad (B5)$$

где θ – брегговский угол; (**h,a**) и (**h,l**) – углы между нормалью к отражающей плоскости и векторами **a** и **l** соответственно. Разворот плоскости **h** слоя вокруг оси ω , когда плоскость дифракции задана векторами **h** и **l** вычисляется [11]:

$$\Delta\varphi = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot \sin(\mathbf{h}, \mathbf{l}). \quad (B6)$$

В нашей работе этот способ вычисления был применен к вицинальному срезу, которому можно приписать нецелые индексы Миллера (*hkl*). Кроме того, в этом случае нормаль к плоскости среза не лежит в плоскости дифракции, поэтому выражение (B6) несколько усложняется. Если плоскость дифракции задана вектором **h** и дополнительным вектором **n**, тогда:

$$\Delta\varphi = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot [\cos(\mathbf{l}, \mathbf{n}) - \cos(\mathbf{h}, \mathbf{l}) \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{n})] / \sin(\mathbf{h}, \mathbf{n}). \quad (B7)$$

В нашем эксперименте, как и в [12], на ось вращения φ в экваториальную плоскость дифрактометра выводили ось [001], этим задавали **n** = [001]. Такой вариант юстировки упрощает эксперимент, поскольку симметрично эквивалентные отражения (115) находятся поворотом вокруг [001] при близких углах ω .

Если плоскость дифракции (плоскость падающего и отраженного луча) совпадает с плоскостью (x,z)- кристалла, то угловое расстояние между пиками слоя и подложки (4) может быть записано в виде:

$$-\Delta\omega_{\pm} = \operatorname{tg}\theta(\varepsilon_{xx}\cos 2\varphi + \varepsilon_{xx}\sin 2\varphi + \varepsilon_{xz}\sin 2\varphi) \pm [2\varepsilon_{xz}\sin 2\varphi - U_{zx} + (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})\sin 2\varphi/2], \quad (\text{B8})$$

где φ - отклонение отражающей плоскости от (001); ε_{ij} и U_{ij} - компоненты тензоров «полной» деформации и дисторсии решетки слоя относительно подложки. Разные знаки перед вторым слагаемым в (B8) отвечают двум схемам асимметричной съемки, «+» отвечает схеме с меньшим углом падения.

Исходными данными для решения задачи о положении дифракционного пика слоя служат: величина несоответствия периодов решетки слоя и подложки, вектор нормали среза, вектор оси вращения и упругие модули слоя. Экспериментально измеряемые величины - углы $\Delta\omega$.

Сравнение экспериментальных и вычисленных углов для серии структур показало их хорошее совпадение. Это доказало корректность описания состояния слоя на вицинальных поверхностях подложки, когда симметрия деформированного слоя понижается до триклинной, [A95].

В главе 3 рассмотрены также погрешности, возникающие при анализе гетеросистем с большим рассогласованием по периоду решетки, и описан алгоритм, устойчивый к этим ошибкам [A14]. Пример гетеросистемы этого типа *InGaAs/GaAs(001)* показывает:

а) приближение $\Delta d/d = -\Delta\theta \cdot \operatorname{ctg}\theta$ при вычислении межплоскостных расстояний слоя приводит к погрешности $\Delta x = -12\%$ (вместо $x=100\%$ получаем концентрацию твердого раствора 88%). Здесь $\Delta\theta$ - разность углов слоя и подложки. При работе с пиками затруднение легко преодолевается использованием точного выражения $\Delta d/d = (\sin\theta_l - \sin\theta_s)/\sin\theta_l$, где θ_l и θ_s - углы для слоя и подложки;

б) использование упругих модулей подложки вместо модулей твердого

раствора дает $\Delta x = +10\%$. Преодолевается итерационным алгоритмом, где эта погрешность относится к первому шагу. Уже на втором шаге погрешность снижается до 1%;

в) приближение линейной теории упругости. Если для деформации решетки вдоль наклонного направления $[101]$ использовать линейное тензорное соотношение $\varepsilon(l) = \varepsilon_{ij} l_i l_j$, то получим погрешность $\Delta x = -11\%$. Причина в том, что из-за сильной тетрагональной деформации плоскость (101) сильно наклонена в нашем примере - на угол 4° к исходной в кубической решетке. Выход состоит в использовании метрики деформированного кристалла – кристаллографических формул для тетрагональной сингонии на срезе (001), или тригональной на срезе (111).

В этой же главе предложен способ экспрессной оценки состава твердого раствора по одному асимметричному отражению, когда нормаль к отражающей плоскости находится вблизи "конуса нулевой деформации слоя" [A126]. Суть метода состоит в том, что в решетке слоя существуют направления, где упругая деформация равна нулю, а значит, измеряемая величина рассогласования обусловлена только составом твердого раствора. Такие направления образуют "конус нулевых деформаций". Это позволяет выполнять экспрессный анализ состава по одному отражению от плоскости, нормаль к которой близка к конусу нулевых деформаций. Примеры таких плоскостей приведены для трех веществ в таблице В1.

Ситуация осложняется тем, что пластическая релаксация слоя может происходить анизотропно, т.к. плотность дислокаций несоответствия по ортогональным диагональным направлениям $[110]$ и $[1,-1,0]$ может сильно

Таблица В1. Вычисленные углы полураствора конуса нулевой упругой деформации для 3-х ориентаций поверхности слоя, град., и набор плоскостей с нормалью вблизи этого конуса.

Вещество слоя	Ориентация поверхности слоя		
	(001)	(111)	(110)
Si	41,3	33,5	35,5
Ge	40,9	31,4	33,9
GaAs	43,6	34,2	36,6

Ближние плоскости (hkl), ф, град.	(101)- 45	(311)- 29,5	(111)- 35,3
	(335)- 40,3	(110)- 35,3	(511)- 35,3
		(511)- 38,9	

различаться. В слоях ориентации (001) со структурой сфалерита это особенно сильно проявляется на начальных стадиях релаксации. Конус нулевых деформаций в этом случае не круговой. Углы наклона образующей зависят не только от упругих модулей, но и от величины анизотропии упругой деформации. Однако в частном случае рефлексов из зон (h0l) и (0kl) справедливы формулы, полученные для кругового конуса, поэтому, при использовании асимметричного отражения (404) результаты остаются справедливыми. Измерение упругих напряжений с использованием асимметричного отражения (404) не позволяет в этом случае восстановить истинное анизотропное в плоскости распределение упругих (и пластических) деформаций, но дает несмещенное среднее значение. Преимуществом является достаточность одного (а не двух) асимметричного

отражения для определения правильного значения концентрации. Отсюда также следует, что по двум отражениям (004) и (404) определяется средняя в плоскости слоя упругая деформация.

В главе 3 исследовано также влияние изгиба гетеросистемы на результаты анализа, при котором деформация решетки слоя измеряется по сдвигу пика слоя относительно пика подложки, [A125]. При анализе "на отражение" дифракционный пик подложки формируется в верхнем наиболее сильно деформированном участке подложки. Показано, что этот эффект слабо влияет на измеренные значения концентрации твердого раствора. Пластическая деформация в области гетероперехода также определяется в этом приближении правильно. Оценка упругой деформации слоя содержит погрешность, она систематически завышена, но может быть исправлена с помощью поправочного коэффициента в приближении равенства упругих модулей слоя и подложки.

Указаны следующие ограничения подхода, основанного на анализе положения пиков слоя:

- по положению пика неоднородного по составу слоя определяются лишь усредненные значения упругой деформации и состава;
 - из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по периодам решетки и упругим модулям твердых растворов обычно приходится использовать линейное приближение для зависимости этих величин от состава;
 - анализ состава надежно выполняется лишь для бинарных твердых растворов, поскольку измеряемым параметром является деформация решетки;
 - в случае перекрытия пиков возникает их сдвиг, что приводит к погрешностям.
- В этом случае требуется анализ полного спектра, что обсуждается в двух последующих главах.

Глава 4. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ В РАМКАХ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Кинематическое приближение (или приближение однократного рассеяния) по своему смыслу применимо, когда длина когерентности решетки кристалла много меньше экстинкционной длины. При этом интенсивность дифрагированной волны много меньше интенсивности падающей. Такое условие хорошо выполняется для мелкокристаллических образцов и для тонких слоев.

К числу таких объектов относятся тонкие слои высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [A74]. При толщине менее 10 периодов решетки существенной становится ограниченность кристалла, на картину дифракции влияет сорт атомов, которым начинается и заканчивается слой. Приходится более строго относиться даже к самому понятию "толщина слоя". Выявлены следующие особенности рентгенодифрактометрического анализа пленок YBCO с толщиной порядка 10 нм:

- начиная с толщины 5 нм дифракционные пики (005) пленки YBCO уверенно регистрировались в обычной симметричной геометрии на дифрактометре ДРОН-4;
- в ряде случаев удалось зарегистрировать и побочные пики толщинного контраста, несмотря на то, что пленки YBCO - мозаичные с разориентацией блоков до $0,5^\circ$. Этот результат позволил надежно определить толщину пленок;
- из-за малого числа периодов по толщине, вид спектра существенно зависит от того, происходит ли наращивание толщины пленки по 1 атомному слою или по 1 элементарной ячейке, а также каким именно атомным слоем начинается и заканчивается решетка YBCO, что создает дополнительные возможности для анализа. Найдено, что отношение интенсивностей пиков толщинных

осцилляций $I(-1)/I(+1)$ чувствительно к сорту первого и последнего атомных слоев пленки YBCO;

- при использовании отдельных параметров дифракционного спектра для оценки толщины тонких когерентно рассеивающих пленок следует использовать поправочные коэффициенты. Особенно это относится к ширине центрального

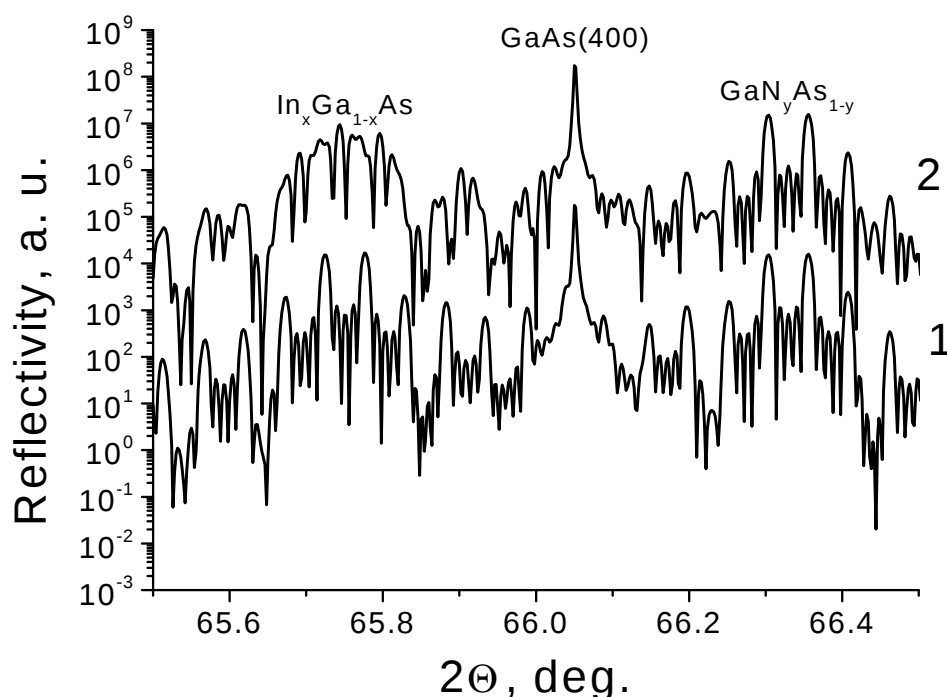


Рис.В1. Вычисленные спектры периодической структуры $5[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y]$ на подложке $\text{GaAs}(100)$:
 1 - спектр идеальной структуры $x(\text{In}) = 3\%$; $h(\text{InGaAs}) = 100$ нм; $y(\text{N}) = 1\%$; $h(\text{GaAsN}) = 100$ нм.
 2 - введена случайная погрешность толщины слоя GaAsN $\sigma = 10$ нм.
 Спектры разнесены по вертикали умножением на 10^3 для наглядности.

максимума на половине высоты, а также к расстоянию между побочными максимумами первого порядка.

Кинематическое приближение часто используют для теоретического

исследования закономерностей вида спектров, опираясь на развитый аппарат фурье-преобразований [18]. В главе 4, на основе кинематического приближения рассмотрена задача о модуляции брегговского отражения кристаллического слоя в многослойной структуре с аморфными прослойками [A37].

Выполненный анализ показал, что в реальной многослойной периодической структуре с аморфными прослойками модуляция брегговского отражения кристаллического слоя теряется из-за слишком высоких требований к постоянству толщины аморфной прослойки. Сбой модуляции определяется не величиной вариации относительной толщины аморфной прослойки, а величиной вариации ее толщины относительно межплоскостного расстояния, соответствующего брегговскому отражению кристаллического слоя.

Использованный подход позволяет обосновать влияние сбоя толщины одной из компонент кристаллической сверхрешетки на сбой интерференции для других компонент в многомодовом дифракционном спектре сверхрешетки. Пример такого спектра приведен на рис. В1. Объяснение состоит в том, что вариация периода за счет вариации числа кристаллических слоев в подслое А кратна периоду d_A , но не кратна периоду решетки d_B . Интерференция слоев А слабо искажается такими нарушениями, а слоев В – сильно. В этом отношении прослойка А по отношению к В имеет некоторые черты аморфной, хотя и сильно отличается тем, что кристаллическая решетка поддерживает период d_A ;

Предложено также построение вспомогательной структуры в надпространстве, которое помогает объяснить близость спектра структуры, модулированной по межплоскостному расстоянию (d -модуляция) к спектру структуры, модулированной только по весу (f -модуляция). В надпространстве структура с d -модуляцией имеет решетку-матрицу, поэтому небольшие по

величине сбоем модуляции не приводят к сбою интерференции в области береговых отражений. С аналогичной целью предложено построение в надпространстве для структуры, модулированной по углу наклона отражающей плоскости (φ -модуляция).

Кинематическое приближение применено в диссертации также для моделирования РД-спектров неоднородных твердых растворов [A2, A105, A106].

В приближении поля валентных сил вычисляются координаты атомов неоднородного эпитаксиального твердого раствора в механически равновесном состоянии системы. Фурье-обращение полученного таким образом распределения дает вид спектров РД. Использование простейшей двумерной модели позволило, в частности, объяснить некоторые особенности РД-анализа самоорганизованных островков на поверхности и внутри когерентной с ними матрицы. Анализ рассеяния на структурах с островками, когерентными с матрицей, показал:

- в случае островков на поверхности кристалла по пикам симметричного и асимметричного отражений можно определить средние значения концентрации твердого раствора и упругой деформации в приближении плоского слоя. Изменяется лишь смысл понятия релаксация, поскольку, в отличие от слоя, она связана здесь не с образованием дислокаций несоответствия, а со свободным расширением верхней части кластера [A1, A3, A4, A6, A68, A70, A71];
- в случае островков, закрытых кристаллом с другой по периоду решеткой, возникают дополнительные эпитаксиальные соотношения по вертикали, появляется дополнительное объемное сжатие, которое приводит к погрешности анализа в слоевом приближении. Корректный анализ требует в этих условиях расчета упруго - напряженного состояния всей системы в целом, однако, нужны

реальные размеры островка и распределение состава, которые на практике обычно недоступны. Ситуация облегчается тем, что экспериментально наблюдаемые закрытые кластеры имеют низкое отношение "высота – ширина", что понижает погрешность оценок в слоевом приближении до приемлемых значений [А6].

При анализе дифракционных спектров периодических многослойных структур с островками возникают дополнительные особенности [А2,А105], в частности, из-за большой разницы в периодах решеток, спектр разделяется на подсистемы сателлитных пиков сверхструктуры смачивающих слоев и сверхструктуры островков, но пики сверхструктуры островков обычно не проявляются в эксперименте. Это существенно понижает информативность спектров.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

В главе 5 обсуждаются некоторые особенности практического использования вычислительного алгоритма, основанного на рекуррентной формуле, для анализа РД- спектров высокого разрешения. Включено краткое описание реализации алгоритма [А58,А59] и три тестовых примера.

Тест рекуррентного алгоритма и накопления численных погрешностей: спектр 100 слоев по 10 нм должен точно совпадать со спектром 1 слоя толщиной 1 мкм. Второй тест направлен на контроль корректности расчета динамического рассеяния. К подложке, которая представляет собой бесконечно толстый кристалл, добавляется достаточно толстый слой того же вещества. Спектр, естественно, не должен измениться. Следующий тест контролирует угловое положение пика слоя с учетом упругих напряжений. Вычислены спектры

напряженного ($RES=1$) и релаксированного ($RES=0$) слоя $InAs$ толщиной 0,1 мкм на подложке $GaAs(001)$. Положение пиков в вычисленных спектрах ($2\theta = 56,61^\circ$ и $2\theta = 61,14^\circ$ соответственно, $CuK\alpha_1$ - излучение) совпадает с "напрямую" вычисленными значениями, приведенными в главе 3. Это подтверждает корректность используемых численных параметров и процедуры вычисления параметра отклонения. Такой тест необходим для всех используемых типов веществ и твердых растворов, чтобы убедиться в корректности числовых данных.

Далее в данной главе, на примере конкретных структур рассмотрены некоторые приемы уточнения гетероструктур с использованием этого алгоритма.

Обсуждены примеры проектирования и анализа тестовых структур, используемых для нормировки параметров ростового реактора для выращивания слоев заданного состава и толщины. Требование к таким структурам - максимальная информативность и надежность анализа. Здесь, в частности, для повышения надежности анализа за счет сокращения числа переменных используются такие нестандартные уточняемые параметры как "масштаб толщины" и "масштаб концентрации" всех слоев структуры.

При моделировании спектров слоев с градиентом состава, например, в случае размытых гетерограниц, распределение обычно задается некоторыми аналитическими функциями с небольшим числом параметров, которые и включаются в уточнение [4]. Сам слой разбивается при этом на однородные подслои. В диссертации приведены результаты анализа погрешностей, возникающих при использовании приближения однородного слоя для анализа слоя с градиентом состава. Показано, что, аппроксимируя градиентный слой моделью слоя без градиента состава, мы получаем заниженное значение полной

толщины слоя и заниженное значение максимальной концентрации твердого раствора. Эта погрешность является в данном случае систематической и может существенно превышать случайную.

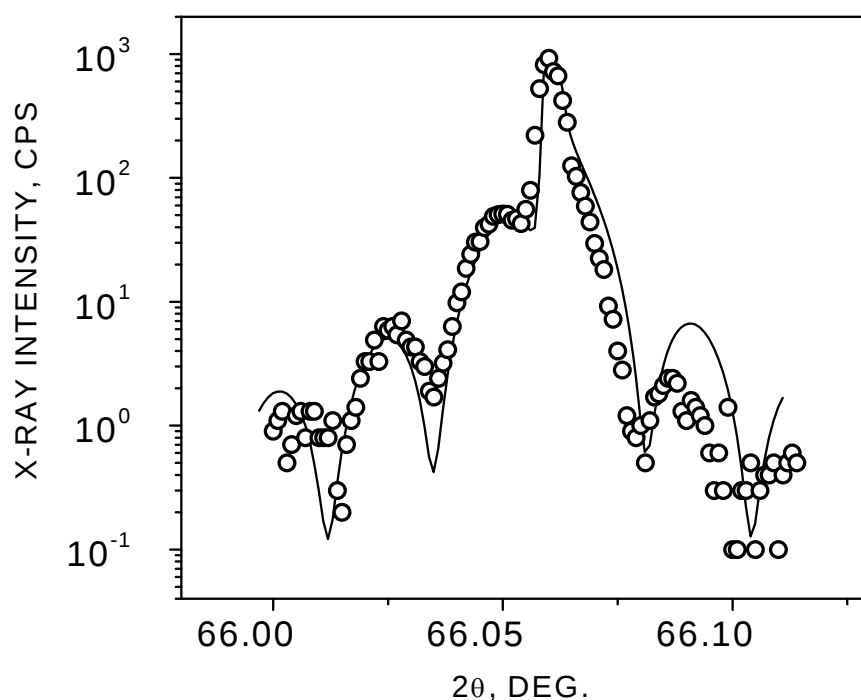
Реализованы некоторые простые приемы расчета спектров неидеальных структур. При анализе структур с нарушенной однородностью или периодичностью возможны два подхода: решение сложной задачи о рассеянии на такой структуре, что обычно составляет предмет отдельного научного исследования для каждого типа нарушений, и второй - численное моделирование. В настоящей главе используется второй подход. Пользуясь возможностями рекуррентного численного алгоритма, оказалось возможным расширить набор параметров модели так, чтобы та же программа позволяла вычислять спектр некоторых типов неидеальных структур. Этот прием не заменяет первый подход, поскольку такой машинный эксперимент не всегда позволяет уловить общие закономерности, но, он оказался полезным на практике, т.к. очень прост в реализации в рамках обычного вычислительного алгоритма.

В описание модели многослойной структуры, состоящей из повторяющегося набора слоев, мы ввели дополнительный числовой параметр "градиент". Он относится к толщине или концентрации твердого раствора для некоторого слоя. Этот параметр задает шаг изменения от периода к периоду этой толщины или состава, и тем самым, позволяет моделировать структуры с монотонным нарушением периодичности.

Для моделирования многослойных структур со случайными сбоями толщины или состава некоторого слоя в расчет введен параметр "дисперсия". Толщина или состав слоя рассматриваются как случайная величина с

нормальным распределением и заданными средним значением и дисперсией. Для каждого периода независимо вычисляется случайная величина. Каждый раз при вычислении спектра модель является случайной реализацией, одной из множества структур этого типа. На рис. В1 был представлен пример такого вычисления.

Дополнительный параметр "дисперсия" применяется также для вычисления



иРис. В2. Экспериментальный спектр структуры H264 (точки) и вычисленный (линия). В эксперименте использован монохроматор и анализатор Ge(004). Вычисление проведено для гетеросистемы *GaAs/InAs/GaAs*(001), где верхний слой имеет толщину 0,46 мкм, нижняя часть – подложка, а прослойка *InAs* имеет толщину 0,7 нм.

спектров слоев с крупномасштабной неоднородностью по площади, когда складываются интенсивности (а не амплитуды с фазами) рассеяния отдельными

участками слоя. С этой целью вычисляются спектры для нескольких реализаций структуры и складываются по интенсивности.

Выполнен анализ погрешностей, возникающих при анализе неоднородных по площади структур на основе модели однородного слоя. Эффект неоднородной толщины состоит в затухании толщинного контраста при удалении от главного пика. Результирующий спектр не смещен, поэтому оценка концентрации твердого раствора не смещена; ширина центрального максимума и положение первых побочных интерференционных пиков толщинного контраста слабо изменились, значит, оценка средней толщины будет также несмещенной.

Эффект неоднородного по площади состава состоит в уширении главного пика, некотором подавлении толщинного контраста без увеличения эффекта подавления при удалении от главного пика. Результирующий пик в этом случае также не смещен, поэтому оценка концентрации твердого раствора не смещена; но ширина центрального максимума заметно увеличилась, значит, оценка средней толщины по ширине пика будет заниженной. Оценка толщины по расстоянию между интерференционными пиками толщинного контраста остается не смещенной.

При одновременной неоднородности состава и толщины слоя, рассмотренные выше по отдельности эффекты накладываются. Оценка толщины по ширине центрального пика будет заниженной, оценка состава – не смещается. Сам спектр неоднородного слоя напоминает спектр частично релаксированного слоя, если снимать только кривую качания. Однако оцененная по положению двух пиков величина $RES=1$ будет свидетельствовать об отсутствии релаксации, см. главу 3.

В главе 5 рассмотрены также некоторые общие ограничения обсуждаемого

метода по разрешению, чувствительности и информативности, а также приведены примеры использования метода в пограничных ситуациях.

На примере исследования тонких слоев *InGaAs/GaAs* проиллюстрирован известный факт, что интерференционная чувствительность к тонким слоям, расположенным между толстыми слоями, очень велика, но в этом случае отсутствует полная информация о тонкой прослойке. Если под предельной чувствительностью спектра РД к тонким слоям понимать минимальную толщину слоя, при которой спектр изменяется, то она окажется менее одного монослоя. Рисунок В2 показывает пример системы: толстый слой *GaAs*, тонкий слой *InAs*, подложка *GaAs*. Регистрируя в эксперименте подобный спектр, мы можем оценить толщину слоя *InAs*, однако, эта чувствительность обусловлена сдвигом фазы между волнами, отраженными подложкой и толстым верхним слоем. Поэтому возникает неопределенность, связанная с добавкой к фазе величины 2π .

Кроме того, инвариантом, от которого зависит сдвиг фазы, является произведение толщины прослойки, h , на несоответствие периодов с окружающей матрицей, ε_0 . Эта величина $h \cdot \varepsilon_0$ одинакова, например, для чистого слоя *InAs* $h=0,7$ нм и слоя твердого раствора 50% с толщиной $2h$, и т.д.

Несмотря на неопределенность, получаемая информация весьма полезна. В данной главе рассмотрен случай тонких смачивающих слоев в многослойных структурах с квантовыми точками, где эти слои не дают своего пика, но будучи разделены толстыми прослойками барьерных слоев *GaAs*, проявляются в виде сверхрешеточного спектра с набором сателлитов и нулевым пиком, показывающим некоторое среднее значение концентрации. Это позволило оценить эффективные параметры смачивающего слоя и использовать их для дальнейшего анализа [А5]. Второй пример использования спектров РД в

условиях, близких к чисто интерференционному контрасту относится к исследованию взаимодиффузии атомов *In-Ga* при отжиге в системе с квантовыми ямами *InGaAs* с толщиной около 1 нм [A32].

Приведен пример анализа частично аморфизованных слоев в ионно-имплантированных структурах. Исследовались пластины кремния Si(001), имплантированные O^+ -ионами. Показана возможность использования в этой задаче общего алгоритма вычислений спектра многослойной эпитаксиальной структуры за счет задания профиля деформации через распределение подходящего по знаку деформации твердого раствора [A11].

Обсуждается ограниченность области применимости рекуррентных формул динамической теории рассеяния. Рассмотрены некоторые из ограничений, [A2,A14,A106], большинство из которых относится к случаям большого рассогласования периодов решетки слоя и подложки, или слоев между собой. Проблема состоит как в количественном вычислении правильной величины параметра смещения, так и в качественном понимании вопроса.

В диссертации обращено внимание на то, что алгоритм вычисления полного спектра по динамической теории рассеяния поддается модификации для учета больших рассогласований периодов слоя и подложки, но в силу двухволнового приближения остается ограниченным окрестностью одного брегговского максимума. В кинематической теории это приближение эквивалентно "однощелевому", т.е. учету одного члена в сумме фурье-образов щели, когда рассеивающая плотность ограниченного по размеру кристалла представляется как часть бесконечного кристалла, вырезанная щелью.

Указано также, что рекуррентная формула динамической дифракции не применима к расчету интерференционных особенностей кривых качания

асимметричных рефлексов структур с частично релаксированными слоями, поскольку в 3-х мерном обратном пространстве нет перекрытия фурье-образов слоя и подложки, и нет интерференции, заложенной в формуле. По аналогичной причине возникают затруднения в случае симметричных отражений частично релаксированных структур на вицинальной поверхности подложки.

Тем не менее, рекуррентная формула с правильно выбранным параметром отклонения угла, в случае неперекрывающихся пиков приводит к правильному результату в анализе деформации и состава, в том числе, частично релаксированных слоев, хотя, этот случай легче анализируется по положению пиков в кинематическом приближении, как это описано в главе 3.

Проведенное рассмотрение разнообразных применений рекуррентной формулы динамического рассеяния служит обоснованием использования этой формулы в “универсальном” алгоритме анализа спектров высокого разрешения с учетом области применимости метода.

Глава 6. АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЕВ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ

В главе 6 описаны особенности анализа мультидоменных структур на рентгеновском дифрактометре и опыт анализа некоторых систем с использованием принципа Кюри.

Под мультидоменными обычно понимают кристаллы, в которых нарушение кристаллической структуры связано с появлением кристаллитов (структурных доменов) нескольких (>1), сильно различающихся ориентаций, которые связаны между собой некоторыми операциями симметрии. Мы не рассматриваем сростки крупных кристаллов, считаем, что по размерам это микрокристаллиты, не превосходящие нескольких микрометров. Это обеспечивает представительную

статистику кристаллитов всех типов в рентгеновском пучке с площадью $0,1 \text{ мм}^2$. По этому параметру рассматриваемые структуры относятся к микродоменным. В отличие от мозаичного монокристалла, микродомены разориентированы сильно, но разориентированы закономерно и число их типов ограничено. Закономерный характер и ограниченное число ориентаций отличает мультидоменную структуру от поликристалла, а дискретность набора – от текстуры.

Трудность анализа мультидоменных структур на дифрактометре с “точечным” детектором состоит в том, что необходимы специальные типы сканирования, предусмотренные в специализированных текстур-гониометрах, но отсутствующие в дифрактометре общего назначения ДРОН.

Трудность интерпретации результатов, как правило, связана с поисками природы образования мультидоменной структуры именно того типа, какой наблюдается в эксперименте, а также причин отклонения от идеальной симметрии.

Микродоменная структура может быть результатом микродвойникования, возникающего в твердой фазе в ходе фазового перехода с понижением симметрии, как например, в кристаллах высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) при переходе от тетрагональной к орторомбической сингонии, который происходит во время охлаждения. "Утраченная" ось симметрии 4-го порядка сохраняются для микродоменной структуры в целом [A73,A83].

Другой вариант – эпитаксия слоя на подложку, симметрия которой выше симметрии слоя в плоскости сопряжения. В процессе массовой кристаллизации у микрокристаллитов появляется несколько симметрично эквивалентных вариантов расположения на поверхности подложки. В результате, симметрия

микродоменной структуры слоя становится объединением симметрии слоя и подложки. Этот вариант исследован нами при эпитаксии слоев алюминия на $GaAs(001)$ и фуллерита на слюде [A63,A73,A80].

Во всех рассматриваемых случаях наблюдались отклонения от идеальной априорной симметрии. В случае слоев YBCO на различных подложках наблюдалось различие в объеме 4-х типов доменов, которое удалось связать с симметрией тензора теплового расширения среза подложки [A73].

В случае слоев $Al(110)$ на $GaAs(001)$ наблюдалась асимметрия объемов 2-х типов доменов. Удалось показать, что эта асимметрия связана с пониженной симметрией реальной поверхности GaA [A63].

Эпитаксия фуллерита C_{60} на слюде интересна тем, что первый слой кубической плотнейшей упаковки (111) имеет симметрию оси 6-го порядка, как и поверхность слюды-мусковита. Образование "поворотных" микродоменов начинается со второго слоя. Но существует, кроме этого, несовпадение трансляционной симметрии слоя и подложки. Период повторения потенциальных ям на поверхности слюды примерно в 2 раза меньше, чем у фуллерита. В этом смысле, симметрия подложки выше, что приводит к трансляционным микродоменам. Первый слой молекул фуллерена заполняет лишь 1/3 потенциальных ям на (001) слюды, разные кристаллиты осуществляют выбор независимо и на их границах появляются дефекты упаковки [A80].

Интересен и альтернативный случай – эпитаксия слоя на подложку, симметрия которой ниже симметрии слоя в плоскости сопряжения, но является ее подгруппой. Все домены симметрично эквивалентны, структура слоя не относится к мультидоменной. Симметрия самого слоя понизиться не может, поскольку это устойчивая кристаллическая фаза, но мозаичная структура может

стать анизотропной, как это наблюдалось нами на слоях кубического оксида циркония на г-срезе сапфира [A91].

Выполненные исследования показывают конструктивный характер подхода, при котором отклонения от априорной симметрии микроструктуры рассматриваются как источник новой информации о механизмах формирования слоя [A73].

Глава 7. НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В КОМПЛЕКСЕ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Рентгеновская дифрактометрия как один из методов исследования вещества имеет свою область применения и определенные взаимоотношения с другими методами. В главе 7 эти методологические вопросы рассматриваются как с общих позиций, так и на примере конкретных исследований.

В диссертации выделено и проиллюстрировано три типа комплексных исследований объекта различными методами, [A58].

1. Первый тип это простейшее взаимодополнение информации, поставляемой независимо несколькими методами. Например, атомно-силовая микроскопия поставляет распределение неровностей на поверхности слоя, послойный элементный анализ методом Оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектроскопии – распределение состава по глубине. Рентгеновская дифрактометрия добавляет сюда кристаллографическую ориентацию среза подложки и слоев, их кристаллическое состояние и совершенство, точно измеряет периоды модуляции. Как пример такого подхода приводятся результаты исследования перехода через критическую толщину (относительно зарождения дислокаций) квантовых ям *InGaAs* на *GaAs*(001) [A54].

Описано, как из данных РД определялось соотношение объемов различных

текстурных компонент в слоях алюминия на поверхности *GaAs*, а из АСМ-изображений – вид отдельных зерен текстуры [А63].

Согласованные результаты были получены при исследовании островков *GeSi/Si* методами рамановского рассеяния и РД [А53,А70,А71], что подтверждало правомерность использованных приближений.

К этому же типу относятся задачи "калибровки" одних приборов по другим, "эталонным". Изложен способ нормировки масштаба АСМ изображения с использованием встроенной периодической сверхструктуры *AlGaAs/GaAs*. Из рентгеновских данных точно определяется период. АСМ-изображение той же структуры анализируется на поперечном сколе, где линии слоев *AlGaAs* служат метками, [А36]. Следует также отметить другие важные задачи этого типа: определение скорости роста слоя разнообразных ростовых установок по данным РД, т.е. калибровка показаний расходомеров в реакторе газофазной эпитаксии, или системы мониторинга потоков в реакторе молекулярно-пучковой эпитаксии.

2. Второй тип - анализ в условиях противоречия в данных нескольких методов.

Простейший случай "сложения" информации различных методов далеко не всегда имеет место. Результаты различных методов могут не дополнять, а противоречить друг другу. Примитивный случай, когда один из методов содержит погрешности, сводится к ранее рассмотренной калибровке.

Может, однако, оказаться, что оба метода "правы", эксперимент проведен корректно, и противоречие заложено в используемых моделях объекта. Противоречие в этом случае носит конструктивный характер, оно содержит некоторую дополнительную информацию об объекте. С таким случаем мы столкнулись при сравнении данных РД и фотолюминесценции (ФЛ) в

применении к квантовым ямам *InGaAs* [A28,A58,A110,A117]. Положение пика ФЛ было сдвинуто в коротковолновую область в сравнении с вычисленным из данных РД значениями. Анализ причин позволил предположить, что неоднородность состава раствора может стать причиной такого рода расхождений в силу различия в характере усреднения по объему при РД- и ФЛ-исследованиях. При возникновении локальных неоднородностей состава, фотовозбужденные носители скапливаются в наиболее глубоких местах, поэтому, положение линии ФЛ отвечает не среднему составу, а сдвинуто в сторону больших концентраций индия.

Иными словами, модель объекта может “не сложиться” из отдельных кусков, поставляемых различными методами. Должна быть создана модель более высокого уровня. Противоречия в результатах различных методов анализа служат “движущей силой” на этом этапе исследования, [A58].

3. Сама процедура выполнения комплексного исследования может оказаться сложнее, чем обычно предполагается.

С точки зрения технолога, дополнительные исследования не нужны, когда процесс изготовления некоторой структуры и прибора в целом отработан и параметры процесса сохраняются. Однако пространство параметров ростового процесса многомерно, поэтому оптимизация простейшим способом перебора всех параметров чаще всего нереальна, т.к. нельзя независимо уточнить параметры по отдельности - их много и они связаны. Необходимо построение некоторой общей модели ростового процесса с ограниченным числом неизвестных параметров. Пока этого нет, синтез структуры с заданными свойствами основывается на интуитивных представлениях экспериментатора, и в этом смысле, остается “искусством”.

Точно также и каждый из измерительных приборов описываются некоторыми своими моделями "передаточной функции" с набором не точно известных параметров. Задача эксперимента, в широком смысле, – уточнение параметров не только конкретного объекта, но и моделей всех этих приборов [A58]. Можно сказать, что параллельно с реальными приборами в лаборатории должны быть созданы “виртуальные” реакторы и “виртуальные” аналитические приборы – математические модели реальных, и не только по отдельности, что в настоящее время широко практикуется, а и в целом, некоторая “виртуальная лаборатория”. Реализация сформулированной таким образом задачи существенно сложнее обычных задач, решаемых существующими программными комплексами. Например, в наборе уточняемых по рентгеновскому спектру параметров нет интенсивности потоков компонент в реакторе, или параметров сегрегации некоторого сорта атомов ростовым фронтом. Тем не менее, приведенные в настоящей главе результаты показывают, что решение подобных задач возможно.

Наш опыт исследования сегрегации атомов индия при росте квантовых ям *InGaAs* в газофазном реакторе [A38] подтверждает возможность реализации такого подхода, хотя и является лишь простейшим примером этого типа. Уточняемыми ростовыми параметрами были: скорости осаждения отдельных компонент (*GaAs* и *InAs*), из которых формируется слой, и энергия активации процесса сегрегации атомов индия ростовой поверхностью слоя *InGaAs*. Трудность решения задачи состоит в том, что экспериментально измеряемый профиль распределения *In* по глубине определяется сегрегацией и искажен аппаратурной функцией Оже-профилометра, причем в аппаратурную функцию входит индивидуальная шероховатость образца, собственная и наведенная

травлением, которую приходится включать в число уточняемых параметров [20].

В модели послойного оже-анализа использована трехпараметрическая модель [20]. Глубину слоя ионного перемешивания (1,0 нм) и информационную глубину (0,6 нм) задавали из параметров эксперимента. Шероховатость поверхности варьировали, поскольку она включает индивидуальную шероховатость образца.

Рентгенодифракционный спектр вычисляли по динамической теории с использованием рекуррентной формулы. Градиентные слои разбивали на подслои с $x_{In}=const$ при достаточно большом числе разбиений, чтобы дискретность не влияла на результат. В качестве уточняемых параметров задавали масштабные коэффициенты профиля по осям глубины и концентрации. В вычислениях оказалось достаточно двух масштабных множителей для подгонки в пределах погрешностей вычисленного спектра к экспериментальному. Фактически, рентгеновская дифракция была использована для более точной нормировки профилей, восстановленных из оже-эксперимента [A117,A38].

Рост считали послойным, толщина монослоя (d_{ML}) *InGaAs* (100) составляет половину периода решетки. На каждом шаге ростового цикла задается время и потоки доставленных на ростовую поверхность индия F_{In} и галлия F_{Ga} в долях монослоя за секунду. Атомы мышьяка считаются всегда присутствующими в достаточном количестве. Время роста одного монослоя - $t_{ML} = 1/(F_{In} + F_{Ga})$.

Кинетическая модель сегрегации описывает рост слоя как совокупность двух термоактивационных процессов обмена атомами In-Ga между поверхностью и верхним слоем твердой фазы [19]. Параметры модели: E_1 - энергия активации обмена индий в верхнем слое - галлий на поверхности, E_2 - то же для обмена

индий на поверхности - галлий в верхнем слое, ν - частотный фактор. При $E_1 < E_2$ возникает сегрегация (выталкивание) атомов индия растущей поверхностью.

Рост одного монослоя описывается следующим уравнением [19]:

$$dX_{\text{In}}^{(s)}(t)/dt = F_{\text{In}} + P_1 \cdot X_{\text{In}}^{(b)}(t) \cdot X_{\text{Ga}}^{(s)}(t) - P_2 \cdot X_{\text{In}}^{(s)}(t) \cdot X_{\text{Ga}}^{(b)}(t),$$

где t - время, $X_{\text{In}}^{(b)}$ - содержание индия в верхнем слое, $X_{\text{In}}^{(s)}$ - на поверхности. $X_{\text{Ga}}^{(b)}$, $X_{\text{Ga}}^{(s)}$ - то же для галлия; $P_1 = \nu \exp(-E_1/kT)$ - вероятность (частота) обмена "индий в верхнем слое - галлий на поверхности" (k - постоянная Больцмана, T - температура роста); P_2 - вероятность обратного процесса. В твердой фазе $X_{\text{In}}^{(b)}(t) + X_{\text{Ga}}^{(b)}(t) = 1$, но на поверхности содержание индия и галлия (в долях монослоя) изменяется от нуля в начале роста монослоя до $X_{\text{In}}^{(s)} + X_{\text{Ga}}^{(s)} = 1$ - в конце. Заполненный поверхностный слой "замерзает" и становится верхним слоем твердой фазы, после чего процесс повторяется. Диффузия в объеме и реиспарение с поверхности не учитывались, поскольку вероятность этих процессов при используемых температурах роста много ниже, чем вероятность обмена поверхность - верхний слой.

Численное моделирование процессов роста и послойного анализа позволило подобрать параметры, приводящие к согласованию вычисленных профилей с экспериментальными. В процессе согласования с экспериментом пришлось увеличить энергии активации процессов обмена ($E_1 = 1,95$ эВ, $E_2 = 2,25$ эВ) в сравнении с литературными данными для МПЭ- процессов (1,8 и 2,0 эВ). Такое увеличение барьеров выхода атомов на поверхность в МОГФЭ - процессе может быть связано со стабилизацией ненасыщенных связей мышьяка верхнего атомного слоя твердой фазы водородом.

Выполненное исследование [A38], хотя и является лишь простейшим примером этого типа, подтверждает плодотворность подхода, при котором при

анализе данных, полученных при исследовании некоторого образца, в процедуру уточнения включаются не только численные параметры образца, но также ростового процесса и аналитического прибора.

Далее приведено подробное изложение материалов диссертации.

Глава 1.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР

1.1. Конкретизация рассматриваемых объектов и методов

Метод рентгеновской дифракции (РД) – один из старых и хорошо известных методов анализа веществ в кристаллическом состоянии. Уже в монографии Н.В. Агеева 1932 года [1] описаны основные методы РД- анализа, а хранящаяся в нашей лаборатории камера Дебая, изготовленная, судя по маркировке, в Г.Ф.-Т.И в 1930 г., имеет большой порядковый номер: 901. К 40-м годам XX века разнообразные методы РД- анализа интенсивно использовались в физике металлов. Учебник для втузов Г.С. Жданова и Я.С. Уманского "Рентгенография металлов", изд. 2, 1941 г. [21] и сейчас представляет собой ценное учебное пособие. Фундаментальная монография Р. Джеймса «Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей» 1950 г. [16] создавала впечатление, что основные вопросы в этой области уже решены.

Ситуация изменилась с началом интенсивных работ в области твердотельной электроники, основанной на эпитаксиальных технологиях, в 70-х годах XX века. Это произошло благодаря уникальным возможностям неразрушающего контроля многослойных эпитаксиальных структур методами РД. Основной по своей информативности метод, называемый «рентгеновская дифрактометрия высокого разрешения», в англоязычной литературе HRXRD (high resolution x-ray diffractometry), опирается в аппаратной части на рентгенооптическую схему высокого разрешения, а в методической части - на аналитическое решение динамической теории дифракции, применяемое для многослойной структуры в

виде рекуррентных соотношений [4,5].

Примерно в это же время, но по другим причинам, произошла “революция” в классическом рентгеноструктурном анализе [22], где решается задача нахождения неизвестной атомной структуры мозаичного кристаллика размерами в несколько десятых долей миллиметра [23]. Благодаря появлению управляемых ЭВМ дифрактометров удалось автоматизировать выполнение эксперимента – сбор нескольких тысяч (до сотен тысяч) интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов [24]. Одновременно с этим, в ходе отбора были выявлены эффективные алгоритмы расшифровки структуры по набору интенсивностей в отсутствии экспериментально измеренных фаз отражений. Автор также принимал участие в этих работах, [25]. В результате, удалось автоматизировать и проведение эксперимента, и его обсчет. Вся работа по расшифровке неосложненной псевдосимметрией структуры сократилась с года до почти одного дня. В каком то смысле, метод стал обычным для химиков, как например, взвешивание на весах.

В случае исследования реальной структуры кристаллов этого сделать не удастся. Причина, по-видимому, в том, что идеальная структура у кристалла единственная, а разнообразие дефектов, отклонений от идеальной решетки, практически бесконечно. Из опыта можно сказать, что почти каждая новая серия образцов требует своих методик съемки и своих методик анализа экспериментальных данных. Вторая причина – значительное усложнение теории рассеяния при переходе от кинематической (однократное рассеяние) к динамической (самосогласованное решение). В классическом рентгеноструктурном анализе достаточно кинематического приближения, поскольку образец – идеально мозаичный кристалл, или близок к этому

состоянию. Поэтому рассеивающая плотность может быть вычислена как синтез Фурье по структурным амплитудам [16,23]. В отличие от этого, спектр гетероструктуры, даже в случае тонкого слоя на подложке не может быть вычислен с помощью кинематического приближения. Пик от подложки и его "хвосты" – обычно главная по интенсивности часть спектра, а подложка по своим свойствам чаще всего близка к толстому идеальному кристаллу, для которого кинематическое приближение не работает [16,17].

За прошедшие годы практические потребности стимулировали создание большого числа оригинальных приборов и методик анализа гетероструктур, полный обзор которых практически невозможен. Настоящая диссертация является работой объектно- и аппаратурно-ориентированной, что дает основание автору, не пытаясь объять необъятное, ограничить обзорную главу вполне определенными рамками, но включить в рассмотрение некоторые важные с его точки зрения детали.

Объектами исследования, на которые ориентирована работа, являются структуры, искусственно созданные в реакторах лазерного напыления, магнетронного напыления, металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) группами исследователей в Институте физики микроструктур РАН (ИФМ РАН) и Научно-исследовательском физико-техническом институте при Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ).

Аналитическая аппаратура должна позволять выполнять анализ образцов достаточно быстро, а именно, в промежутке между очередными ростовыми экспериментами. Требование обусловлено тем, что все эти реакторы относятся к исследовательскому типу. Основные режимы их работы:

1- отработка ростовых условий для новых типов структур, т.е. задача оптимизации. Среди параметров, по которым идет оптимизация, важное место занимают измеряемые методом РД. Такой пошаговый процесс оптимизации возможен лишь при оперативно проводимых измерениях;

2- контроль и поддержание ростовых условий, без чего невозможно обеспечить воспроизводимость ростовых экспериментов. И здесь РД- измерения очень важны, поскольку на специально сконструированных тестовых структурах удается оперативно и с высокой точностью контролировать и состав слоев, и толщину, и их стабильность, что позволяет вносить коррективы в режимы последующих процессов.

Со своей стороны, методики РД- анализа должны обеспечивать извлечение максимальной информации из эксперимента. В частности, есть минимальный набор анализов, которые эффективно выполняются методом РД: неразрушающий контроль кристаллического совершенства слоев гетеросистемы (метод позволяет это делать, поскольку кристалл используется как дифракционная решетка); определение состава бинарных твердых растворов и упругих напряжений в слоях (метод высоко-чувствителен к изменению периода решетки, т.к. длина волны близка к периоду решетки кристалла); определение взаимной ориентации кристаллических решеток подложки и слоев; определение угла отклонения среза подложки от кристаллографической плоскости; идентификация кристаллических фаз [4, 5, 6]. В настоящей работе не рассматриваются многие другие полезные методы, например, малоугловая дифрактометрия, анализ поликристаллов, анализ микроструктуры мозаичного слоя, рентгеновская топография, анализ диффузного рассеяния и т.д.

В аппаратном аспекте работа ориентирована на дифрактометры серии

ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения производства ЛНПО «Буревестник», С. Петербург), поскольку они были, и в ближайшее время останутся, наиболее распространенными дифрактометрами общего назначения в нашей стране. По многим параметрам они уступают современным дифрактометрам, поставляемым ведущими фирмами, но, с другой стороны, позволяют выходить за рамки изначально заложенных схем и методик, что несколько повышает отношение «качество/цена» для этих приборов.

В последующих разделах обзорной главы мы кратко рассмотрим возможности серийного дифрактометра ДРОН, известные методики анализа упругих деформаций и концентрации твердого раствора по положению дифракционных пиков, методы расчета полного спектра и специфику РД как аналитического метода. Это позволит обосновать задачи, стоявшие перед автором настоящей диссертации в начале выполнения работы.

1.2. Аппаратурный аспект

Дифрактометры серии ДРОН выпускались в Советском Союзе Ленинградским НПО «Буревестник» с гониометром (ГУР) Ленинградского оптико-механического объединения ЛОМО. Приборы постоянно совершенствовались, в настоящее время выпускается модель ДРОН-6. Наиболее значимые изменения, с точки зрения потребителя, произошли в блоках регистрации. Первым дифрактометром этой серии был УРС-50И с механическим пересчетным устройством и счетчиком Гейгера, что существенно ограничивало предельную загрузку по интенсивности (см. подробное описание в справочнике Л.И. Миркина [26]). Переход к ламповым схемам и сцинтиляционным детекторам (ДРОН-1; ДРОН-1,5) существенно расширил возможности, но ненадежность лампы как элемента требовала постоянных ремонтных работ.

Замена ламп на полупроводниковые элементы (в ДРОН-2 и всех последующих моделях) существенно повысила надежность. Это создало предпосылки к автоматической цифровой регистрации спектра, поскольку применявшаяся ранее запись на самописец разрывала цепь «регистрация-обработка» данных. К тому же, линейный масштаб записи создавал большие трудности при регистрации в одном спектре пиков, различающихся по интенсивности в 10^4 раз, таких как показан на рис.1.1. С появлением надежных ЭВМ эта возможность была реализована. Начиная с ДРОН-4, гониометр снабжен шаговым двигателем, управляемым ЭВМ.

Высоковольтная схема питания рентгеновской трубки также совершенствовалась, но всегда оставалась достаточно надежной, поэтому «незаметной» для потребителей.

Гониометр ГУР по своей оптической и механической схеме менялся мало, поскольку с самого начала был надежным прибором с практически неограниченным сроком службы. Две оптические шкалы нанесены на стеклянные круги, жестко закрепленные на осях поворота образца (угол ω) и детектора (угол 2θ), что позволяет легко отсчитывать абсолютные значения углов с точностью $0,01^\circ$.

Прибор создан как дифрактометр общего назначения, хотя основной объект – поликристаллы в виде шлифов и порошков. В заводском варианте прибора ДРОН-4 [27] он позволяет выполнять следующие виды съемки:

- запись спектра поликристалла с фокусировкой по Бреггу-Брентано;
- запись спектра порошка, запрессованного в кювету из плавленого кварца с быстрым вращением вокруг оси кюветы (угол φ) для уменьшения влияния текстуры;

- сканирование отдельного пика либо по углу 2θ , либо по углу ω , либо в механическом зацеплении $\omega = \theta$;
- съемка с плоским монохроматором, или β -фильтром на первичном пучке;
- съемка с анализатором на отраженном пучке с фокусировкой в щель детектора;
- выбор из набора сменных щелей на первичном пучке и перед детектором.

С точки зрения анализа эпитаксиальных гетеросистем, основные ограничения схемы ДРОНа заключаются в следующем:

- отсутствие способа крепления пластинчатых образцов большого диаметра и переменной толщины, удобного способа их центрировки (выведения на центр пучка) и юстировки по углам φ и χ на максимум интенсивности отражения;
- ограничение максимальных углов поворота монохроматора и анализатора, что не позволяет напрямую реализовать схемы высокого разрешения при съемке образцов на подложках *GaAs*, отражение $(004)GaAs$, $2\theta = 66,05^\circ$ и *Si*, отражение $(004)Si$, $2\theta = 69,13^\circ$;
- невозможность записи спектров по углу φ , что ограничивает исследование текстур.

На сегодняшний день, можно определить общий вектор необходимого развития ДРОНа, сравнивая его с современными дифрактометрами общего назначения ведущих фирм, например, X'Pert PRO MRD (Material Research Diffractometer) [5]. Шаговые двигатели на осях всех поворотов и подвижек позволили дистанционно выполнять операции центрировки и юстировки а также смены щелей, что, в частности, сделало прибор безопасным в радиационном отношении с точки зрения строгих европейских норм. Следует отметить, что и в дифрактометрах ДРОН, начиная с ДРОН-4, проблема безопасности практически

решена, поскольку оператор, даже выполняя руками юстировочные работы, находится за свинцовым стеклом, которое с большим запасом ослабляет излучение. Наличие независимых двигателей на осях ω и 2θ позволило в современном дифрактометре автоматизировать съемку двумерных сечений обратного пространства. Очень существенно наличие монохроматора высокого разрешения при сохранении достаточно большой светосилы. Используются введенные в практику серийных измерений Бартельсом (W.J. Bartels, Philips Res. Lab.) двухблочные монохроматоры с 4-х кратным отражением от плоскости Ge(220) [5] на первичном пучке. Важно, что такой монохроматор не только дает высокую спектральную чистоту и низкую угловую расходимость, но и не изменяет линию хода первичного пучка. Поэтому он может быть удален и установлен без разворота системы трубка-гониометр. В последние годы начали использоваться фокусирующие параболические многослойные зеркала, в несколько раз повышающие интенсивность.

Возникает вопрос, имеет ли смысл в этой ситуации использование дифрактометра ДРОН для съемки спектров высокого разрешения. Ответ можно получить только экспериментально прямым сравнением. На рис. 1.1 приведен один результат такого сравнения – съемка одного и того же образца выполнена на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматором Ge(400) и на современном дифрактометре с 4-х кратным отражением в монохроматоре. Видно, что различие существует, но оно не столь велико, чтобы отказаться от использования ДРОНа. На обоих спектрах разрешаются и сателлиты сверхрешетки от -3 до +2, и побочные пики толщинного контраста, по 3 пика между сателлитами, что позволяет выполнить полный анализ структуры. Следует, однако, отметить, что двухкристальная схема ДРОНа дает высокое разрешение, является

бездисперсионной, лишь на углах, близких к углу отражения монохроматора, в то время как универсальный монохроматор – на всех углах.

Говоря об аппаратуре РД- исследований, нельзя не отметить, что наиболее информативные спектры регистрируются на синхротронных источниках, "фотонных фабриках", поскольку там создается высокоинтенсивный пучок с

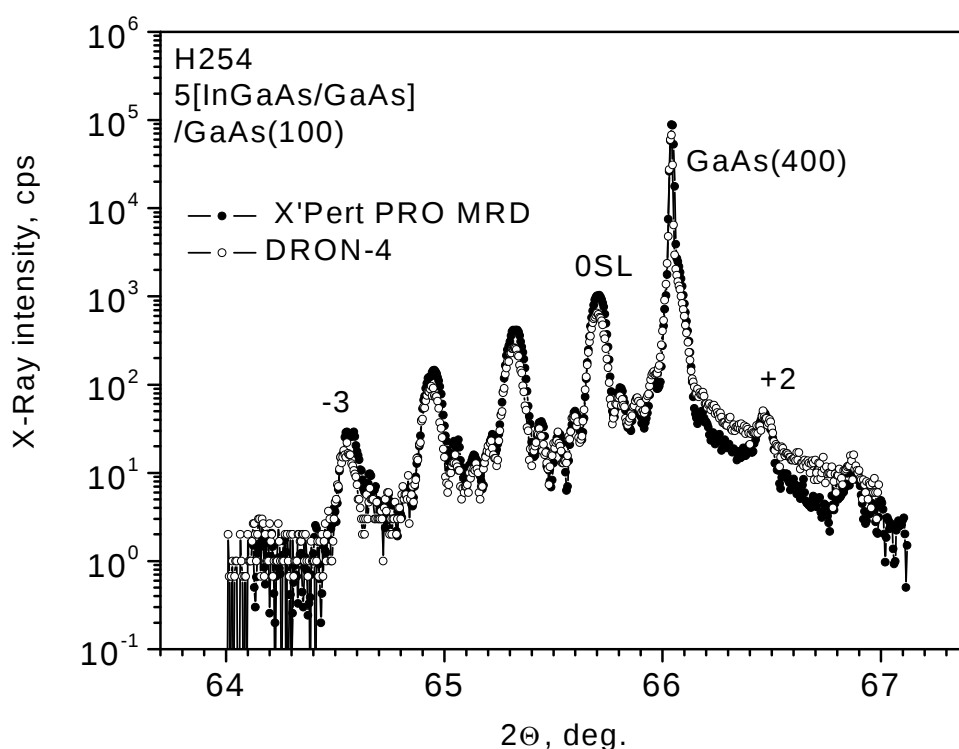


Рис. 1.1. Сравнение спектров ω - 2θ - сканирования структуры 5[InGaAs/GaAs], снятых на дифрактометре ДРОН-4 и на дифрактометре X'Pert PRO MRD в окрестности пика GaAs(004).

низкой угловой расходимостью и возможностью перестройки по длине волны. Единственный недостаток этих исследований - громоздкая аппаратура синхротрона. По оценке [5] в ближайшее время сохранится нынешняя ситуация, когда оперативные исследования выполняются на лабораторных дифрактометрах, а уникальные и наиболее значимые эксперименты - на

синхротронных пучках.

Кроме самого прибора, «железа», в состав системы анализа входят управляющие программы, программы обработки спектров и методики анализа. Программы поставляются вместе с прибором, а описание основных методик имеет формат учебника. К таковым относится монография П. Фюстера [5], поставляемая в комплекте с дифрактометром X'Pert PRO, и недавно переведенная работа [4], где авторы, Д.К. Боуэн и Б.К. Таннер, опираются на опыт использования дифрактометра фирмы Bede Scientific Instruments. Основное содержание этих учебных пособий относится к уровню, независимому от конкретной реализации дифрактометра. В обзоре мы рассмотрим несколько вопросов этого уровня, наиболее близко примыкающих к содержанию диссертации.

Практика совместной работы с ростовыми группами показывает, что наибольший объем РД- исследований приходится на оперативные анализы простейшего типа. Сюда относится измерение ширины кривой качания при отработке режимов выращивания эпитаксиальных слоев на сильно рассогласованных по периоду подложках, например, $Cd_{1-x}Hg_xTe/GaAs$, или $GaN/\alpha-Al_2O_3$, или $Si/\alpha-Al_2O_3$ и т.д. Следующие по простоте и популярности задачи - это измерение периодов решетки, вычисление концентрации твердого раствора, оценка толщины слоев. Что касается толщины, то приемы ее измерения хорошо известны [4,5]. При наличии толщинных интерференционных осцилляций в спектре, толщины слоев служат параметрами подгонки вычисленного спектра к экспериментальному. Если слой содержит много дефектов и длина когерентности решетки меньше толщины, то интегральная интенсивность пика может служить мерой эффективной толщины

кристаллической фазы. Требуется лишь выполнить работу по нормировке. Более глубокой является задача измерения периодов решетки слоя, поскольку чаще всего, слой упруго деформирован. Поправка на упругую деформацию не является малой, например, в системе $Al_xGa_{1-x}As/GaAs(001)$ погрешность определения величины $x(Al)$ по симметричному пику без учета упругой деформации составляет ~90%. В следующем разделе представлен краткий обзор подходов, применяемых при решении этой задачи.

1.3. Методы анализа упругих деформаций и неискаженных периодов решетки слоев в эпитаксиальных структурах

Задачи анализа упругих деформаций гетероструктур и неискаженных периодов решетки взаимосвязаны, поскольку экспериментально измеряются периоды решетки деформированного слоя. Требуется разделить вклады упругой деформации и начального рассогласования периодов решетки слоя и подложки. Для этого, в частности, необходимо решить задачу о механическом равновесии в анизотропной слоистой гетеросистеме. На эту тему опубликовано огромное число работ, которые различаются подходом к задаче и уровнем сложности используемой теории, см., например, обзоры [7-10]. Из-за анизотропии свойств кристалла задача оказалась сложной даже в простейшем случае кубического кристалла на кубической подложке. С учетом изгиба гетеросистемы она еще более усложняется.

Исторически первыми были работы, где по величине изгиба толстой изотропной подложки оценивали упругие напряжения в тонком покрытии. Эта методика применима к материалам любой степени кристалличности. Судя по публикациям, например, [8,10], еще Стоуни (Stoney G.S.) в 1909 году получил формулу для определения упругих напряжений в тонких покрытиях по прогибу

балки, закрепленной на одном конце. Дальнейший толчок к развитию теории в этом направлении дала задача о термических напряжениях в биметаллической пластине, рассмотренная Тимошенко в 1925 г., см. [8,10]. На основе этого подхода было получено большое количество результатов для распределения упругих напряжений в многослойных гетероэпитаксиальных структурах, см., например, [10,28]. Подробный анализ [8,29,30] показал, однако, серьезные ограничения такого подхода. В работе В.Л. Иденбома и В.М. Каганера [29] приведен наглядный пример, когда одинаковый изгиб кристаллической пластины вызывается тремя различными источниками, термоградиентом, внешними силами и распределенными краевыми дислокациями. Радиус изгиба одинаков, но в первом и третьем случае упругие деформации в пластине равны нулю, а во втором - не равны нулю. Используя радиус изгиба для оценки упругих деформаций, каждый раз необходимо доказывать, что изгиб подложки чисто упругий. Кроме того, анизотропия кристаллов существенно усложняла задачу.

Следует отметить, что попытки использовать подходы классической теории упругости изотропных сред к многослойным структурам очень часто содержали погрешности. Об этом свидетельствует, например, фраза из работы Н.Н. Давиденкова [31], что вопрос уже два раза неправильно освещался, и мы вынуждены еще раз к нему обратиться. Последний из примеров этого типа относится к 1985 и 1986 г., когда авторы [32] получили выражение для радиуса изгиба двухслойной гетеросистемы со слоями произвольной толщины и с разными упругими модулями на основе формулы Давиденкова для сдвига нулевой плоскости в такой системе. Затем авторы [33] исправили формулы [32] в 4-х местах, получив, в частности, выражение для радиуса изгиба, которое можно переписать в виде:

$$R = [(t_1+t_0)(a_1t_1+a_0t_0)+(a_0t_1E_1 + a_1t_0E_0)(E_0t_0^3/3 + E_1t_0^2t_1)/E_0E_1t_0t_1] / [2(t_1+t_0)(a_0-a_1)], \quad (1.1)$$

где индекс 0 относится к подложке, 1- к слою; t- толщина, a- период решетки; E- обозначен упругий модуль, куда включен коэффициент Пуассона $[E/(1-\nu)]$. Видно, что и в этом решении нарушена симметрия задачи: толстый слой и подложка здесь должны быть равноправны, перестановка их местами должна приводить лишь к смене знака радиуса изгиба, что не выполняется в полученном выражении. Корректное выражение было, например, приведено в работе [8] и содержит, в эквивалентных обозначениях, вместо скобки $(E_0t_0^3/3 + E_1t_0^2t_1)$ симметричное выражение $(E_0t_0^3/3 + E_1t_1^3/3)$:

$$R = [(t_1+t_0)(a_1t_1+a_0t_0)+(a_0t_1E_0)(E_0t_0^3/3 + E_1t_1^3/3)/E_0E_1t_0t_1]/[2(t_1+t_0)(a_0-a_1)]. \quad (1.2)$$

Причина ошибки состояла в том, что формула Давиденкова относится не к полной эпюре упругих напряжений, а к определенным образом выделенной изгибной компоненте. Наиболее ясным в этой задаче об изгибе слоистой пластины со свободными поверхностями представляется прямое использование интегральных уравнений баланса нулевого и первого моментов упругих напряжений $\sigma_{xx}(z)$ по всей толщине гетеросистемы, z от 0 до t:

$$\int_0^t \sigma_{xx}(z) dz = 0 \quad (1.3)$$

$$\int_0^t z \sigma_{xx}(z) dz = 0. \quad (1.4)$$

Этот подход успешно применялся, например, в работах В.Л. Иденбома, начиная с [34], в серии работ Ю.П. Хапачева с соавторами, суммированной в [7] и других.

Трудность использования классической теории упругости состоит также и в том, что в кристалле смысл таких величин как модуль Юнга и коэффициент

Пуассона существенно усложняется. Например, приходится учитывать, что, коэффициент Пуассона ν не константа, а зависит от двух направлений – по которому производится деформация и по которому наблюдают деформацию, и что в соотношении между упругими деформациями по нормали к слою, e_{zz} , и в плоскости слоя, e_{xx} , в числителе и в знаменателе стоят различные коэффициенты Пуассона ν [9]:

$$e_{zz} = -2e_{xx} \nu_{xz} / (1 - \nu_{xy}). \quad (1.5)$$

Приведем общее выражение для коэффициента Пуассона в случае кубического кристалла, к которому приложено продольное упругое напряжение в направлении $\mathbf{l}(l_1, l_2, l_3)$, а продольная деформация измеряется по направлению $\mathbf{m}(m_1, m_2, m_3)$ [9,35]:

$$\nu_{l,m} = -[S_{12} + (S_{11} - S_{12} - S_{44}/2)(l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2 + l_3^2 m_3^2)] / [S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - S_{44}/2)(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2)], \quad (1.6)$$

где S_{kn} - модули упругой податливости кристалла. Видно, что выражение имеет достаточно сложный вид, и величина ν анизотропна даже на плоскости (001) кубического кристалла. Как показывает опыт, конструктивный подход состоит в последовательном применении тензорных величин в этой задаче. Этот подход применялся в [7] и подробно изложен, например, в развернутом приложении в работе [8].

Другой способ измерения упругих деформаций в слое состоит в прямом измерении деформации решетки по положению дифракционных пиков нескольких плоскостей слоя и выделении упругой компоненты с учетом граничных условий задачи. Аналогичная методика в применении к поликристаллическим образцам хорошо известна как $\sin^2 \psi$ -метод [36]. В случае эпитаксиального слоя на подложке возникают два новых затруднения:

аппаратурное и методическое. Из-за дискретности плоскостей монокристалла не при всяком угле наклона ψ можно найти отражение, и чтобы его найти, надо переходить к асимметричной съемке, что составляет основу аппаратурного затруднения. Методическое состоит в том, что часто слой - не чистое вещество, а твердый раствор с неизвестной концентрацией, значение которой также является искомым параметром задачи. Упругая деформация должна отсчитываться от неизвестного значения ненапряженного параметра слоя. Приходится решать систему уравнений, куда входят упругая деформация и начальное рассогласование периодов слоя и подложки.

Простейшие алгоритмы используют 3 основных приближения:

- 1- приближение, согласно которому подложка не деформирована. Приближение в большинстве практических случаев хорошо работает, поскольку за счет изгиба толстой подложки снимается лишь небольшая часть упругих напряжений тонкого слоя;
- 2- второе приближение - подложка срезана точно по одной из высокосимметричных плоскостей кристалла: (001), (111) или (110). Упрощение задачи состоит в том, что тензор упругих деформаций слоя можно считать диагональным, предполагая, что ось симметрии, перпендикулярная поверхности, сохраняется и у деформированного слоя. Приближением это условие является потому, что срезать подложку точно по атомной плоскости невозможно и все искусственные подложки вицинальны по строению своей поверхности [37];
- 3- третье приближение, которое не всегда упоминается и не всегда правильно понимается: деформация решетки слоя это сумма начального рассогласования периодов "слой - подложка" и упругой деформации решетки слоя. Такая

величина как "пластическая деформация" означает в данной задаче, что упругая деформация слоя не полностью подошла период решетки слоя к периоду подложки. Зная проекцию вектора Бюргерса на поверхность слоя, по этой величине можно оценить плотность дислокаций несоответствия в гетеропереходе, независимо от того, где эти дислокации находятся, распределены в слое, в подложке, или сосредоточены на гетерогранице. Основания этого приближения рассмотрены в работах В.Л. Инденбома и В.М. Каганера [29,30] и состоят в том, что дислокация несоответствия представляет собой экстраплоскость, введенную в решетку кристалла до некоторой линии (линия дислокации). Решетка кристалла деформирована локально вблизи ядра (линии) дислокации, а наличие экстраплоскости изменяет число плоскостей, но не межплоскостное расстояние. Точечные дефекты типа вакансий и междоузлий тоже слабо меняют период решетки, поскольку их равновесная концентрация обычно на несколько порядков ниже, чем концентрация атомов в твердом растворе замещения, когда та является измеряемой величиной. Если же возникают дефекты типа раствора замещения с концентрацией более 10^{18} см⁻³, или большая концентрация дефектов внедрения (при имплантации), то они подпадают под определение твердого раствора, и анализируются в рамках данной задачи. Относим их к начальной, а не пластической компоненте.

Простейшие алгоритмы были предложены в 70-х годах XX века почти одновременно несколькими экспериментаторами, перед которыми эта задача вставала, упомянем в качестве примера работы [38,39]. Основу этих алгоритмов составляет тот факт, что между компонентами упругой деформации слоя существует связь, обусловленная граничными условиями задачи - свободной поверхностью слоя. Наличие такой связи позволяет выделить из суммарной

деформации изотропную начальную компоненту, связанную с концентрацией твердого раствора.

В работе Ишиды и Мацуи [38] исследовали эпитаксиальные слои $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках $GaAs(001)$. Регистрировали кривые качания рефлексов (004) и (115) в двух положениях, различающихся поворотом образца вокруг нормали к поверхности на 180° . По расстоянию между пиками слоя и подложки в этих двух положениях (ω_1 и ω_2) можно определить разворот плоскостей слой-подложка:

$$\Delta\varphi = (\omega_1 - \omega_2)/2 \quad (1.7)$$

и разность брегговских углов слой-подложка:

$$\Delta\theta = (\omega_1 + \omega_2)/2. \quad (1.8)$$

Полная деформация решетки слоя относительно подложки выражается через разность брегговских углов:

$$\Delta d/d = -\Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta. \quad (1.9)$$

Поскольку слой с ориентацией (001) после деформации становится тетрагональным, то относительное изменение межплоскостного расстояния плоскости (hkl) можно записать в виде:

$$(\Delta d/d)_{hkl} = [(h^2+k^2)\Delta a_f''/a_s + l^2 \cdot \Delta a_f^\perp/a_s]/(h^2+k^2+l^2), \quad (1.10)$$

где a_s - период решетки подложки, $\Delta a_f'' = a_f'' - a_s$ - разность периодов в плоскости слоя; $\Delta a_f^\perp = a_f^\perp - a_s$ - по нормали к поверхности. Из (1.10) видно, что по двум отражениям с разным отношением $(h^2+k^2)/l^2$ однозначно определяются полные деформации в плоскости слоя и по нормали к нему. Упругие деформации составляют часть полных:

$$e_{xx} = \Delta a_f''/a_f - \Delta a_f^0/a_f \approx \Delta a_f''/a_s - \Delta a_f^0/a_s \quad (1.11)$$

$$e_{zz} = \Delta a_f^\perp/a_f - \Delta a_f^0/a_f \approx \Delta a_f^\perp/a_s - \Delta a_f^0/a_s, \quad (1.12)$$

где $\Delta a_f^0 = a_f^0 - a_s$ - несоответствие периодов слоя и подложки в ненапряженном состоянии. Из условия отсутствия внешних сил по нормали к поверхности,

$$\sigma_{zz} = 0, \quad (1.13)$$

записывается связь между компонентами деформации:

$$e_{zz} = -e_{xx} \cdot 2\nu/(1-\nu) \quad (1.14)$$

в приближении $e_{xx} = e_{yy}$ -изотропная деформация в плоскости слоя. Подставив (1.11) и (1.12) в (1.14) авторы [38] получили уравнение либо для $\Delta a_f^0/a_s$, если коэффициент Пуассона известен, либо для коэффициента Пуассона, если известна концентрация твердого раствора. Здесь следует уточнить, что с учетом (1.5) и (1.6) определяется некоторый эффективный коэффициент Пуассона, поскольку асимметричная плоскость (115) наклонена в сторону диагонального направления в плоскости, [110], а не осевого, типа [100]. Величина $2\nu_{xz}/(1-\nu_{xy})$ из (1.5) остается постоянной при смене оси x в плоскости (001), но каждый из коэффициентов Пуассона, ν_{xz} и ν_{xy} , при этом изменяется.

Было указано также, что упругий разворот плоскостей слоя и подложки можно выразить в виде:

$$\Delta\varphi = \cos\varphi \cdot \sin\varphi (\Delta a_f^\perp/a_s - \Delta a_f''/a_s), \quad (1.15)$$

где φ - угол наклона плоскости (hkl) по отношению к поверхности слоя.

В работе В.М. Генкина и В.С. Красильникова [39] та же задача была независимо решена с более удобной записью решения. Рассматриваются отражающие плоскости, наклоненные к поверхности на угол φ . По сдвигу пика слоя относительно подложки $\Delta\theta$ определяется полная деформация в направлении φ :

$$\varepsilon(\varphi) = \Delta d/d = -2\text{ctg}\theta_m \cdot \sin(\Delta\theta/2), \quad (1.16)$$

где θ_m - средний угол между углами подложки и слоя. В отличие от (1.9), выражение (1.16) является точным, а не приближенным, что важно при больших $\Delta\theta$. Эта деформация является суммой начальной и упругой деформации:

$$\varepsilon(\varphi) = \varepsilon_0 + e(\varphi) \quad (1.17)$$

Упругая деформация в направлении нормали к наклонной плоскости записывается в виде:

$$e(\varphi) = e_{xx} \cdot \cos^2 \varphi + e_{zz} \cdot \sin^2 \varphi, \quad (1.18)$$

где компоненты e_{zz} и e_{xx} связаны соотношением (1.14). Тогда

$$e(\varphi) = e_{xx} \cdot W(\varphi),$$

где $W(\varphi) = 1 - \sin^2 \varphi \cdot (1+\nu)/(1-\nu)$.

Для двух плоскостей $\varphi_1 \neq \varphi_2$ имеем систему уравнений:

$$\varepsilon(\varphi_1) = \varepsilon_0 + e_{xx} \cdot W(\varphi_1)$$

$$\varepsilon(\varphi_2) = \varepsilon_0 + e_{xx} \cdot W(\varphi_2),$$

откуда находится начальное рассогласование периодов:

$$\varepsilon_0 = [\varepsilon(\varphi_1) \cdot W(\varphi_2) - \varepsilon(\varphi_2) \cdot W(\varphi_1)] / [W(\varphi_2) - W(\varphi_1)], \quad (1.19)$$

упругая деформация в плоскости слоя:

$$e_{xx} = [\varepsilon(\varphi_1) - \varepsilon(\varphi_2)] / [W(\varphi_1) - W(\varphi_2)], \quad (1.20)$$

и пластическая деформация (релаксация) гетероперехода:

$$\varepsilon_p = \varepsilon(\varphi=0) = \varepsilon_0 + e_{xx}.$$

В случае нескольких плоскостей задача решается методом наименьших квадратов.

В дальнейшем были предложены разновидности этих методов, основанные на использовании экспериментального угла разориентации $\Delta\varphi$ (1.7) в дополнение к $\Delta\theta$, например [40,41]. Это позволяет измерять одно отражение, но только в

случае, когда нет общего разворота решеток слоя и подложки, например, для ионно-имплантированных слоев. Тогда по одному асимметричному отражению определяются необходимые параметры полной деформации по нормали и в плоскости слоя:

$$\begin{aligned}\Delta a_f^\perp/a_s &= \operatorname{tg}\varphi \cdot \Delta\varphi - \operatorname{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \\ \Delta a_f''/a_s &= -\operatorname{ctg}\varphi \cdot \Delta\varphi - \operatorname{ctg}\theta \cdot \Delta\theta.\end{aligned}\tag{1.21}$$

Описанный выше простейший подход с использованием двух отражений оказался высокоэффективным в исследовании эпитаксиальных слоев, поэтому он практически в том же виде остался и в современных пособиях, см. например, [4].

Появление реальной задачи стимулировало дальнейшие работы в этой области, направленные на преодоление сформулированных выше приближений: симметричный срез, отсутствие изгиба.

Решение задачи для вицинальных подложек, отклоненных от точных срезов, значительно усложняется, поскольку симметрия понижается и растет число неизвестных компонент тензора упругой дисторсии (деформация плюс разворот решеток). Возникает три сложных задачи: экспериментально измерить компоненты полной дисторсии решетки слоя, вычислить механически-равновесное состояние слоя и разделить полную дисторсию на упругую и начальную. Хонстра и Бартельс [11] (J. Hornstra & W. J. Bartels, Philips Res. Lab.) предложили решение задачи о механическом равновесии для сингулярных, но произвольных кристаллографических плоскостей среза подложки. Они использовали тот факт, что полная дисторсия в плоскости сопряжения равна нулю. Известно, что при наличии такого сечения можно ввести вспомогательный вектор, a_i , и записать тензор дисторсии как произведение двух векторов: $U_{ij}=a_i l_j$, где l_j – единичный вектор нормали к плоскости сопряжения (среза), подробнее

см. обсуждение в главе 3. Это снижает число неизвестных с 9-и компонент тензора U_{ij} до 3-х компонент вектора a_i . Известны и другие подходы к решению задачи о равновесном состоянии слоя на подложке. В работе [42] на основе подхода [11] решение для произвольных кристаллографических ориентаций было записано не алгоритмически, как в [11], а аналитически. Решение той же задачи минимизацией упругой энергии системы выполнено в работе [43], однако, для практического использования в случае слоев на вицинальных подложках GaAs(111) авторы работы [44] использовали решение [11], поскольку оно оказалось более удобным.

Большое количество интересных результатов в этой области было получено к началу 90-х годов в работах Ю.П. Хапачева с соавторами, см. итоговый обзор [7]. Для основных срезов кубического кристалла расчеты были доведены до практических формул, в том числе, с учетом изгиба гетеросистемы, что стимулировало экспериментальные работы по измерению компонент тензора дисторсии. Решение задачи экспериментального измерения компонент тензора полной дисторсии, было также указано в этих работах, см. [7], но экспериментально не было подтверждено. Не было в то время и примеров решения задачи для вицинального среза. Первая попытка прямого применения способа [7] для вицинального среза [45] не позволила сделать однозначные выводы о его корректности. В то же время, другими авторами [12] на основе кристаллографического описания деформированной решетки был выполнен практический анализ деформации слоев $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках $GaAs$ с отклонением среза $2,5^\circ$ от (001). Слой описывали как кристалл с пониженной симметрией. Было показано, что симметрия слоя понижается до триклинной, а в качестве предполагаемой причины были предложены некоторые механизмы

роста на ступенчатой подложке, объясняющие качественные особенности деформации с понижением симметрии. Исследования, выполненные автором в этой области, описаны в главе 3.

В дальнейшем были выполнены исследования и частично релаксированных слоев на вицинальных подложках [46,47]. Было показано, что такая релаксация за счет образования дефектов гетероперехода не "исправляет" симметрию деформированного слоя - она остается триклинной. Известны удачные примеры измерения полного тензора микродисторсии и анализа на его основе дислокационной структуры толстых слоев *GaN* [48].

В середине 90-х годов в этой области появилась новая, еще более сложная задача. Были получены эпитаксиальные структуры с самоорганизованными островками типа "квантовых точек" (КТ), перспективные с точки зрения приложений за счет квантования движения носителей тока по всем направлениям, см. обзоры [13,14,49]. Основные типы таких систем *InAs/GaAs* и *Ge/Si* имеют определенное превышение периода слоя над периодом подложки (~7% и 4% соответственно). Не слишком большое, чтобы на начальном этапе рост был слоевым, а не островковым, и не слишком малое, чтобы накопление упругой энергии при увеличении толщины слоя приводило к образованию когерентных островков по механизму роста Странского-Крастанова, а не дислокаций несоответствия, [37]. В отличие от однородного слоя, когерентные островки имеют возможность расширяться вбок во время быстрого морфологического перехода по механизму Странского-Крастанова, за счет чего и появляется выигрыш в упругой энергии системы. Система сильно неоднородна в плоскости и в сравнении с плоским слоем требует перехода при ее описании от одномерной задачи к трехмерной. Это относится к прямой задаче поиска

механического равновесия системы по заданному распределению состава и форме островков в матрице, задаче вычисления дифракционного спектра, а также к обратной задаче анализа спектра.

Интересно, что и в электронной микроскопии атомарного разрешения возникли те же проблемы, [50,51], поскольку контраст на поперечных сечениях структур с КТ преимущественно деформационный. Для выполнения анализа задается начальное распределение атомов в сечении, решается задача о механическом равновесии и о прохождении электрона сквозь сечение. После этого картина сравнивается с экспериментальной, и варьированием параметров исходной модели итерационно находится решение.

В задаче поиска механического равновесия используют либо континуальное приближение теории упругости, либо поатомное моделирование, см. подробный обзор в [14]. В обоих случаях ищут равновесное положение системы, отвечающее минимуму упругой энергии. Во втором случае это энергия упругой деформации химических ковалентных связей атомов.

Методами континуальной теории упругости удастся получить аналитические решения в некоторых частных случаях. Например, для точечного включения в бесконечную анизотропную среду было получено выражение для фурье-образа векторного поля смещения. Для конечного размера включения (островка) при одинаковых упругих модулях островка и окружающей среды вектор смещения в точке будет суперпозицией смещений от всех точечных включений, заполняющих островок, см. [14]. Несмотря на точность получаемых этим и другими путями аналитических решений, при практическом их использовании всегда возникают вопросы об адекватности в постановке задачи. Например, не учитывается смачивающий слой и неоднородность состава островка. Задача о

точечном включении в бесконечный кристалл близка к задаче о твердом растворе, которая имеет разные решения для бесконечного и ограниченного кристалла, когда замещается один атом, см. [52]. В случае бесконечного кристалла средний период решетки не меняется, и решение противоречит закону Вегарда. Другой пример неадекватного приближения - плоская внешняя граница матрицы, когда внутри ее находится островок, или стопка островков. Очевидно, что решение с релаксированной неплоской границей будет отличаться от полученного в этом приближении. На спектрах РД многослойной структуры с КТ это отличие отразится существенно, поскольку в месте выпуклости локально изменится средний период решетки.

Альтернативный подход в континуальной теории упругости - численное решение разделением непрерывной среды на конечные элементы (finite-element method) с заданием распределения начальных деформаций и упругих модулей. Современные коммерческие программы, судя по литературе, предоставляют большие возможности в решении этой задачи [14]. Следует отметить, что с ростом вычислительных возможностей персональных ЭВМ в современных исследованиях численные методы занимают все большее место, хотя, в сравнении с аналитическим решением, приходится проводить целую серию "машинных экспериментов", чтобы выяснить степень общности получаемых результатов и говорить о некоторых закономерностях.

Моделирование другого типа - "поатомное" предполагает задание некоторых начальных координат атомов и энергии валентных связей в зависимости от координат. Далее суммарная энергия минимизируется подвижкой атомов. В литературе известны различные виды потенциалов взаимодействия атомов. При моделировании структур с КТ наиболее часто используют модель "поля

валентных сил", см., например обзор различных ее вариантов в [14,53]. Метод имеет свои недостатки, большой объем вычислений, неоднозначность выбора потенциала, но и свои неоспоримые достоинства. С точки зрения моделирования спектров РД, таким достоинством является то, что в результате уточнения механически равновесного состояния находятся координаты атомов. Распределение амплитуды рассеяния рентгеновских лучей в обратном пространстве вычисляется после этого в кинематическом приближении простым суммированием ряда Фурье по N атомам:

$$A(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_j)), \quad (1.22)$$

где $\mathbf{R}_j$ - задает положение j-го атома, функция атомного рассеяния которого $f_j(h)$.

В модели поля валентных сил, в соответствии с подходом Китинга [54], вид потенциала U записывают из общих соображений. Делается предположение, что U однозначно зависит от расположения атомов в веществе, т.е. от координат всех атомов. Поскольку величина U не должна зависеть от сдвига начала координат, то в функционал U входят не сами координаты R_j , а их разности - межатомные расстояния $(R_i - R_j)$. Поскольку U не должна зависеть от поворота системы координат, то межатомные расстояния входят в форме скалярных произведений. Далее, предполагается, что система атомов находится недалеко от состояния равновесия каждой из связей, из которого смещена упругой деформацией. Величину U отсчитывают от этого состояния равновесия, вычитая из каждого скалярного произведения его равновесное значение. Поскольку смещения небольшие, U представляют в виде степенного ряда, оставляя лишь первые члены. Член с первой степенью межатомных расстояний должен отсутствовать, т.к. в состоянии равновесия $dU/dR_j=0$. Первый ненулевой член этого ряда для

структуры алмаза может быть представлен в виде [14]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_j \left[\sum_{k=1}^N \frac{3\alpha_{jk}}{8d_{jk}^2} \left[|\bar{R}_j - \bar{R}_k|^2 - d_{jk}^2 \right]^2 + \right. \\ \left. \sum_{k=1; m>k}^N \frac{3\beta_{jkm}}{8d_{jk}d_{jm}} \left[(\bar{R}_k - \bar{R}_j)(\bar{R}_m - \bar{R}_j) - d_{jk}d_{jm} \cos(\theta_{jkm}) \right] \right] \quad (1.23)$$

где d_{jk} – недеформированные длины связей между атомами j и k ; θ_{jkm} – недеформированный угол связи k - j - m . Сумма по k и m включает ближайшее окружение атома j . Для структуры алмаза и сфалерита идеальные длины связей $d=a\sqrt{3}/4$ (a - период кубической решетки), а идеальные углы $\cos\theta = -1/3$. Поэтому параметры α и β одинаковы для всех атомов. Они определяются подгонкой вычисленных из U упругих свойств данного кристалла к экспериментальным, табличным значениям [54]:

$$C_{11} = (\alpha + 3\beta)/a; C_{12} = (\alpha - \beta)/a; C_{44} = 4\alpha\beta/[a(\alpha + \beta)].$$

Последнее равенство указывает на приближение, когда третий упругий модуль не является независимой величиной, двум параметрам α и β соответствуют два независимых модуля. В случае структур кремния, германия, алмаза это приближение хорошо выполняется. В структурах типа сфалерита отклонения довольно большие, и для их описания Мартин, см. [55], предложил дополнить потенциал U параметром кулоновского дальнего действия взаимодействия. Это оправдано тем, что отличие структуры сфалерита от алмаза сводится к появлению зарядов на атомах разных сортов сфалерита. Было предложено также большое число других усовершенствований и других потенциалов, см. например [14,53].

Из проведенного рассмотрения очевидно, что обратная задача определения состава и упругой деформации в квантовых точках по РД- спектру не имеет

простого решения. Для целей количественного анализа приходится прибегать к некоторым модельным представлениям и уточнять ограниченный набор параметров модели. Основная трудность РД- анализа самосформированных когерентных островков – низкая интенсивность когерентного рассеяния на островках. Малые размеры островков приводят к очень широким дифракционным пикам. Трудность создает также неоднородность состава островка по его объему и неоднородность формы и состава островков в массиве. В РД- эксперименте участвует большое число островков, поэтому информация всегда усреднена по массиву. Наиболее информативные РД- эксперименты удается провести на синхротронных источниках. В частности, наиболее достоверные РД- данные о распределении состава усредненного по массиву островка удалось получить, используя дифракцию на двух длинах волн – до и после скачка поглощения анализируемого элемента, Ge в Ge_xSi_{1-x} - островках [56,57].

Следует отметить, что в 90-е годы, к которым относятся первые наши работы по исследованию КТ, был дискуссионным вопрос об образовании твердого раствора в КТ, поскольку температуры подложки слишком низкие для прохождения обычной объемной диффузии, а высаживается чистое вещество Ge на Si , или $InAs$ на $GaAs$. Для целей оперативного анализа актуальным являлся также вопрос о погрешности анализа островков в приближении плоского слоя. Сложным и не до конца осмысленным и сейчас остается вопрос о дифракции на периодической многослойной структуре с КТ. Например, входит ли в «усредненную решетку» островок, а значит, можно ли по сателлитным пикам получить данные об островках.

1.4. Методы расчета полного спектра многослойной структуры

1.4.1. Динамическое и кинематическое приближения в задаче рассеяния

Анализируя современную практику РД- анализа многослойных кристаллических структур [3-6], нетрудно заметить, что основным инструментом анализа становится дифрактометр высокого разрешения, а в качестве универсального вычислительного алгоритма используют рекуррентную формулу двухволновой динамической теории рассеяния, полученную на основе аналитического решения уравнения Такаги-Топена для однородного слоя. Вычислительные возможности современных персональных компьютеров позволяют быстро рассчитать спектр структуры, состоящей из нескольких сотен подслоев и сравнить его с экспериментальным.

В отличие от динамического, кинематическое приближение часто используют для теоретического исследования закономерностей вида спектров, опираясь на развитый аппарат фурье-преобразований, [18].

Динамическое приближение, в отличие от кинематического, менее приспособлено для качественного анализа спектров РД, но позволяет включать в расчет толстые слои и подложку, поэтому является более точным при расчете спектра многослойных структур. Проиллюстрируем отличие двух подходов простым примером.

Вычислим относительные амплитуды отраженной (S) и проходящей (T) волн для 2-х слойной структуры, где слой 1 экранирует слой 2. На схеме рис.1.2(б) слои 1 и 2 условно разорваны, чтобы показать падающую на слой 2 волну X и отраженную Y. Считаем, что для каждого слоя по отдельности амплитуды отраженной и проходящей волн известны, (S_1, T_1 ; S_2, T_2). Квадраты модулей $|S|^2$ и $|T|^2$ - это нормированные интенсивности. Их можно измерить как число квантов,

зарегистрированных за единицу времени на единицу площади, нормировав это число на интенсивность падающей волны.

Если коэффициент отражения слоя 1 мал ($|S_1| \ll 1$), то можно не учитывать отражение волны Y от слоя 1 - вторичное отражение. Тогда $X = T_1$; $Y = T_1 \cdot S_2$, т.к. на слой 2 падает волна, прошедшая слой 1. Волна Y , проходя слой 1, ослабляется до $(Y \cdot T_1)$ и складывается с отраженной слоем 1 волной S_1 :

$$S = S_1 + Y \cdot T_1 = S_1 + S_2 \cdot T_1^2 \quad (1.24)$$

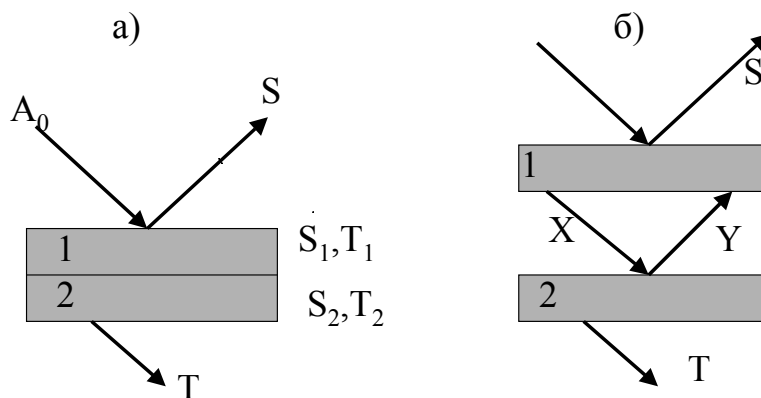


Рис. 1.2. Схема для вывода формулы динамического отражения двухслойной структуры (а); б - слои условно разорваны.

Проходящая волна:

$$T = T_1 \cdot T_2. \quad (1.25)$$

Такое приближение называется кинематическим.

Если учесть вторичное отражение волны Y , то падающая на слой 2 волна X запишется как сумма волны, прошедшей через слой 1 и вторично (многократно) отраженной ($Y \cdot S_1$):

$$X = T_1 + Y \cdot S_1.$$

Получаем систему уравнений

$$\begin{cases} X = T_1 + Y \cdot S_1 \\ Y = X \cdot S_2 \end{cases},$$

из которой находим

$$Y = \frac{T_1 S_2}{1 - S_1 S_2}; \quad X = \frac{T_1}{1 - S_1 S_2}.$$

Тогда:

$$S = \frac{S_1 + S_2(T_1^2 - S_1^2)}{1 - S_1 S_2}, \quad (1.26)$$

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - S_1 S_2}. \quad (1.27)$$

Это приближение называется динамическим. Важно отметить, что система уравнений и решения (1.26, 1.27) являются не просто вторым приближением после кинематического, а точным решением задачи с "бесконечным" числом вторичных отражений между слоями.

Таким образом, умея вычислять T и S для одного слоя, можно находить отражение от многослойной структуры в кинематическом (1.24, 1.25) или динамическом (1.26, 1.27) приближении. Видно, что динамическое отражение переходит в кинематическое при $|S_1 \cdot S_2| \ll 1$ и $|S_1| \ll |T_1|$, т.е. для слабых отражений.

При вычислении отражения вторичной волны Y от слоя 1 было использовано приближение $S_{hkl} = S_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, т.е. равенство отражательных способностей противоположных «сторон» пластины. Для нецентросимметричных кристаллов эти величины могут различаться, и тогда формулы несколько усложнятся.

Имея три формулы для вычисления суммарной амплитуды многослойной структуры (третья - сумма интенсивностей), мы можем использовать различные их комбинации в процессе рекуррентных вычислений. Казалось бы, всегда

должен применяться динамический подход как более строгий и включающий в себя кинематическое приближение. На самом деле известно, что все природные кристаллы и большинство искусственных дают интенсивность отражения, которая ближе к кинематическому приближению. Это связано с тем, что кристаллы не идеальные, а чаще идеальномозаичные. Строгое динамическое вычисление должно учитывать размеры и разориентации областей когерентного рассеяния, а также длину когерентности излучения. Возможность использования динамического подхода как универсального в расчете РД- спектров многослойных эпитаксиальных структур связана с тем, что и подложки, и многие слои – это кристаллы очень высокого качества, выше, чем любые природные кристаллы.

История развития динамической теории, ветвей Дарвина-Принса и Эвальда-Лауэ, подробно изложена в монографиях Джеймса [16] и З.Г. Пинскера [17]. Представляется интересным довести ее изложение до упомянутого выше аналитического решения, полученного в середине 80-х годов XX века.

Современные учебные пособия [3-6,17,18,59] обычно опираются на подход Эвальда-Лауэ как более фундаментальный, позволяющий описать распределение волновых полей в кристалле. В этом подходе уравнения Максвелла записывают для электромагнитных волн в среде с учетом периодического рассеивающего потенциала. В двухволновом приближении можно ограничиться двумя уравнениями для амплитуд индукции первичной и отраженной волн. В фурье-сопряженном пространстве уравнения для электрической индукции D (σ -поляризация) выглядят следующим образом [17]:

$$\frac{k_0^2 - K^2}{k_0^2} D_0 = \chi_0 D_0 + \chi_h D_h,$$

$$\frac{k_h^2 - K^2}{k_h^2} D_h = \chi_h D_0 + \chi_0 D_h,$$

где $D_{0,h}$ – амплитуды первичной и отраженной волн, $k_{0,h}$ – их волновые вектора; $\chi_{0,h}$ – фурье-компоненты поляризуемости кристалла; K – волновой вектор в вакууме. Решение этих уравнений позволяет подробно описать процесс рассеяния в идеальном кристалле, вид волновых полей и их свойства. Были предприняты попытки модифицировать теорию для деформированных кристаллов, однако, выявились принципиальные трудности, стоящие на этом пути, см. [17]. В этих условиях, Такаги [60] предложил для решения численных задач в условиях слабого градиента деформации использовать дифференциальные уравнения для описания локального изменения амплитуд индукции первичной и отраженной волн:

$$\begin{aligned} i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_0}{\partial x_0} &= \chi_0 D_0 + \chi_{-h} D_h, \\ i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_h}{\partial x_h} &= \chi_h D_0 + (\chi_0 - \alpha_h) D_h, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где α_h – параметр отклонения брегговского угла в деформированном кристалле от его значения в идеальном кристалле. Вывод этих уравнений по Топену приведен в монографии [17]. Отклонение вычисляется в кинематическом приближении, и роль деформации сводится лишь к изменению угла. Эти уравнения Такаги-Топена удобны для расчета, например, изображений дефектов кристалла на рентгеновских топограммах, однако, по сравнению с исходными уравнениями, в них была утрачена возможность полного анализа структуры волновых полей. Уравнения этого типа хорошо известны и в теории дифракции электронов [61], по форме эти уравнения оказались не чем иным, как рекуррентными соотношениями Дарвина, записанными в дифференциальной форме.

Метод Дарвина-Принса более прост в постановке двухволновой задачи, поэтому в настоящем обзоре мы проследим ход вывода уравнений в форме Дарвина-Принса и затем свяжем их с уравнениями Такаги-Топена (1.28). После этого приведем их решение для многослойной структуры.

1.4.2. Отражение от атомной плоскости

Отражение от одной атомной плоскости для рентгеновских лучей очень слабое ($|S| \sim 10^{-5}$), поэтому можно представить кристалл состоящим из одинаковых слоев, в качестве одного слоя взять одну атомную плоскость и суммировать отражения. Проследим обычное рассмотрение, начиная с кинематического приближения, [16,62,63].

Амплитуда рассеяния одним электроном на единичном расстоянии и при единичной падающей волне:

$$f_e = -\frac{e^2}{mc^2} = -r_e,$$

где r_e - классический радиус электрона. Это справедливо для σ -поляризации, т.е. когда электрический вектор E перпендикулярен плоскости дифракции (плоскости в которой лежат падающий и отраженный пучки). Знак «-» соответствует сдвигу на $1/2$ периода отраженной волны. Для π -поляризации

$$f_e = -\cos(2\theta) \cdot r_e,$$

где $|\cos(2\theta)|$ дает проекцию электрического вектора $\vec{E}_0$ падающей волны на направление $\vec{E}_H$ волны, рассеянной на угол 2θ . Мы будем во всех формулах использовать коэффициент поляризации C , который равен 1 для σ -поляризации и $\cos(2\theta)$ для π -поляризации.

Рассеяние атомом с учетом интерференции волн, отраженных отдельными

электронами описывается произведением $f(\theta) \cdot f_e$, где $f(\theta)$ - это табличная функция атомного рассеяния для данного атома в «электронных» единицах. Рассеяние одной элементарной ячейкой кристалла - это структурная амплитуда

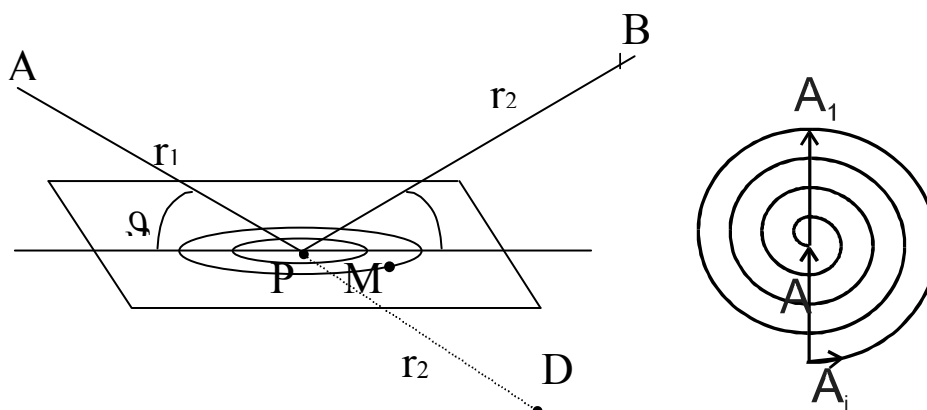


Рис. 1.3. Схема френелевской дифракции. Точка М - на краю первой зоны Френеля.

$$F_H = \sum_{j=1}^N f_j(\theta) \cdot \exp(2\pi i(HR_j)),$$

где N - число атомов в ячейке; R_j - положение j -го атома в ячейке. Если объем элементарной ячейки кристалла равен V_c , для кубического кристалла $V_c = a^3$, то на единицу объема приходится $(1/V_c)$ ячеек, поэтому отражающая способность единицы объема:

$$f_v = -\frac{C \cdot r_e \cdot F_H}{V_c}.$$

Отражающие плоскости имеют межплоскостное расстояние $d_H = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$,

поэтому для единицы площади слоя толщиной d_H имеем

$$f_s = f_v \cdot d_H = -\frac{C \cdot r_e \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{F_H}{V_c}.$$

Учтем конечность расстояний от источника до кристалла (r_1) и от кристалла до детектора (r_2), см. рис.1.3.

Это известная задача о дифракции по Френелю, где плоскость разбивается на пояса равного сдвига фазы, и схема суммирования описывается спиралью Корню. Известно, что в кинематическом приближении подход является строгим, что важно для описания экспериментов на дифрактометре, где приходится учитывать конечность расстояний источник-кристалл и кристалл-детектор. Результирующая амплитуда равна половине амплитуды первой зоны Френеля $A=A_1/2$. Модуль $|A_1|$ - это диаметр полуокружности, длина которой - сумма амплитуд от всех рассеивающих центров внутри первой зоны без учета сдвига фаз $\sum |A_i|$, поэтому:

$$|A| = \frac{A_1}{2} = \frac{1}{2} \frac{2}{\pi} \cdot \sum |A_i| = \frac{\sum |A_i|}{\pi}.$$

Фаза амплитуды A отстает на $\pi/2$ от амплитуды рассеяния центром зоны (т. Р), т.е. сдвиг фазы описывается множителем

$$e^{-i\frac{\pi}{2}} = -i.$$

Зоны Френеля в нашем случае - эллипсы, площадь первой зоны:

$$S_1 = \frac{\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} \frac{\lambda}{\sin \theta};$$

тогда

$$\sum |A_i| = f_s S_1 \frac{1}{r_2} = -C r_e \frac{\pi r_1}{2(r_1 + r_2)} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \frac{F_H}{V},$$

поэтому амплитуда отражения плоскостью d_H будет

$$A_H = +i C r_e \frac{r_1}{2(r_1 + r_2)} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \frac{F_H}{V}.$$

Видно, что она зависит от обоих расстояний r_1 и r_2 . Дальнейшие вычисления некоторые авторы ведут в приближении $r_1 \gg r_2$, [16], тогда амплитуда A_H не зависит от расстояний, но это условие, видимо, реальное для установок начала

XX века, в дифрактометре явно неприменимо, т.к. $r_1 \approx r_2$. Вместо использования этого приближения, перенормируем амплитуду естественным для дифрактометра образом – на интенсивность первичного пучка, регистрируемую детектором при $\theta = 0$. В выражении для A_H нормировка была сделана на амплитуду в точке Р, на поверхности плоскости. Пусть амплитуда сферической волны в точке А на рис. 1.3 равна A_0 , тогда в точке Р она будет равна:

$$A'_0 = A_0 / r_1 .$$

Амплитуда “первичного пучка” A''_0 , которую регистрирует детектор без кристалла при $\theta = 0$, т.е. в т. D, рис.1.3:

$$|A''_0| = |A_0| / (r_1 + r_2) = |A'_0| r_1 / (r_1 + r_2) ,$$

поскольку $AD = (r_1 + r_2)$. В этом случае расчетная относительная амплитуда в точке наблюдения q_H не содержит линейных расстояний:

$$q_H = \frac{A_H}{A'_0} = \frac{A_H}{|A''_0|} \frac{r_1 + r_2}{r_1} = +i \frac{Cr_e \lambda^2}{2 \sin^2 \theta} \frac{F_H}{V} \quad (1.29)$$

Вместо структурных амплитуд F_H в динамических расчетах обычно используют Фурье-компоненты поляризуемости [17]:

$$\chi_H = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F_H , \quad (1.30)$$

тогда получаем хорошо известное выражение для отражения одной бесконечной плоскостью:

$$q_H = \frac{-i\pi\chi_H c}{2 \sin^2 \theta_H} \quad (1.31)$$

1.4.3. Отражение от кристаллической пластины

Найдем амплитуду отражения от кристаллической пластины, содержащей N

плоскостей с межплоскостным расстоянием d_H . Рассмотрим сначала поверхность, параллельную плоскости H - симметричное отражение. В кинематическом приближении результирующая амплитуда равна сумме амплитуд отражения всеми плоскостями. Сдвиг фазы волны (плоской) при прохождении между соседними плоскостями, см. рис.1. 4:

$$\xi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta \quad (1.32)$$

Если θ_0 - угол, соответствующий брегговскому максимуму, где все плоскости

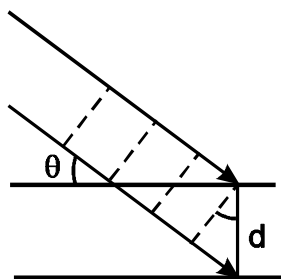


Рис. 1.4. Разность хода волн, падающих на соседние плоскости $d \sin \theta$.

рассеивают в фазе ($\xi_0 = 2\pi n$), то при отклонении $\Delta \theta$ в окрестности θ_0 можно записать для переменного угла θ :

$$\xi(\theta) = \frac{2\pi d}{\lambda} (\sin \theta - \sin \theta_0) \approx \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta \theta \cos \theta_0 . \quad (1.33)$$

Суммироваться амплитуды соседних плоскостей будут со сдвигом 2ξ т.к. отраженная волна на пути вверх набирает еще 1ξ - сдвиг (см. рис.1.4).

Если нет поглощения, то суммарная амплитуда отраженной волны выражается геометрической прогрессией:

$$\frac{A}{A_0} = -iq(1 + e^{-i2\xi} + \dots + e^{-(N-1)i2\xi}) = -iq \frac{1 - e^{-iN2\xi}}{1 - e^{-i2\xi}} \quad (1.34)$$

Коэффициент отражения:

$$R = \frac{I}{I_0} = |q|^2 \frac{\sin^2 N\xi}{\sin^2 \xi},$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка при $\theta = 0$ без кристалла.

Если отражающая плоскость $\bar{H}$ отклонена от поверхности на угол φ , то

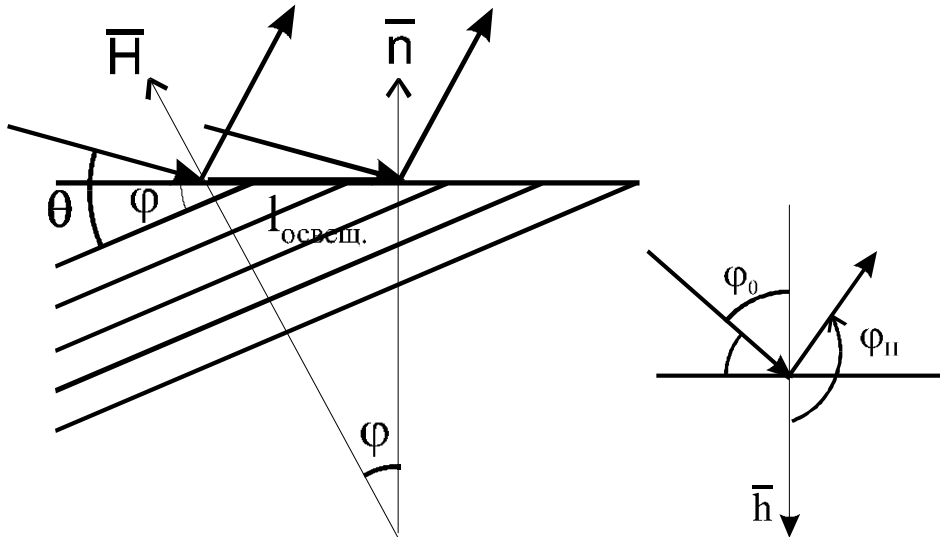


Рис.1. 5. Учет изменения поперечного сечения пучка при асимметричном отражении и геометрия отсчета φ_0 и φ_H .

поперечное сечение падающего и отраженного пучков различны, см. рис. 1.5.

Для падающего: $l_{\text{освещ.}} \cdot \sin(\theta \pm \varphi)$, где $l_{\text{освещ.}}$ - длина освещенной поверхности; знак «-» для скользящего падения, геометрия $(\theta - \varphi)$, и «+» для скользящего отражения, геометрия $(\theta + \varphi)$. Тогда отраженную интенсивность (число квантов в единицу времени на единицу площади) надо умножить на фактор асимметрии:

$$|b| = \frac{\gamma_0}{|\gamma_H|}, \quad (1.35)$$

где γ_0, γ_H , - косинусы углов падения и отражения, отсчитанные от внешней и внутренней нормали к поверхности соответственно(рис.1.5),

$$\gamma_0 = \cos \varphi_0 = \sin(\theta \mp \varphi)$$

$$\gamma_H = \cos \varphi_H = -\sin(\theta \pm \varphi).$$

Амплитуда умножается на $\sqrt{|b|}$.

Поглощение в кристалле учитывается в «коэффициенте прохождения» плоскости $(1-q_0)$, где q_0 - рассеяние в направлении $\theta=0$.

Для пары плоскостей n и $n+1$ имеем систему уравнений:

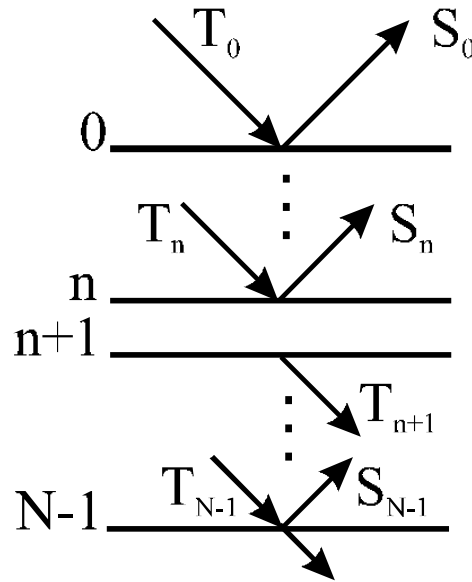


Рис.1.6. К выводу уравнений для N отражающих плоскостей.

$$\begin{cases} S_n = -iq_H T_n + (1 - iq_0) e^{-i\xi} S_{n+1} \\ T_{n+1} = (1 - iq_0) e^{-i\xi} T_n \end{cases} \quad (1.36)$$

Первое уравнение - сумма отраженной волны (коэффициент отражения q_H) и прошедшей снизу сквозь n -ю плоскость с фазовым сдвигом ξ . Второе - сумма прошедшего T_n и рассеянного плоскостью $(n+1)$ в том же направлении, т.е. с амплитудой q_0 . T_n получает фазовый сдвиг ξ . Граничные условия: амплитуда падающей волны $S_N=0$, т.к. плоскости N нет.

Коэффициент прохождения:

$$T_N = \left[(1 - iq_0) e^{-i\xi} \right]^N T_0.$$

При малых q_0 можно записать $1 - iq_0 \approx e^{-iq_0}$, тогда

$$\frac{T_N}{T_0} = e^{-i(\xi+q_0)N}$$

на одиночном расстоянии d ниже нижнего слоя. Эта величина - “смещение” амплитуды проходящего пучка. По аналогии с оптикой, где смещение на пути x можно представить в виде $e^{-inx \cdot \frac{2\pi}{\lambda}}$, можно и здесь записать:

$$\frac{T_N}{T_0} = e^{-i\eta z} \quad (1.37)$$

где Z - нормированная толщина слоя:

$$Z = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{\chi_H \chi_{\bar{H}}}}{\gamma_0 \gamma_H} d \cdot N. \quad (1.38)$$

Роль коэффициента преломления играет η - нормированное отклонение угла:

$$\eta = \frac{2b\Delta\theta \sin 2\theta_0 - \chi_0(1-b)}{2c|b|^{\frac{1}{2}}(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.39)$$

где $b = \frac{\gamma_0}{\gamma_h}$. Равенство $(\xi + q_0)N = \eta \cdot z$ легко проверить прямой подстановкой.

Мнимая часть χ_0 отвечает фотоэлектрическому поглощению. Переменные Z и η обычно используются в динамических расчетах.

Коэффициент отражения найдем циклической подстановкой S_n в уравнение для S_{n-1}

$$S_0 = -iq_H T_0 + e^{-i(\xi+q_0)} S_1$$

$$S_1 = -iq_H e^{-i(\xi+q_0)} T_0 + e^{-i(\xi+q_0)} S_2$$

$$S_2 = \dots\dots$$

.....

$$S_{N-1} = -iq_H e^{-i(\xi+q_0)(N-1)} T_0.$$

Отсюда

$$S_0 = -iq_H T_0 (1 + e^{-2i(\xi+q_0)} + \dots + e^{-2i(\xi+q_0)(N-1)}).$$

Коэффициент отражения (кинематический) вычисляется как сумма геометрической прогрессии:

$$X = \frac{S_0}{T_0} = -iq_H \frac{1 - e^{-2i(q_0+\xi)N}}{1 - e^{-2i(q_0+\xi)}} \quad (1.40)$$

на поверхности верхнего слоя. Фаза отсчитана относительно T_0 на поверхности.

В динамических переменных η , z :

$$X = ie^{-i\eta z} \left(\frac{\sin \eta z}{\eta} \right) \quad (1.41)$$

или

$$X = \frac{1 - e^{-i2\eta z}}{2\eta}. \quad (1.42)$$

1.4.4. Динамическое отражение

По сравнению с системой (1.36) появляется вторично отраженная волна от обратной стороны плоскости (-Н), коэффициент отражения $\bar{q}$:

$$\begin{aligned} T_{n+1} &= (1 - iq_0) e^{-i\xi} T_n - i\bar{q} e^{-2i\xi} S_{n+1} \\ S_n &= -iq_H T_n + (1 - iq_0) e^{-i\xi} S_{n+1} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Решение системы для слоя с конечным числом плоскостей (N) может быть получено в аналитическом виде [64], если записать систему (1.43) в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} T_n \\ S_n \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} T_{n-1} \\ S_{n-1} \end{pmatrix},$$

где матрица A связывает коэффициенты отражения и прохождения двух последовательных слоев, n и n+1. Решение для N слоев находится возведением

матрицы A в степень N :

$$\begin{pmatrix} T_0 \\ S_0 \end{pmatrix} = A^N \begin{pmatrix} T \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Эта задача решается с помощью чебышевских полиномов, см. [64]. Если ниже этих N слоев лежит подложка, или сложная структура, то в последнем уравнении вместо 0 должен войти коэффициент отражения нижележащей структуры. Мы запишем более компактные решения, которые обычно используются на практике и исторически были получены как решение дифференциального уравнения Такаги-Топена, см. [4,5]. Для этого осуществим переход в системе (1.43) к непрерывному кристаллу для окрестности брегговского максимума, т.е. в двухволновом приближении.

Перейдем от дискретной системы плоскостей к уравнениям динамического рассеяния в непрерывной среде типа уравнений Такаги-Топена (1.28), используя логику [17,65]. Если в системе типа (1.43) изменение S и T считать квазинепрерывным, то разницы $(S_{n+1}-S_n)$ и $(T_{n+1}-T_n)$, отнесенные к межплоскостному расстоянию " a " дадут производные по направлению дифракционного вектора $(\bar{H})$:

$$\frac{S_{n+1}-S_n}{a} = -i \frac{\pi}{\lambda \sin \vartheta} (cF_H T_{n+1} + F_0 e^{-i\xi} S_n) - \frac{1}{a} (1 - e^{-i\xi}) S_n \quad (1.44)$$

$$\frac{T_{n+1}-T_n}{a} = -i \frac{\pi}{\lambda \sin \vartheta} (cF_0 T_{n+1} + F_{\bar{H}} e^{-i\xi} S_n) + \frac{1}{a} (1 - e^{-i\xi}) T_{n+1}.$$

При переходе $a \rightarrow 0$, считая S и T непрерывными и непрерывно дифференцируемыми функциями, получаем дифференциальные уравнения:

$$\begin{cases} \frac{-i\lambda}{\pi} \gamma_H \frac{dS(z)}{dz} = c\chi_H T(z) + \chi_0 S(z) - \alpha_H S(z) \\ \frac{-i\lambda}{\pi} \gamma_0 \frac{dT(z)}{dz} = \chi_0 T(z) + c\chi_{\bar{H}} S(z) - \alpha_0 T(z) \end{cases}, \quad (1.45)$$

где $\alpha_0 = -2\gamma_0(\sin\theta - \sin\theta_B)$ и $\alpha_H = 2\gamma_H(\sin\theta - \sin\theta_B)$. Для симметричного случая $\gamma_0 = \gamma_H = \sin\theta_B$. При малых отклонениях от берегового угла $\alpha \approx 2\Delta\theta \cdot \sin 2\theta_B$.

Уравнения Такаги-Топена (1.28) сводятся к виду (1.45) в случае латерально-однородной среды с заменой производных по направлениям первичной и отраженной волн на производные по глубине [17, 5]:

$$\partial/\partial s_0 = -\gamma_0 d/dz; \partial/\partial s_H = -\gamma_H d/dz.$$

Если ввести $X = S/T$ - непрерывную функцию внутри кристалла, то из (1.45) можно составить одно уравнение:

$$\frac{dX}{dz} = -i \frac{\pi}{\lambda \gamma_H} \left\{ c \Psi_H X^2 + [(1+b)\Psi_0 + \alpha]X + cb\Psi_H \right\}$$

или в часто используемых обозначениях [6, 44, 5, 4]:

$$dX/dz = iG(AX^2 + 2BX + E), \quad (1.46)$$

где $A = -c \Psi_H / b$; $b = \gamma_0/\gamma_H$, $B = \frac{1}{2} \left[\Psi_0 \left(\frac{b-1}{b} \right) - \alpha_H \right]$, $E = c \Psi_H$, $G = -\pi/\lambda \gamma_H$.

Для однородного слоя уравнение (1.46) аналитически интегрируется следующим образом:

$$\int_{Z_0}^z dz = \int_{X_0}^X \frac{-i}{G(AX^2 + 2BX + E)} dX, \quad (1.47)$$

где амплитудное отношение $X(z, \theta)$ равно X_0 на глубине Z_0 от поверхности этого слоя, там, где расположена верхняя поверхность предыдущего слоя. После интегрирования получается рекуррентное выражение:

$$X(z, \theta) = \frac{X_0 S + i(E + X_0 B) \tan[GS(z - Z_0)]}{S - i(B + X_0 A) \tan[GS(z - Z_0)]}, \quad (1.48)$$

где $S = (B^2 - AE)^{1/2}$, а $\tan$ - тангенс комплексного числа.

Другая математически эквивалентная форма этого решения [58, 65]:

$$X = \eta + \sqrt{\eta^2 - 1} \frac{(1+S)}{(1-S)}, \quad (1.49)$$

где

$$S = \frac{X_0 - \eta - \sqrt{\eta^2 - 1}}{X_0 - \eta + \sqrt{\eta^2 - 1}} \exp(i2z\sqrt{\eta^2 - 1}) \quad (1.50)$$

Это же решение записывают в форме:

$$X = \eta + \sqrt{\eta^2 - 1} \frac{(S_1 + S_2)}{(S_1 - S_2)}, \quad (1.51)$$

где

$$\begin{aligned} S_1^{(n)} &= (X_0 - \eta + \sqrt{\eta^2 - 1}) \exp(-iz\sqrt{\eta^2 - 1}) \\ S_2^{(n)} &= (X_0 - \eta - \sqrt{\eta^2 - 1}) \exp(iz\sqrt{\eta^2 - 1}). \end{aligned} \quad (1.52)$$

Отражение от поверхности бесконечно толстого кристалла (подложки):

$$X_\infty = \eta - \text{sign}(\text{Re}(\eta))\sqrt{\eta^2 - 1}, \quad (1.53)$$

где функция $\text{sign}(x)$ - означает знак (x).

В случае прозрачного кристалла коэффициент отражения имеет вид кривой со "столиком" на уровне 100% отражения (столик Дарвина), рис.1.7.

Ширина дарвиновского столика:

$$\Delta_D = 2\sqrt{\frac{|\gamma_H|}{\gamma_0}} \frac{|\chi_H|}{\sin(2\mathcal{G}_B)}. \quad (1.54)$$

При этом глубина, на которой первичный пучок ослабляется в e -раз (за счет отражения) называется глубиной экстинкции l_{ext} :

$$l_{\text{ext}} = \frac{\lambda\sqrt{\gamma_0|\gamma_H|}}{c\sqrt{|\chi_H\chi_{\bar{H}}|}}. \quad (1.55)$$

Нужно отметить, что опубликованные в литературе формулы не следует использовать без тщательной проверки. При записи сложных выражений

неизбежны опечатки, а в ряде работ были допущены ошибки, которые исправлялись лишь спустя несколько лет, см. например, [66]. Одна из ошибок была связана с неправильными граничными условиями при решении (1.49) для бесконечного кристалла. Отношение X в глубине кристалла нельзя положить равным нулю, т.к. X - это отношение амплитуд отраженной и проходящей волны, а амплитуды связаны и затухают вместе.

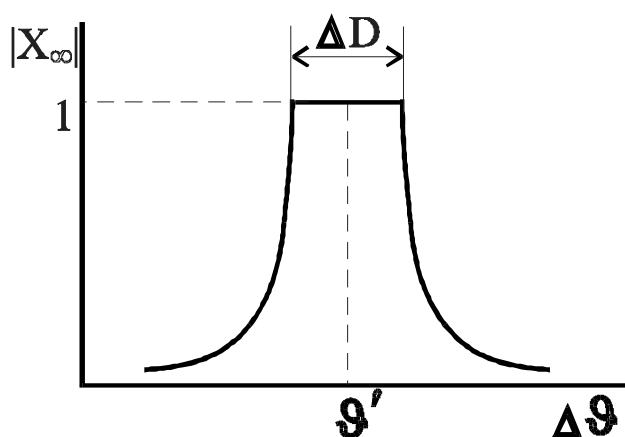


Рис. 1.7. Кривая отражения от идеального кристалла без учета поглощения.

1.4.5. Схема расчета коэффициента отражения от многослойной гетероструктуры на подложке

Приведенные выше рекуррентные формулы позволяют вычислить коэффициент отражения любой многослойной структуры. Если состав слоя неоднороден по глубине, то для расчетов слой искусственно разбивают на большое число однородных подслоев. На границе подслоев деформация кристалла меняется скачком, нормальная к границе компонента терпит разрыв. Уравнения Такаги-Топена применяются в данном случае только внутри одного однородного слоя, а связь учитывается в граничных условиях. На первом шаге

вычисляется коэффициент отражения подложки (1.53) во всех точках спектра, $X_0(\theta)$. На втором шаге эти значения подставляются в выражение (1.49; 1.50), и вычисляется коэффициент отражения подложки вместе со слоем (N-1), и т.д. до верхнего слоя, поверхности структуры.

Единая шкала углов обычно привязывается к брегговскому пику подложки, $\Delta\theta = \theta - \theta_B$. Следует уточнить, что вычисляется кривая дифракционного отражения, распределение интенсивности вдоль линии динамической дифракции. Угол θ здесь - угол падения волны на поверхность структуры, поэтому, в дифрактометре это угол ω при съемке в режиме "кривой качания", т.е. с широкой щелью перед детектором. С целью повышения наглядности спектра, эта шкала часто привязывается к шкале брегговских углов поворота детектора (2θ) сдвигом начала координат и соответствующим изменением масштаба.

Вычисление для каждого слоя гетеросистемы ведется относительно своего брегговского пика. Привязка $\Delta\theta$ к общей шкале проводится смещением на разность брегговских углов слоя и подложки и с учетом сдвига брегговского пика слоя за счет деформации и разворота своей отражающей плоскости относительно подложки. Этот сдвиг задается параметром α_H , для подсчета которого в литературе предложено большое число различных выражений [4-6]. Существуют две трудности в записи корректного выражения для α_H : учет деформации решетки и случай больших углов отклонения. В простейшем виде он записывается в форме:

$$\alpha_H = -2\Delta\theta \sin 2\theta_B, \quad (1.56)$$

что справедливо лишь при очень малых значениях $\Delta\theta$. Следующее приближение:

$$\alpha_H = -2\sin[(\theta - \theta_B)/2] \sin 2\theta_B, \quad (1.57)$$

и т.д. [5].

Сдвиг угла падения θ_B за счет деформации и разворота отражающей плоскости для решетки с известным векторным полем смещения узлов решетки $\bar{W}(r)$ задается производной от скалярного произведения по направлению рассеянной волны [17,67,7]:

$$\Delta\theta \propto \frac{\partial(H\bar{W})}{\partial K_H}, \quad (1.58)$$

где H - вектор дифракции, K_H - единичный вектор в направлении рассеянной волны. Производная от поля смещений задает тензор дисторсии решетки U_{ij} . При этом, тензор деформации (ε_{ij}) - это симметричная часть U_{ij} , тензор вращений ω_{ij} - антисимметричная часть. Смещение узла обратной решетки $\Delta h_i = -U_{ij} h_j$. Рассматривая эту же задачу более подробно, можно записать отдельные достаточно очевидные равенства для сдвига брегговского угла за счет деформации и разворота решетки. Смещение брегговского угла за счет изменения межплоскостного расстояния вдоль H :

$$\Delta\theta = -tg\theta \cdot \varepsilon_{ij} h_i h_j, \quad (1.59)$$

где $\bar{h} = \frac{\bar{H}}{|H|}$ - единичный вектор.

Из-за разворота решетки необходим доворот отражающей плоскости:

$$\delta\varphi = -U_{ij} h_i m_j, \quad (1.60)$$

где m - единичный вектор в плоскости дифракции $m \perp \bar{h}$. Общий сдвиг угла падения $\Delta\theta = \Delta\theta_0 \pm \delta\varphi$ для двух геометрий съемки - $(\theta - \varphi)$ и $(\theta + \varphi)$.

Компоненты тензора дисторсии должны быть известны заранее для расчета $\Delta\theta$ для деформированного слоя.

Когда рассчитан амплитудный коэффициент отражения многослойной структуры, X , то коэффициент отражения интенсивности можно записать в

виде:

$$R = b \left| \frac{\chi_H}{\chi_H} \right| |X|^2, \quad (1.61)$$

где b учитывает асимметрию схемы.

Экспериментально зарегистрированная кривая дифракционного отражения образца (КДО) представляет собой сумму КДО двух поляризаций. Нужен учет КДО монохроматора, распределения интенсивности источника по углам в горизонтальной и вертикальной плоскостях и распределения по длинам волн. Эти факторы учитываются в вычисленном спектре сверткой с соответствующими распределениями, [15, 17]. Если пики спектра достаточно широкие по сравнению со столиком Дарвина кристалла-монокроматора, то учет поляризации и свертка с КДО монохроматора слабо изменяют вид спектра.

1.5. Специфика рентгеновской дифрактометрии как метода анализа

Применяя любой метод анализа, мы должны четко представлять его плюсы и минусы.

Метод РД обладает уникальными метрологическими свойствами. Длина волны характеристического излучения рентгеновской трубки стабильна, не зависит от экземпляра аппарата, условий съемки, напряжения и тока рентгеновской трубки, температуры, атмосферного давления и т.д. В опытах Национального бюро стандартов США длина волны обычно используемого излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ была измерена сравнением с оптическим эталоном длины, поэтому она известна с большим запасом по точности [68], см обсуждение в работе [69]. Кроме этого, в образцах обычно присутствует внутренний эталон – подложка, период решетки которой хорошо известен. По этой причине все параметры, измеряемые методом РД по положению пиков, определяются с высокой точностью. Примером этому

может служить наш опыт, когда концентрация твердого раствора Ge_xSi_{1-x} , измеренная РД-методом коллегами в Японии, составляла $x(Ge)=31\%$, и в наших измерениях на этом образце составляла 31% , что не удивительно, поскольку измеряется угловой сдвиг пика слоя относительно подложки. При этом способе статистическая погрешность анализа ниже 1% по концентрации раствора. Толщина однородных слоев также измеряется с высокой точностью, когда видна их интерференционная картина с полным набором осцилляций.

С другой стороны, известны и другие результаты. Если параметры квантовой ямы $In_xGa_{1-x}As$ измеряются РД-методом и не менее точным методом фотолюминесценции, то различия могут на порядок превышать статистическую погрешность. Это подтверждает, что совмещение данных, полученных разными методами, остается важным методологическим вопросом.

Хорошо известны и общие недостатки РД- метода:

1. В сравнении с микроскопическими методами, регистрируется картина не в прямом, а в обратном пространстве. Требуется решение обратной задачи - восстановление рассеивающей плотности по дифракционной картине, в которой фазы утрачены. При этом уточнение большого числа неизвестных параметров становится некорректной задачей.
2. Разрешение в прямом пространстве ограничено угловыми размерами спектра когерентного рассеяния. Чувствительность за счет сдвига фазы к тонким слоям, расположенным между толстыми, не говорит о высоком разрешении, поскольку на сдвиг фазы влияет не толщина тонкого слоя, а произведение толщины на рассогласование периодов решеток.
3. Концентрация твердого раствора точно измеряется только в случае бинарных твердых растворов, поскольку она определяется по одному параметру

- изменению периода решетки.

4. Метод в своей стандартной реализации не чувствителен к примесям с концентрацией ниже 10^{18} атомов на см^3 .

5. Применительно к каждому конкретному типу образцов можно предложить методики анализа, обеспечивающие максимальную точность и чувствительность. Однако зачастую это требует большой и необратимой технической перестройки прибора. Возникает противоречие с основным требованием универсальности прибора, поэтому приходится искать некоторое компромиссное решение.

Постановка задачи

Проведенный обзор показывает, какие основные задачи должны были быть решены в ходе выполнения работы по созданию эффективной системы рентгенодифракционного анализа, ориентированной на широкий круг гетероструктур с разной степенью кристаллического совершенства:

1. На базе дифрактометра ДРОН нужно было создать схему, пригодную для исследования разнообразных объектов.
2. Решить ряд методических вопросов практического выполнения анализа структур по положению дифракционных пиков и на основе полного спектра, кривой дифракционного отражения. Разработать алгоритмы и расчетные программы анализа.
3. Выполнить анализ большого набора систем образцов с целью получения новой информации об этих системах. Накопить опыт анализа, в том числе, комплексного анализа с использованием набора разнообразных методов.

Этим вопросам и посвящены последующие главы диссертации. Мы не затрагивали в обзоре материаловедческие задачи и в дальнейшем они будут затронуты в небольшой степени, лишь при обсуждении примеров, хотя на практике именно эти разнообразные задачи составляют основное содержание конкретных исследований. Об этом, в частности, свидетельствуют названия грантов РФФИ, руководителем которых выступал автор, и в рамках которых выполнено большинство из описанных разработок: №96-02-16993 "Исследование структуры и транспортных свойств сверхтонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ "; №00-02-16141 "Исследование процессов диффузии и сегрегации при формировании упругонапряженных квантоворазмерных слоев" и №04-02-17046 "Эпитаксиальные слои и островки $InGaAs$ и $InGaAsN$, выращенные из газовой фазы при пониженной температуре".

Глава 2.

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДИФРАКТОМЕТРА И МЕТОДИКИ УСКОРЕННОГО СКАНИРОВАНИЯ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА

Создание эффективно работающей системы исследований представляет собой комплексную задачу, куда входят: разработка аппаратуры, приборный аспект, разработка методик выполнения эксперимента, методик обработки эксперимента и методик обобщения экспериментальных данных, полученных для серии образцов разнообразными методами. Важны при этом все компоненты системы, аналогично тому, как электронная схема работает, когда работают все ее детали. В настоящей главе описаны технические особенности используемой рентгенооптической схемы дифрактометра, способ юстировки образца и основные способы сканирования, разделы 2.1-2.3. Описан сокращенный способ сканирования обратного пространства, оказавшийся полезным при поиске положения пиков асимметричного отражения, раздел 2.4. Приведены особенности выполнения эксперимента при регистрации пиков самоорганизованных островков типа квантовых точек, раздел 2.5.

В качестве иллюстрации к требованию создания универсальной по своему характеру схемы дифрактометра, в п. 2.7 рассмотрены основные типы исследуемых структур на примере ряда статей, опубликованных с участием автора.

2.1. Рентгенооптическая схема дифрактометра

Был использован «дифрактометр рентгеновский общего назначения» ДРОН-4 [27] с некоторыми доработками. На рис. 2.1 представлена рентгенооптическая

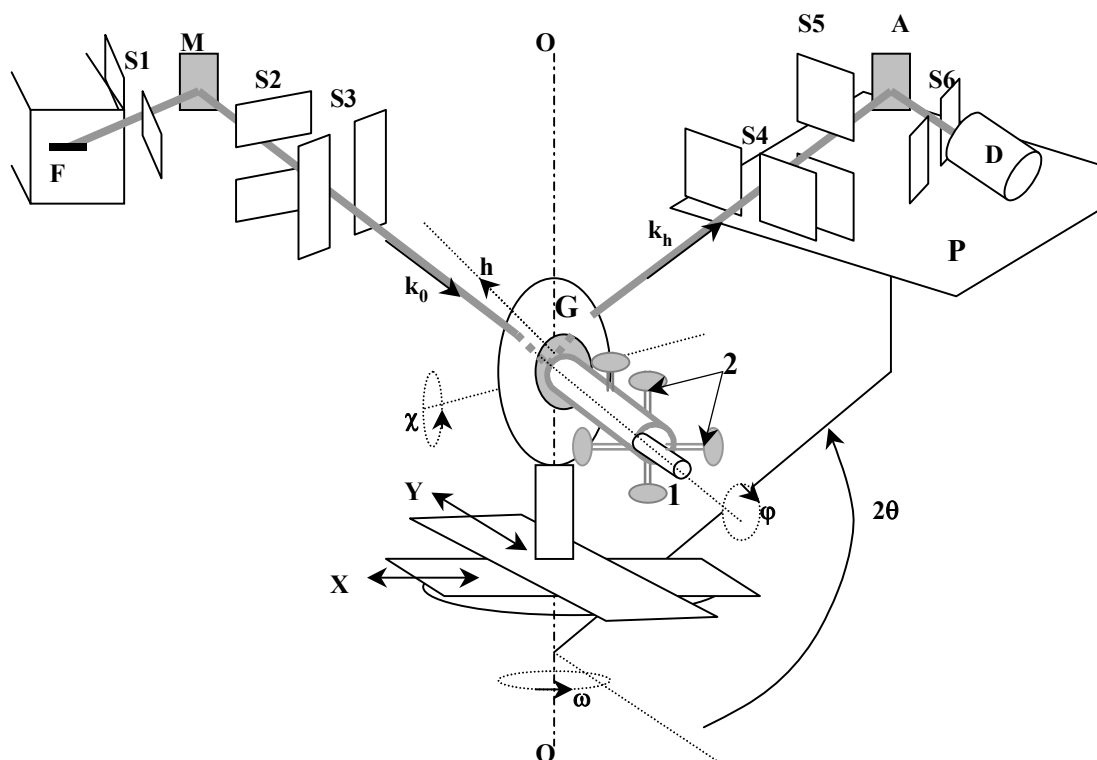


Рис. 2.1. Рентгенооптическая схема дифрактометра.

F – фокусное пятно рентгеновской трубки; S1 – S6 - щели; M – монохроматор на первичном пучке; OO – главная ось гониометра; ω – угол поворота образца вокруг главной оси; 2θ – угол поворота детектора вокруг главной оси; $\mathbf{k}_0$ – волновой вектор падающего на образец излучения; $\mathbf{k}_h$ – волновой вектор дифрагированного излучения; $\mathbf{h}$ – нормаль к отражающей (дифракционной) плоскости; $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_h$ и $\mathbf{h}$ лежат в экваториальной плоскости дифрактометра (плоскость дифракции); G – гониометрическая приставка с держателем образца; 1 – хвостовик держателя образца внутри цилиндров гониометрического устройства; 2 – винты ручной юстировки держателя образца относительно оси ϕ ; χ – угол наклона платформы с держателем образца (на рис. $\chi = 90^\circ$); ϕ – угол вращения платформы вокруг своей нормали; X, Y – двухкоординатная подвижка платформы в экваториальной плоскости дифрактометра; A – анализатор на пути дифрагированного пучка; D – детектор рентгеновского излучения на общей поворотной платформе (P) с анализатором и щелями.

схема дифрактометра. Рентгеновское излучение с фокального пятна

рентгеновской трубки (F) попадает на монохроматор (M), затем на исследуемый образец, закрепленный на гониометрической приставке (G). Дифрагированный луч идет на анализатор (A) и после этого в детектор (D). Пучок ограничен щелями S1 ÷ S6. Главная ось гониометра (ОО) расположена вертикально. С ней совмещены главная ось поворота образца, угол ω , и ось поворота детектора, точнее, платформы детектора с анализатором и щелями, угол 2θ . Шаговый двигатель позволяет вращать образец (шаг $0,0005^\circ$), либо детектор (шаг $\Delta 2\theta = 0,001^\circ$), либо оба угла при механической связи, «в сцеплении», $\Delta\omega = \Delta\theta$. Абсолютное значение углов может отсчитываться по оптической шкале гониометра.

В комплекте гониометра имеются приставки ГП-13 и ГП-14. Обе позволяют быстро вращать образец вокруг оси φ , 1 оборот в секунду. В ГП-13 угол χ фиксирован, $\chi = 90^\circ$, в ГП-14 - регулируется ручным винтом. Эти приставки предназначены для исследования поликристаллических образцов, запрессованных в кювету из плавленого кварца.

Для исследования пленочных структур на подложках различной толщины, диаметра и с различным отклонением среза от кристаллографической плоскости автором разработаны дополнительные детали, схематично представленные на рис. 2.1.

Двухкоординатный стол с ручными подвижками X (± 20 мм) и Y (± 20 мм) позволяет выдвигать поверхность образца на ось ОО (центрировка, Y) и выполнять сканирование по точкам поверхности вдоль одной линии, X, без перезакрепления образца. Вместо кюветы устанавливается дополнительное гониометрическое устройство, состоящее из трех цилиндров и съемного держателя образцов. Внешний цилиндр жестко закреплен на фланце, который

имеет размер кварцевой кюветы. Это позволяет закреплять устройство на обеих приставках. Внутренние цилиндры поворачиваются ($\pm 5^\circ$) и фиксируются относительно двух взаимно-перпендикулярных осей внутри внешнего цилиндра с помощью двух пар ручных винтов, см. рис. 2.1. Внутрь внутреннего цилиндра вставляется ось держателя образца и фиксируется винтом, проходящим в отверстие во внешних цилиндрах. На конце оси закреплен диск, на который крепится образец с помощью латунных лапок. Схема крепления без использования липкой ленты или клеящих веществ во многих случаях оказывается единственно возможной, например, для сверхпроводящих слоев, на которых затем проводятся измерения поверхностного сопротивления. Предельные размеры образца: диаметр до 100 мм, толщина до 20 мм. В приставке сохранено быстрое вращение по φ и добавлен ручной юстировочный плавный поворот по φ .

Наличие дополнительного гониометрического устройства позволяет с помощью телескопической приставки из комплекта гониометра выводить на ось φ нормаль к зеркальной поверхности образца с точностью, ограниченной шириной нити креста нитей телескопа ($0,01^\circ$). Для правильно съюстированного образца крест нитей остается неподвижным при вращении по φ . Этот прием делает возможным определять направление и величину отклонения среза от кристаллографической плоскости (Δ) при сколь угодно большой величине отклонения. Например, отклонение среза от плоскости (110). В кубическом кристалле одна из плоскостей типа (110) отклонена от произвольного среза не более чем на 45° , поэтому отражение (440) большинства кристаллов не затенено ($\theta > 45^\circ$) и будет найдено при юстировке образца поворотом по φ и ω , способ описан ниже.

Базовые схемы, использованные в данной работе, это схемы низкого и высокого разрешения, реализованные на двух различных дифрактометрах одного типа. В одном приборе совместить их не удастся, т.к. для высокого разрешения необходим монохроматор на первичном пучке, а его установка требует выполнения длительной операции переюстировки всей схемы.

Прибор №1 в сравнении со схемой рис. 2.1 не содержит монохроматора (М) и щели S1. Прибор используется для исследования мозаичных монокристаллических образцов с шириной кривой качания более $0,2^\circ$, а также текстурированных и поликристаллических образцов. В качестве анализатора (А) здесь использован пиролитический графит, который имеет высокий коэффициент интегрального отражения и широкую собственную кривую качания (около $0,2^\circ$). Такой анализатор дает высокую интенсивность отражения и существенно понижает фон в области углов $2\theta < 30^\circ$.

Прибор №2 имеет монохроматор $Ge(004)$ и может работать либо по 2-х кристальной схеме со щелью перед детектором без кристалла-анализатора, либо по 3-х кристальной схеме с анализатором $Ge(400)$ в геометрии скользящего отражения с коэффициентом асимметрии $b = 1/20$. В дифрактометре ДРОН анализатор смонтирован на съемном кронштейне, и его установка не требует переюстировки системы. Прибор №2 используется для анализа мозаичных монокристаллических образцов и совершенных кристаллов.

В обоих приборах использованы рентгеновские трубки БСВ29-Cu с точечной проекцией фокуса.

Специальная работа была проведена по применению многослойного параболического рентгеновского зеркала на месте кристалла-монокроматора в дифрактометре ДРОН-4 [A15,A104]. Эксперимент подтвердил, что изготовленное

в ИФМ РАН параболическое зеркало собирает расходящийся от фокуса трубки рентгеновский пучок (около $0,7^\circ$) в пучок с расходимостью менее $0,06^\circ$ при значительном подавлении тормозного излучения трубки и высоком коэффициенте отражения. Однако схема имеет свою область эффективности. По углу разориентации отражающих плоскостей образца эта область находится примерно в интервале от $0,1^\circ$ до 1° . При разориентациях больших, чем угол сбора параболы (например, поликристалл) можно использовать расходящиеся пучки, и выигрыш в интенсивности в значительной степени пропадает. Если же разориентация становится сравнимой с расходимостью пучка после параболы и менее (например, идеальный монокристалл), то необходима более совершенная схема с включением кристаллов-монохроматоров. Кроме того, одновременно с уменьшением угловой расходимости происходит увеличение ширины пучка, что снижает эффективность использования узких щелей перед детектором.

Юстировка образца перед измерением рентгенодифракционного отражения имеет цель вывести нормаль к отражающей плоскости (**h**) в экваториальную плоскость дифрактометра. В данной схеме эта операция выполняется методом поворота по φ . На первом этапе с быстрым вращением по φ при непрерывном вращении по углу ω производится поиск, «захват», отражения с широкой щелью перед детектором. Этот прием описан в работах [70,24]. В двух крайних точках по ω ($\omega = \theta \pm \Delta$) нормаль **h** лежит в экваториальной плоскости, а в некоторой окрестности крайних точек внутри этого интервала нормаль пересекает сферу Эвальда в двух точках при каждом значении ω , и при вращении по φ регистрируется двойное отражение. Выполнение этой операции существенно ускоряется при использовании дополнительной звуковой приставки в схеме регистрации. Звуковая регистрация импульсов помогала выводить на максимум

отражения еще на первых отечественных моделях дифрактометров УРС-50И, где «шумело» механическое пересчетное устройство. В дифрактометрах ДРОН-1; 1,5; 2 амплитуда и длительность импульсов тока при регистрации одного кванта были достаточны для создания слышимого щелчка в динамике. В последующих сериях приходится использовать дополнительную схему расширения импульса в дополнительно вводимом в схему звуковом канале.

На втором этапе юстировки отражение выводится «на максимум» по φ

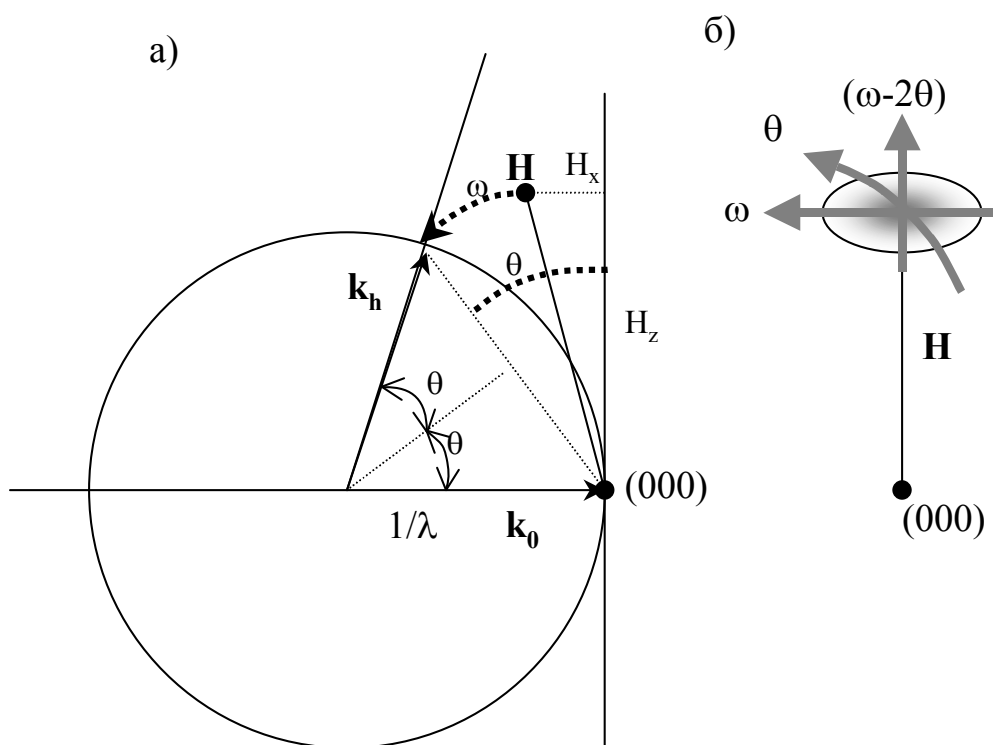


Рис. 2.2. Переход от углов дифрактометра (θ, ω) к координатам обратного пространства, H_x, H_z , (а). Схема направлений сканирования узла обратной решетки тремя основными способами (б).

тонкой подстройкой в одном из двух крайних положений по углу ω , в геометрии «со скользящим падением», $\omega = \theta - \Delta$, либо «со скользящим отражением», $\omega = \theta + \Delta$.

Центрировка образца, выведение рабочей поверхности образца на ось О-О, выполняется подвижкой по оси Y гониометрической приставки, рис.2.1.

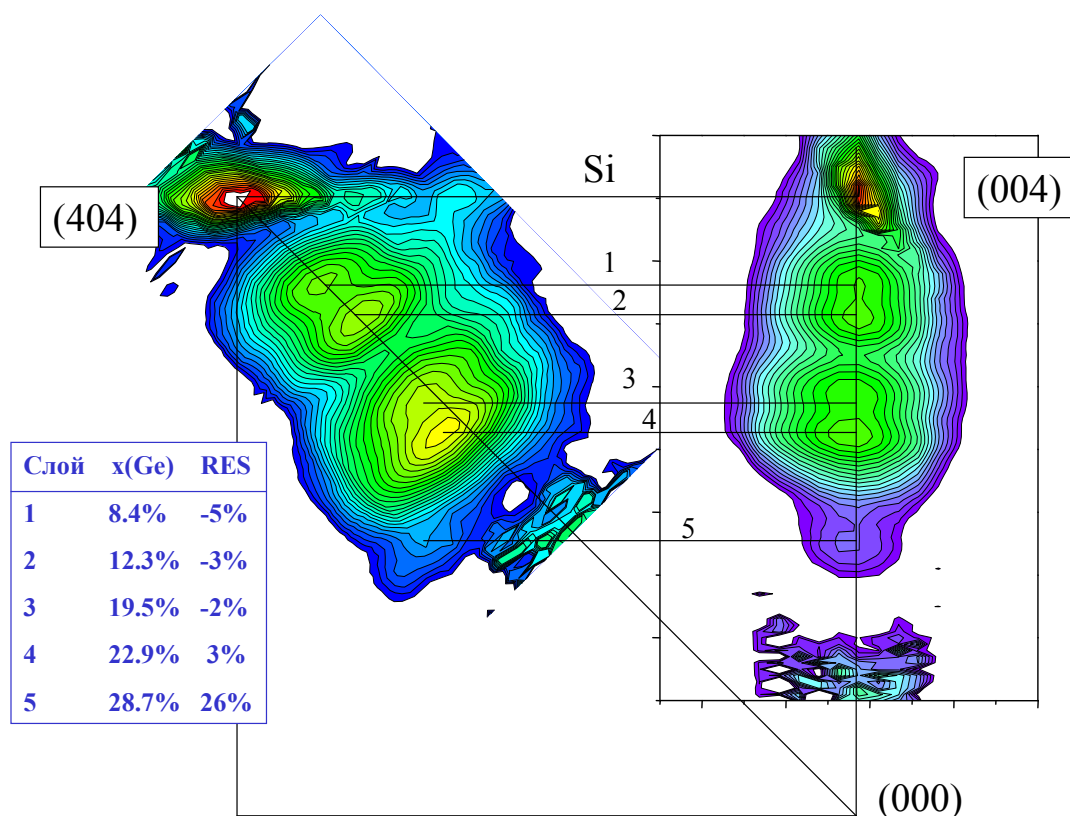


Рис.2.3. Двумерные сечения обратного пространства структуры с релаксированными буферами GeSi на Si(001) в окрестности точек обратного пространства (004)Si и (404)Si. Каждое сечение состоит из 20 одномерных спектров ω -2 θ - сканирования.

Расстояния на схеме между сечениями и до точки (000) существенно уменьшены по сравнению с расстояниями внутри сечений для наглядного представления результатов.

Операция может выполняться двумя способами: либо с помощью микроскопа из комплекта ГУРа, что позволяет проводить абсолютные измерения брегговских углов, либо подгоняя угол отражения подложки к расчетному подвижкой образца по Y, что сокращает процедуру центрировки и в большинстве случаев вполне достаточно, поскольку отсчет угла слоя ведется относительно подложки.

2.2. Основные способы сканирования обратного пространства

Регистрацию разнообразных спектров дифракции в дифрактометре с точечным детектором полезно представлять как сканирование обратного

пространства по определенному пути. На рис. 2.2 показано пересечение узлом обратной решетки сферы Эвальда, (а), и направления сканирования (б).

При ω - сканировании с неподвижной узкой щелью детектора узел пересекается (сканируется) вдоль нормали к вектору **H**. Этот же способ сканирования, но с широкой щелью перед детектором, дает «кривую качания», которая часто используется для интегральной оценки структурного совершенства кристалла.

Поворот детектора при неподвижном кристалле, θ - сканирование, соответствует проходу вдоль линии пересечения узла сферой Эвальда. Одновременное вращение $\omega = \theta$, обозначаемое как $(\omega-2\theta)$ –сканирование, или $\theta/2\theta$ - сканирование, отвечает проходу вдоль направления вектора **H**.

Набор из нескольких проходов позволяет восстановить двумерное сечение обратной решетки. Переход от углов дифрактометра к координатам обратного пространства выполняется достаточно просто. Из рис. 2.2а видно, что интенсивность, зарегистрированная при значениях углов (ω, θ) соответствует (при $\omega=0$) точке обратного пространства (H_x, H_z) :

$$\begin{aligned} H_x &= 2\sin\theta \cdot \sin(\theta - \omega)/\lambda \\ H_z &= 2\sin\theta \cdot \cos(\theta - \omega)/\lambda, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где λ - длина волны излучения.

Рис. 2.3 демонстрирует пример двумерных сечений для структуры, состоящей из пяти толстых буферных слоев *GeSi* на подложке *Si(001)*. Идентификация пиков отдельных слоев позволяет определить их параметры. Методика анализа описана в главе 3.

Использование кристалла-анализатора позволяет существенно повысить разрешение по углу 2θ в сравнении со щелью, когда ширина пика по углу ω

больше, чем по θ . В дифрактометре ДРОН угловая ширина щели S4 в 1° соответствует размеру щели ~ 3 мм, поэтому минимальная щель 0,05 мм

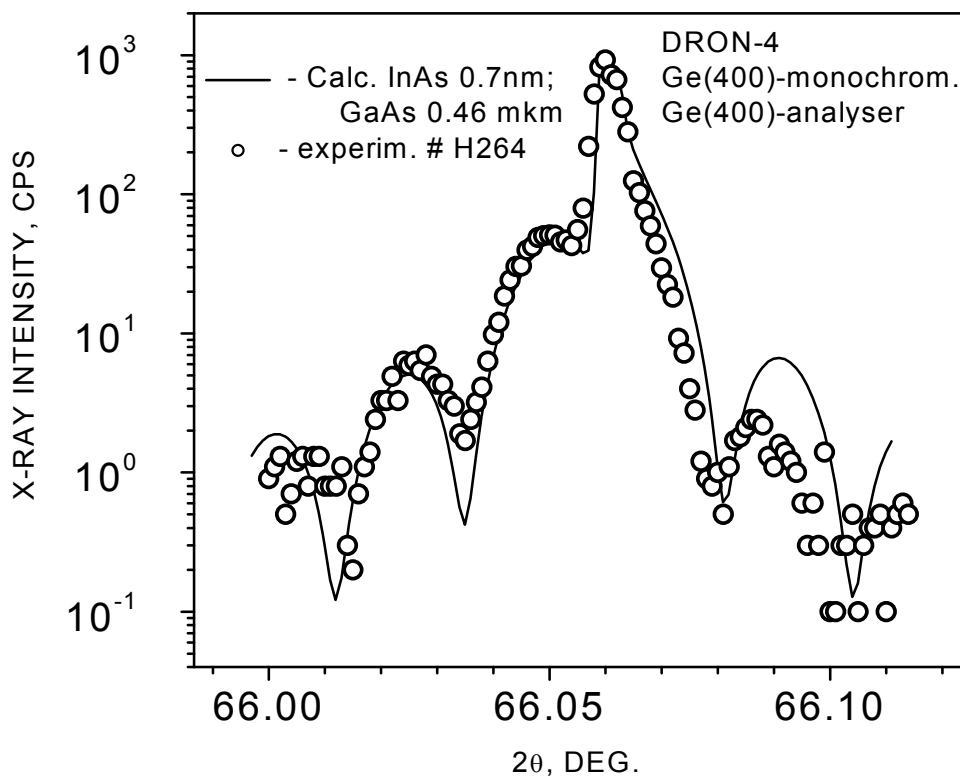


Рис. 2.4. Пример съемки с анализатором Ge(004). Экспериментальный спектр образца H264 (точки), структура О.И.Хрыкина ИФМ РАН, и вычисленный спектр для структуры GaAs 0,46 мкм /InAs 0,7 нм на подложке GaAs(001).

соответствует 1 угл. мин., что существенно превышает ширину кривой качания идеального кристалла. Поэтому, 3-х кристальная схема используется, когда необходимо разрешение по углу θ лучше, чем 1 угл. мин. Такой пример приведен на рис. 2.4, где наблюдается интерференция толстого верхнего слоя GaAs и подложки, разделенных тонким слоем InAs. Видно, что схема очень чувствительна к тонкой прослойке толщиной менее 1 нм.

В ряде случаев возникает необходимость в записи спектра при сканировании

по углу φ . Например, характер микродвойникования слоев YBCO, ось «с» которых направлена по φ , удобно исследовать по триплетному расщеплению боковых отражений типа (225) по углу φ [А60]. В данной конструкции

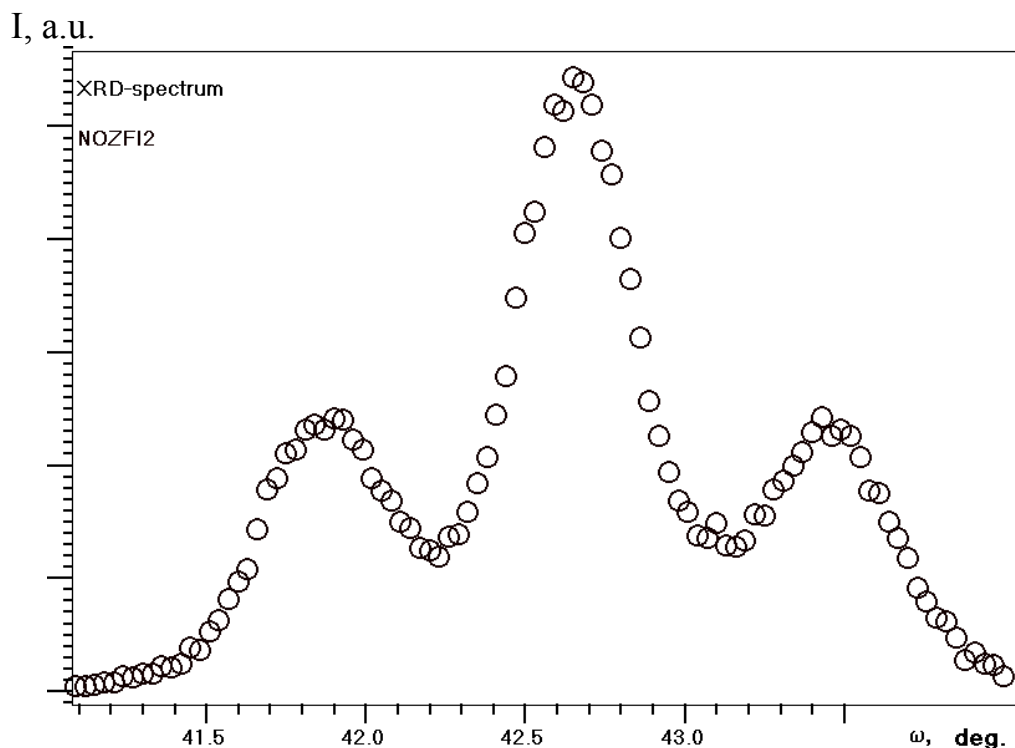


Рис. 2.5. Расщепление триплета (225) пленки YBCO. Снято вращением по ω с наклоном по χ , шаг $0,03^\circ$, время набора интенсивности в точке 3 с.

сканирование по φ не предусмотрено, но в небольшом интервале углов его удастся заменить сканированием по ω , наклонив по углу χ держатель образца на $59,8^\circ$ (это угол между плоскостями (001) и (225)) так, чтобы нормаль к (225) вышла в экваториальную плоскость дифрактометра. Пересчет угла ω в φ производится с учетом изменения радиуса поворота при χ -наклоне: $\Delta\varphi = \Delta\omega/\sin\chi$. На рис 2.5 показан пример такого спектра. Анализ спектров этого типа обсуждается в главе 6.

Важным вопросом при использовании шагового двигателя является стабильность величины шага. В дифрактометре ДРОН-4 шаг по углу ω $0,0005^\circ$,

по углу 2θ - $0,001^\circ$ [27]. Контроль величины пройденного интервала по оптической шкале в нашем приборе показал, что при движении в одну сторону

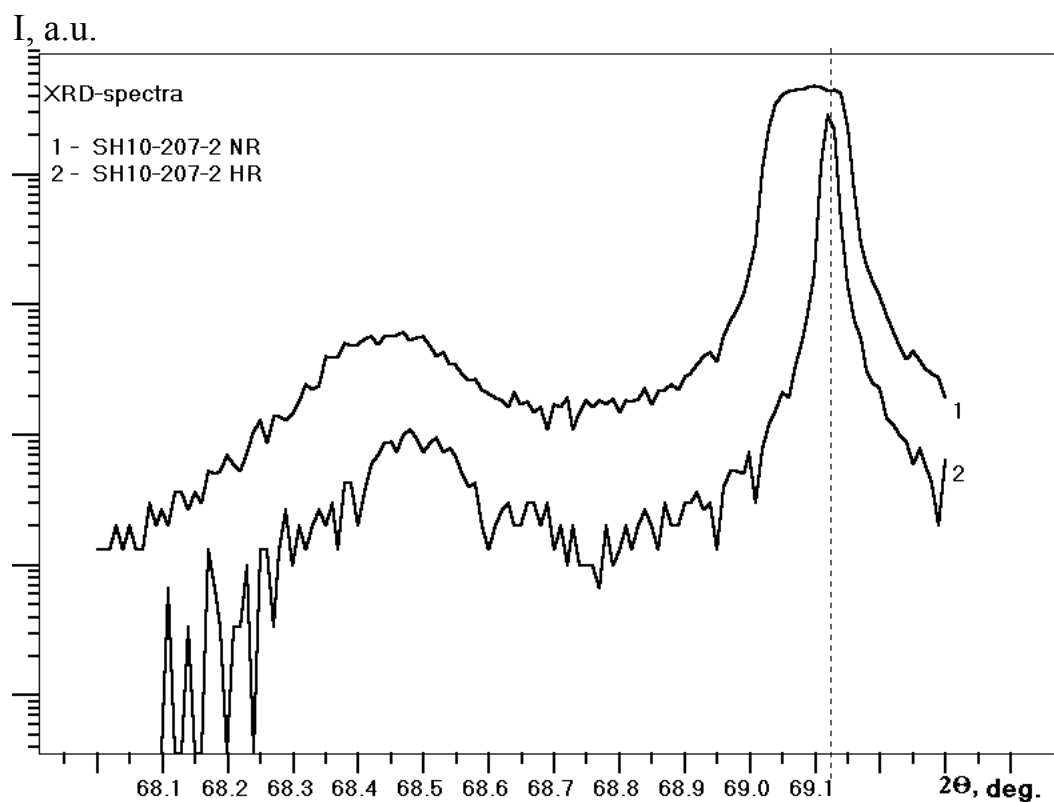


Рис. 2.6. Эффект от узкой щели S4. Гетеросистема $\text{SiGe}/\text{Si}(001)$. Структура выращена В.Г. Шенгуровым в НИФТИ.

Спектр 1 снят со щелью 4 мм, спектр 2 с горизонтальной щелью 0,5 мм.

Спектры сняты с шаговым ω - 2θ - сканированием через $0,01^\circ$, время накопления в точке - 3 с.

на любое заданное число шагов интервал выдерживается с точностью не хуже $0,01^\circ$. Для более точного анализа использован индикатор часового типа с ценой деления 1 мкм и длинный рычаг, жестко закрепленный на оси ω или 2θ . Такой анализ показал, что неравномерность хода может достигать величины 1 шага, но погрешности не накапливаются с увеличением числа шагов. Это свидетельствует о том, что погрешность возникает за счет люфтов механической системы, а не сбоя двигателя, и дает основание вести отсчет углов перемещения по числу шагов двигателя.

2.3. Выбор отдельных режимов съемки

Рассмотрим подробнее влияние щелей. Щель S1 служит для снижения уровня фона, что особенно важно при регистрации слабого сигнала. В конструкции ДРОН-4 она не предусмотрена, однако, существует конструктивный зазор под подвижной платформой крепления монохроматора на корпусе трубки («ласточкин хвост»), куда легко закрепляется пластина со щелевым отверстием S1.

Щель S3 вырезает линию α_1 из дублета $\text{CuK}\alpha_1\text{-CuK}\alpha_2$, без чего в большинстве случаев невозможен режим высокого углового разрешения.

Узкая щель S5 (0,5 мм) примерно на порядок уменьшает интенсивность, но повышает разрешение, т.к. снижает вертикальную расходимость регистрируемого излучения. Этот режим приходится использовать также и при исследовании сильно изогнутых образцов. В конструкции гониометра щель S5 регулируется плавно винтом, поэтому точно воспроизвести ширину щели трудно. Более эффективным оказалось использование фиксированной щели-вкладыша с горизонтальной прорезью 0,5 мм в позиции S4. На рис 2.6 показан эффект влияния этой щели на разрешение спектра. Видно, что пик подложки $\text{Si}(004)$, $2\theta=69,13^\circ$, с широкой щелью регистрируется как очень широкий. Причина состоит в изгибе сильно напряженной системы, где на подложку Si высажен толстый слой $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Использование тонкой щели существенно повысило разрешение. Особенно важно это в случае, когда нужно разрешение близко расположенных пиков. На рис. 2.7 показано как при использовании узкой щели разрешаются пик подложки $\text{GaAs}(004)$ и спутник "-1" сверхрешетки. По своему положению этот спутник соответствовал бы слою $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с малым содержанием индия - $x = 0,1\%$.

В случае исследования тонких кристаллических слоев из-за малой длины когерентности решетки (L) расширяется узел обратной решетки ($1/L$). Собственная ширина брегговского пика, $\Delta(2\theta) = \lambda/(L \cdot \cos\theta)$, может быть очень большой. Например, при $L = 5$ нм, $\lambda = 0,15$ нм, $2\theta = 40^\circ$ получаем $\Delta(2\theta) = 1,8^\circ$. Пиковый коэффициент отражения такого слоя очень низкий, поэтому зарегистрировать его с использованием лабораторного источника рентгеновских лучей сложно, особенно в схеме высокого разрешения. Действительно, если падающий пучок сформирован (вырезан) монохроматором с угловой расходимостью 20 угл. секунд, то в каждой точке спектра кривая отражения

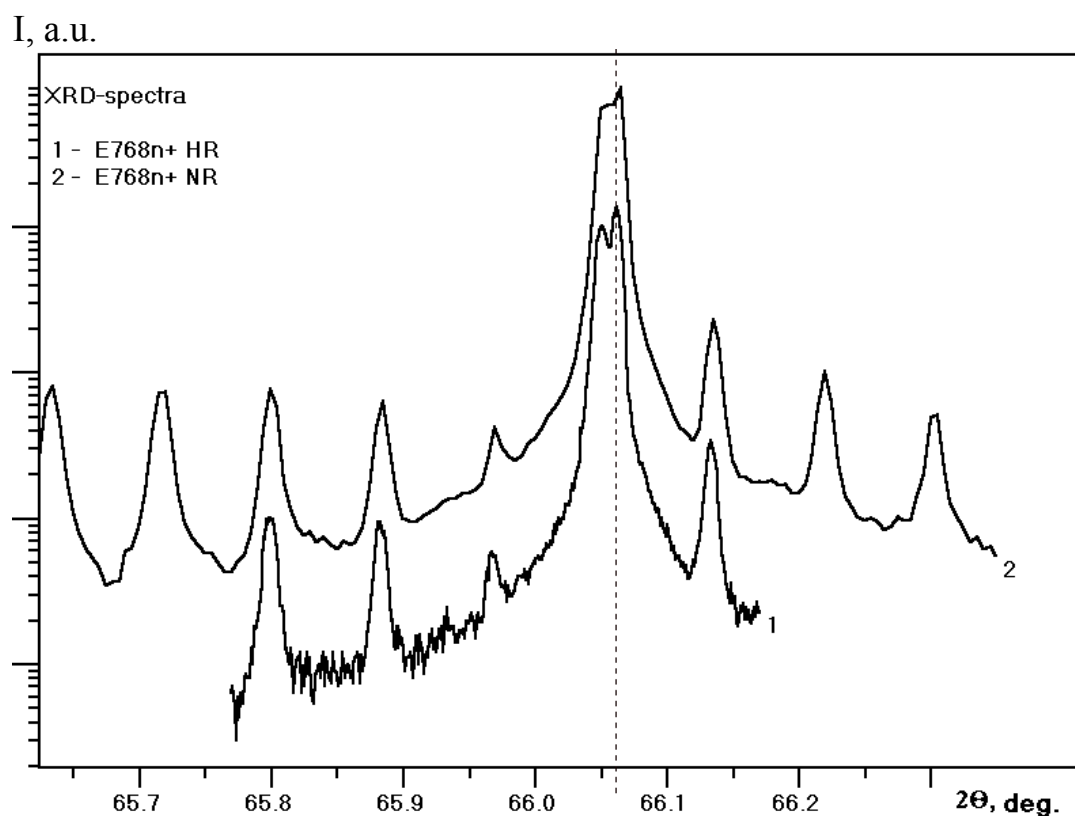


Рис. 2.7. Эффект влияния узкой щели S4 на разрешение пиков. Образец - многослойная периодическая структура $10[\text{InGaAs}, x(\text{In})=9\%, h = 13 \text{ нм} / \text{GaAs } 113 \text{ нм}]$. Выращен В.М.Данильцевым в ИФМ РАН. Спектры ω - 2θ - сканирования.

($1,8^\circ$) интегрируется по $1/300$ своей ширины, поэтому регистрируемая интенсивность будет низкой. С другой стороны, такое разрешение и не нужно в

данном случае. Оно должно быть меньше собственной ширины пика, но соизмеримо с ней, чтобы предотвратить потерю интенсивности. В приведенном примере достаточно использовать щель 1 мм ($0,3^\circ$) без разделения дублета α_1 - α_2 , т.е. без кристалла – монохроматора. Для слоя 5 нм такая грубая схема будет, тем не менее, схемой высокого разрешения, поскольку позволяет записать собственную кривую дифракционного отражения. Эта схема была использована нами для анализа тонких слоев YBCO [A74].

В случае самоорганизованных островков ситуация осложняется тем, что интенсивность здесь еще ниже (слой не сплошной, высажено лишь несколько монослоев материала *Ge* на *Si* или *InAs* на *GaAs*), а также тем, что на расстоянии, соизмеримым с шириной пика в спектре расположен пик подложки, превышающий пик слоя до 10^6 раз. В этих условиях кристалл-монокроматор необходим, чтобы снизить спектральную ширину излучения и связанные с ней «хвосты» пика подложки. Регистрацию спектра приходится вести с большим временем накопления в точке, но, с другой стороны, шаг может быть большим (например, $0,1^\circ$) из-за большой собственной ширины дифракционного пика островка.

2.4. Сокращенный способ рентгеновского дифракционного сканирования обратного пространства частично релаксированных слоев и островков

Построение двумерных сечений обратного пространства в окрестности нескольких брегговских отражений в настоящее время превратилось в мощное средство анализа упруго деформированных и частично релаксированных эпитаксиальных гетеросистем [4,5]. На рис. 2.8 показана схема такого сечения для слоя $In_xGa_{1-x}As$ на подложке *GaAs*(100). В увеличенном масштабе показаны

окрестности пиков (004) и (404). Экспериментально такая карта строится как сумма одномерных проходов. Она позволяет определить периоды решетки слоя в плоскости (a_τ) и по нормали к поверхности (a_n). Если бы периоды решетки слоя и подложки в плоскости сопряжения были равны, это значило бы, что решетки когерентно сопряжены без дефектов на гетерогранице. При этом величина относительной остаточной упругой деформации $RES = 1$. Пик (404) слоя лежал бы на вертикальной линии под пиком (404) подложки. В другом крайнем случае полной релаксации упругих деформаций ($RES = 0$) решетка слоя – кубическая, и

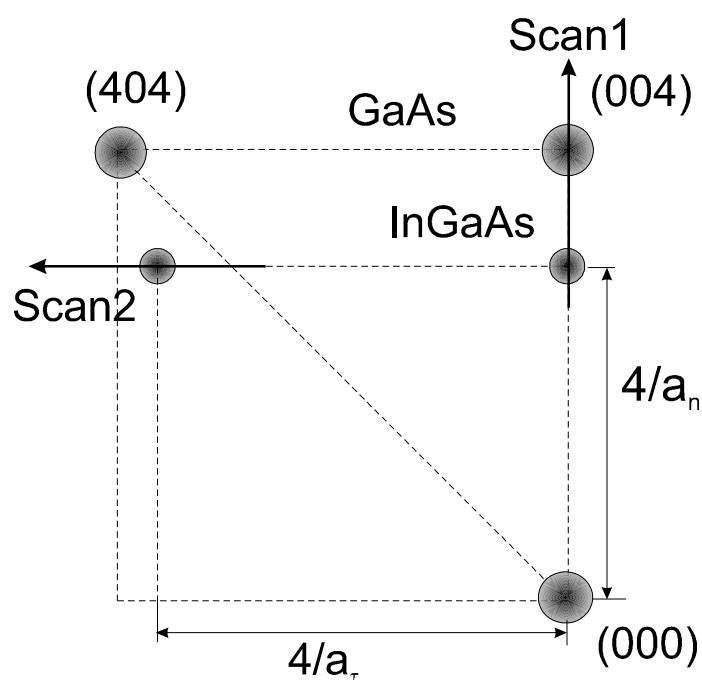


Рис. 2.8. Схема обратного пространства *InGaAs/GaAs* (001) в окрестности двух пиков и два направления сканирования, Scan1 и Scan2.

пик (404) слоя лежал бы, как и для подложки, на линии, наклоненной на 45° . В промежуточном случае, как на рис. 2.8, значения a_τ и a_n позволяют выделить вклад упругой деформации и определить концентрацию твердого раствора, что подробно обсуждается в следующей главе.

При построении двумерного сечения объем эксперимента повышается в 10-100 раз по сравнению с одномерным проходом, поскольку для построения

одного сечения требуется несколько десятков проходов. В связи с этим, чаще используют поиск и уточнение пиков слоя и подложки одномерными проходами сначала с широкими, затем с узкими щелями, либо с широкой щелью, но с поворотом $\varphi + 180^\circ$ [4]. Однако в случае большого рассогласования периодов слоя и подложки, либо градиентных по составу слоев этот способ не эффективен. Например, на рис. 2.3 пик асимметричного отражения слоя №5 не разрешается от пика слоя №4, хотя для симметричного отражения он четко виден. Нами используется сокращенный способ сканирования [A39], который позволяет определить координаты пиков симметричного и асимметричного отражений слоя $In_xGa_{1-x}As/GaAs(100)$ или $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$.

Мы рассматриваем случай, когда в дифракционном спектре присутствует отдельный пик слоя, или островка. При неоднородном распределении концентрации твердого раствора и деформации пик отвечает усредненным параметрам, и само наличие пика подтверждает возможность усреднения. Сокращенный способ локализации пиков слоя достаточно очевиден из рассмотрения рис. 2.8. Первый одномерный проход – $(\omega-2\theta)$ - сканирование симметричного отражения слоя и подложки, Scan1 на рис. 2.8. Из него вычисляется a_n для слоя. Теперь второй проход можно сделать одномерным, с $a_n = \text{const}$, Scan2 на рис. 2.8. Пик подложки обычно используется для юстировки, поэтому его положение считаем известным. Трудность состоит в том, что проход по линии $a_n = \text{const}$ в общем случае возможен лишь на дифрактометре с независимым изменением двух установочных углов: поворот образца (ω) и поворот детектора (2θ). На дифрактометре общего назначения типа ДРОН такая возможность отсутствует. Рассмотрим подробнее требования к проходу $a_n = \text{const}$ и разберем частные случаи.

Координаты в сечении обратного пространства по нормали к поверхности и в плоскости связаны с углами ω и 2θ соотношениями (2.1). В окрестности пиков подложки используем локальные координаты, q_n и q_τ , с отсчетом от пика подложки. Их связь со сдвигом углов хорошо известна, [5], и получается дифференцированием (2.1):

$$\begin{aligned} q_n &= 2[\Delta\theta \cos(2\theta - \omega) - \Delta\omega \sin\theta \sin(\theta - \omega)]/\lambda \\ q_\tau &= 2[\Delta\theta \sin(2\theta - \omega) - \Delta\omega \sin\theta \cos(\theta - \omega)]/\lambda, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $\Delta\theta$ и $\Delta\omega$ - локальные изменения углов.

Из (2.2) следует, что в окрестности симметричного отражения ($\omega = \theta$) проход вдоль q_n возможен при $\Delta\omega = \Delta\theta$, что является $(\omega - 2\theta)$ - сканированием, а проход вдоль q_τ реализуется при $\Delta\theta = 0$, т.е. при ω - сканировании. Видно также, что в случае асимметричного отражения проход вдоль линии $a_n = \text{const}$ ($q_n = 0$) происходит при выполнении двух условий: $\Delta\omega = 0$ и $\cos(2\theta - \omega) = 0$, т.е. $(2\theta - \omega) = \pi/2$. Если плоскость отражения отклонена от поверхности на угол φ , то при экваториальной геометрии съемки и скользящем падении луча на образец $\varphi = \theta - \omega$. Тогда условие примет вид $(\theta + \varphi) = \pi/2$. Это специфическое решение оказывается, тем не менее, достаточно ценным с практической точки зрения, поскольку наклонные плоскости типа (101) имеют угол $\varphi = \pi/4$ с (001), а брегговский угол (404) $In_xGa_{1-x}As$ на $CuK_{\alpha 1}$ - излучении изменяется от $\theta = 46^\circ$ ($\cos(2\theta - \omega) = -0.02$) для $x = 1$ до $\theta = 50.4^\circ$ ($\cos(2\theta - \omega) = 0.1$) для $x = 0$. Несколько хуже выполняются условия для системы $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$, но и здесь близость к особому случаю приводит к слабой зависимости q_n от $\Delta\theta$ при $\Delta\omega = 0$. Это позволяет выполнять Scan2 с помощью θ - сканирования на дифрактометре с одним двигателем.

Практически процедура РД- эксперимента организуется в 2 этапа. На первом, с помощью (ω - 2θ)- сканирования через пик (004) подложки, регистрируется пик слоя и определяется a_n . Далее для заданного a_n вычисляются углы θ и ω отражения (404) слоя в крайних точках $RES = 0$ и $RES = 1$. (Этому соответствуют разные значения x . Вычисления этого типа обсуждены в следующей главе.) На этом шаге по изменению вычисленного ω можно решить, достаточно ли одного прохода с фиксированным ω , или нет. На втором этапе проводится θ -сканирование через пик (404) слоя. Определяются его координаты, и по двум отражениям оцениваются значения RES и концентрация твердого раствора в приближении плосконапряженного состояния слоя.

В табл. 2.1 и на рис.2.9 приведены примеры использования этой процедуры.

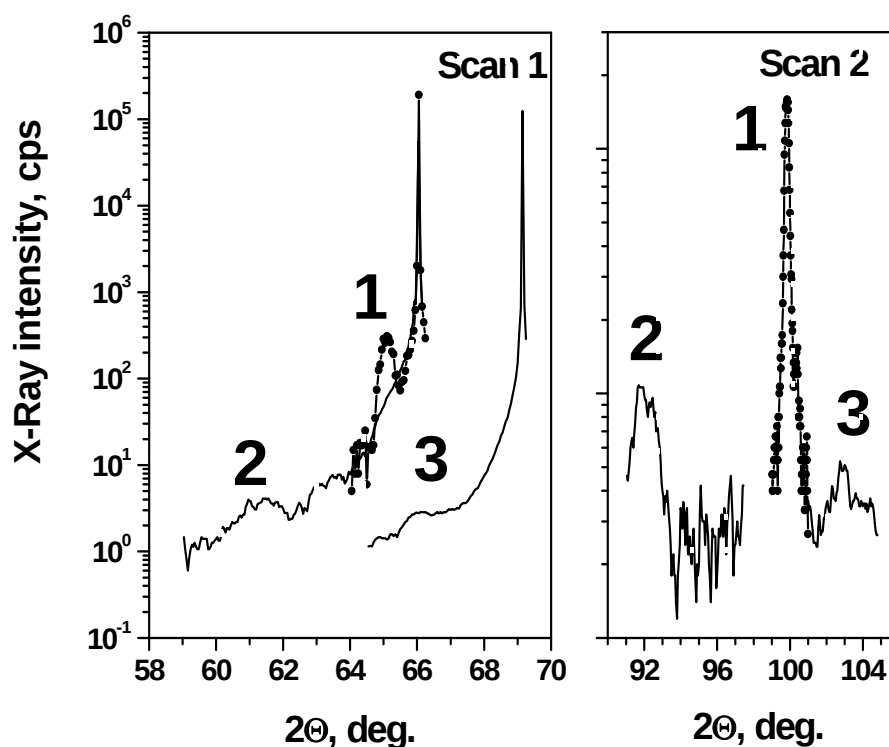


Рис. 2.9. Экспериментальные дифракционные спектры для структур 1-3.
 ω - 2θ -сканирование отражения (004) – Scan1.
 θ -сканирование отражения (404) - Scan2. Излучение $CuK\alpha 1$.

Видно, что в случае структур №1,2 *InGaAs/GaAs*, полному интервалу изменения RES соответствует малое изменение угла ω , менее $0,1^\circ$, что и позволяет ограничиться одним θ -проходом с фиксированным ω . В случае *GeSi/Si*,

Таблица 2.1. Экспериментальные и вычисленные углы для 3-х структур

№	Гетеро- структура	Экспе- рим. 2θ ₀₀₄ слоя, град.	Вычисленные углы для пика (404), град.				Оценки по 2-м отражениям	
			RES=0		RES=1			
			2θ	ω	2θ	ω	x,%	RES
1	InGaAs/ GaAs	65,06	99,0	4,50	99,9	4,58	12,4 ±0,2	0,57 ±0,04
2	InGaAs/ GaAs	61,34	92,3	1,17	96,6	1,39	96 ±1,5	0.0 ±0,03
3	GeSi/Si	66,23	101,18	5,59	103,82	5,80	70 ±1,5	0,41 ±0,06

Примечания:

1. Излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$.
2. Погрешности в оценках рассчитаны при вероятных погрешностях в экспериментальных углах 2θ : $\sigma = 0,02^\circ$ для образца №1; и $0,1^\circ$ для №2, 3.

структура 3, полный интервал изменения ω около $0,2^\circ$, что также существенно сокращает эксперимент.

Следует отметить, что упругий наклон асимметричных плоскостей, связанный с величиной RES, см. следующую главу, вводится при расчете в значение ϕ для асимметричного отражения. При использовании подложек с отклоненным

срезом возможен разворот решеток слоя и подложки за счет пластической дисторсии. Величина разворота определяется по симметричному отражению либо путем 2-х кратного ω - сканирования с поворотом на 180° в плоскости образца, либо из независимых измерений ω и 2θ , и эта поправка также вводится в значение φ . Оба отражения, симметричное и асимметричное, должны сниматься при одном угле азимутального поворота образца в собственной плоскости, как это обычно делается при съемке двумерных сечений [71].

2.5. Особенности эксперимента для структур с «квантовыми точками»

Исследование псевдоморфных, бездефектных слоев не требует съемки асимметричного отражения, поскольку из одного симметричного определяется и концентрация твердого раствора, и связанная с ней упругая деформация слоя [7]. В отличие от слоя, бездефектные островки типа “квантовых точек” могут упруго релаксировать, расширяясь вдоль поверхности. Такие самоорганизованные островки образуются в результате перехода по Странскому-Крастанову от слоевого роста к островковому с сохранением когерентности сопряжения решеток. Поэтому, даже для бездефектных островков требуется 2 отражения. При анализе возникают три типа затруднений. Первое это низкая интенсивность дифракционного пика от наноостровка, поскольку эффективная толщина высаженного материала составляет лишь несколько монослоев. Обычно здесь используют синхротронные источники и скользящие углы падения. Второе затруднение связано с усреднением интенсивности по массиву островков, и усреднением в пределах островка, неоднородного как по концентрации твердого раствора, так и по упругой деформации. Приходится работать либо с усредненными параметрами, либо пытаться разделить островок на слои в рамках

некоторой модели [72]. Третье принципиальное затруднение обусловлено сложным характером граничных условий в задаче о механическом равновесии островка, в отличие от плосконапряженного слоя.

При съемке структур с квантовыми точками на дифрактометре типа ДРОН мы используем несколько приемов оптимизации эксперимента. В схеме двухкристального спектрометра оказался неприменимым монохроматор *GaAs*, поскольку фоновое флуоресцентное излучение *GaK α* от монохроматора при дифракции на подложке *GaAs*(004) накладывается (случайное совпадение) на дифракционный пик *InAs*(004) на излучении *CuK α* . По этой причине мы использовали *Ge*-монохроматор на отражении (004).

Схема была оптимизирована по чувствительности к тонким слоям за счет снижения разрешения, как описано ранее для съемки 5- нм слоев *YBaCuO* [A74]. Использовали широкие щели перед детектором и на первичном пучке. С целью улучшения соотношения сигнал-шум применяли процедуру сглаживания, где ширина окна, т.е. число соседних к *j*-ой точек - N_j , по которым выполняется усреднение, - переменное, и зависит от числа набранных в этой точке квантов излучения K_j . Эмпирическое соотношение: $N_j = [50/\ln^2(K_j + 5)] + 1$. Процедура оставляет сильные пики несглаженными, а значит, неуширенными.

Низкая интенсивность первичного пучка в нашей схеме, в сравнении с синхротроном, и низкое разрешение позволили регистрировать лишь усредненный пик островка и ограничивали минимальные размеры регистрируемого островка. Преимущество лабораторного источника в этой ситуации состоит в экспрессности анализа, который проводится в промежутке между ростовыми экспериментами, благодаря чему полученная информация сразу же используется для корректировки ростовых условий. Хотя точный смысл

усреднения не всегда очевиден, но возможность усреднения очевидна, если регистрируется отдельный дифракционный пик островка, как для структур 2 и 3 на рис. 2.9.

Упругонапряженное состояние островка мы описывали моделью плоского слоя. Несомненно, такая оценка приводит к погрешности, но как показывает анализ, погрешность невелика. Обычно в исследованных нами системах островки имели соотношение диаметра к высоте около 5:1 и более, приближаясь по свойствам к слою. Подробнее ситуация проанализирована методом моделирования в главе 4.

Величина RES также оказалась весьма полезной в исследовании островков, особенно закрытых сверху другими слоями, когда невозможно применить атомно-силовую микроскопию для анализа состояния островков. Если перехода к островкам не произошло, и слой остался плоским, или островки растворились при росте покрывающего слоя, то $RES = 1$, как для псевдоморфного слоя. За счет упругой релаксации величина RES снижается до 0,4 – 0,8. При введении дислокации в островок, RES резко понижается, иногда до нуля, как для структуры №2 в табл. 2.1, что кардинально отличает островки от слоев. В слоях $RES = 0$ достигается лишь при очень большой толщине слоя из-за барьеров образования новых дислокаций после частичной релаксации слоя.

2.6. Общее построение и состав системы рентгенодифракционного анализа

Если рассматривать систему рентгенодифракционного анализа в целом, то можно выделить отдельные ее части: сами дифрактометры, «железо», описанные в разделе 1.2; управляющая программа, которая обеспечивает сканирование с заданными параметрами и регистрацию спектра в виде файла; программы

обработки эксперимента; «объектно-ориентированные» методики выполнения эксперимента и методики обработки эксперимента. Методики и программы приходится рассматривать отдельно, поскольку не все методики удается автоматизировать. Основная расчетная программа – подгонка вычисленного по динамической теории спектра к экспериментальному – будет описана в главе 5, остальные главы посвящены наиболее интересным методикам применительно к некоторым типам образцов.

В настоящем разделе мы остановимся на другой составной части системы - программе быстрого просмотра спектров. Представляют интерес не детали программной реализации алгоритмов, а их возможности, которые оказались полезными в практической работе.

Зарегистрированный спектр хранится в файле специального формата, где указаны шаги по осям поворота, начальный и конечный углы, время набора интенсивности в точке, ускоряющее напряжение и ток на трубке, щели и число зарегистрированных квантов в точках, а также комментарии. Эта информация необходима для расчетов. Например, напряжение, ток и щели задают абсолютный масштаб интенсивностей, число квантов (а не интенсивность) задает погрешность интенсивности в точке, знание обоих углов ω и 2θ позволяет определить фактор асимметрии - отклонение дифракционной плоскости от плоскости поверхности и вводить поправку в угловой масштаб кривых качания и т.д. Поэтому, преобразование файла в обычный для одномерных спектров формат (угол-интенсивность) приводит к потере информации. Для быстрого просмотра спектров и некоторых расчетов мы используем специализированную программу. Она связана с базой данных, где хранятся спектры за все годы съемки в автоматизированном режиме, и существенно упрощает текущую

работу. Рисунки 2.10-2.14 представляют собой графическое окно этой программы. Лишь когда предъявляются повышенные требования к оформлению графических материалов, используются универсальные графические программы общего назначения.

Специфические возможности программы состоят в следующем.

1. Процедура сглаживания спектра кроме обычных алгоритмов усреднения

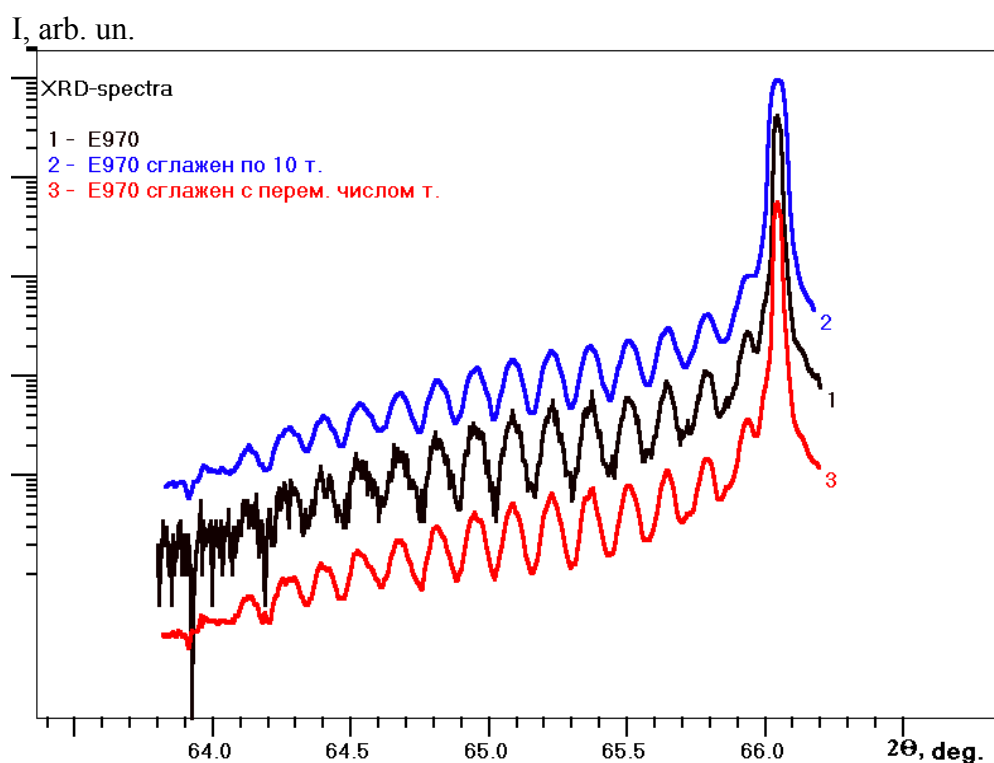


Рис. 2.10. Сглаживание спектра 1 с постоянным окном - спектр 2, и с переменным - спектр 3.

в заданном окне предусматривает сглаживание с переменным числом точек в окне, как это было описано в разделе 2.5. Необходимость этого режима связана с несоразмерностью пиков подложки, сильных и узких, и пиков тонкого слоя, широких и сильно зашумленных. Если усреднение вести с постоянным по числу точек окном, необходимым для сглаживания пика слоя, то будет размыт пик подложки. Рис.2.10 иллюстрирует эту ситуацию на примере спектра структуры

E970, В.М. Данильцев ИФМ РАН. Структура состоит из 2-х повторяющихся частей, в каждой из которых - тонкий смачивающий слой *InGaAs*, квантовые точки и толстый спейсерный слой *GaAs*. Экспериментальный спектр 1 искажен шумом (пуассоновское распределение квантов рентгеновского излучения) в области низких интенсивностей. Сглаживание по 10 точкам делает явно заметными слабые пики, но размывает пик подложки, спектр 2. Видно, что нулевой пик сверхрешетки смачивающих слоев сливается с пиком подложки. Сглаживание с переменным числом точек, спектр 3, оставляет без усреднения высокие интенсивности в области сильных пиков, поэтому виден и острый пик подложки, и сглаженные слабые сателлитные пики.

2. Аппроксимация гауссовой кривой, гауссианой, области максимума пика ω - 2θ - спектра с вычислением положения максимума пика и длины когерентности решетки.

Известно, что в случае нерелаксированного или слабо релаксированного слоя длина когерентности решетки, оцененная по ширине пика на половине высоты, может служить оценкой толщины слоя, поскольку в этом случае слой когерентен по всей толщине [73]. Для этого используется формула Шерера, предложенная еще в 1918 г., см. например, [5]:

$$L_c \approx \lambda / (2 \cdot \Delta\theta \cdot \cos\theta).$$

В области максимума форма пика близка к гауссиане, [73], поэтому аппроксимация позволяет существенно повысить точность определения и положения пика, и ширины на полувысоте. Методом наименьших квадратов уточняются всего 3 параметра гауссианы (квадратичной параболы в логарифмическом масштабе). На рис. 2.11 показан пример такого расчета для образца E1004, В.М. Данильцев ИФМ РАН. Ширина пика $\text{FWHM}_{\omega} = 0,028^\circ$;

толщина слоя *AlGaAs* оценена $h = 380$ нм. В графическом окне рисуются спектр, линия положения пика, ширины на полувысоте и оценка длины когерентности в ангстремах. Алгоритм легко контролируется с помощью измерений на вычисленных спектрах с заранее известной толщиной слоя.

Положение пиков запоминается, и в случае сверхрешетки, по расстоянию между двумя локализованными пиками сателлитов вычисляется период модуляции:

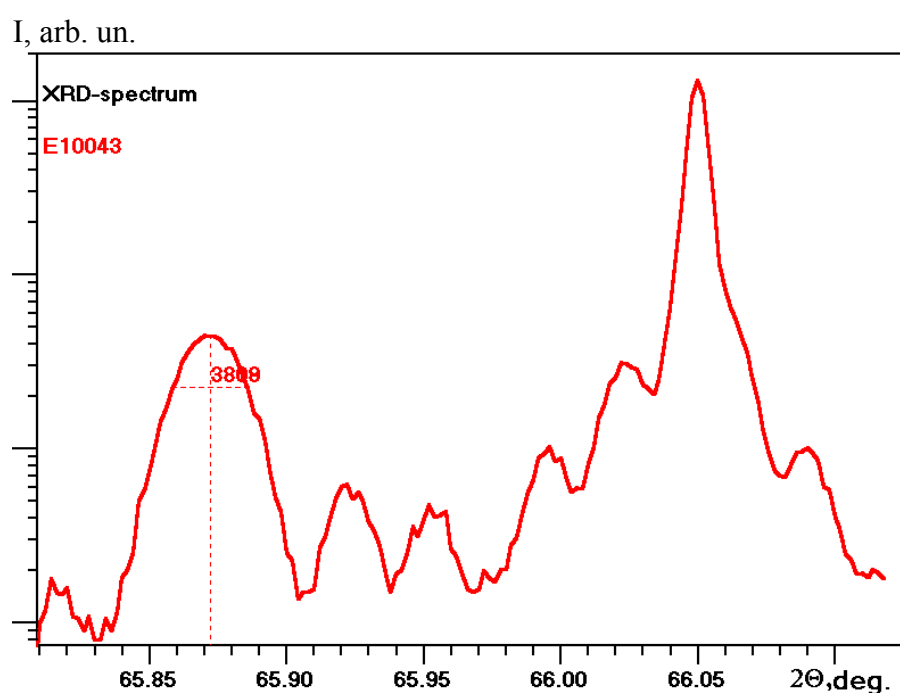


Рис.2.11. Вычисление толщины слоя по ширине пика с помощью аппроксимации области максимума квадратичной параболой в логарифмическом масштабе интенсивности.

$$D = K \cdot \lambda \cdot \gamma_h / (2 \cdot \Delta\theta \cdot \sin 2\theta_m), \quad (2.3)$$

где K - число межатомных интервалов между измеренными сателлитами;
 $2\Delta\theta$ - угловое расстояние между пиками сателлитов по шкале поворота детектора;
 θ_m - среднее значение угла θ ; γ_h - косинус угла между внутренней нормалью к отражающей поверхности и отраженным пучком (косинус угла отражения):

$$\gamma_h = \sin(\theta \pm \phi);$$

где φ - угол между отражающей плоскостью и поверхностью образца, который вычисляется по разности текущих значений углов поворота детектора и образца при ω - 2θ - способе сканирования:

$$\pm \varphi = \theta_j - \omega_j.$$

Угол $\omega = 0$ должен, в соответствии с правилами юстировки прибора, соответствовать положению, когда падающий пучок идет параллельно поверхности образца.

Формула имеет ту же природу, что предыдущая, но учитывает наклон направления модуляции (нормаль к поверхности) к кристаллографической плоскости, что существенно повышает точность оценок при работе на вицинальных подложках [74,A127].

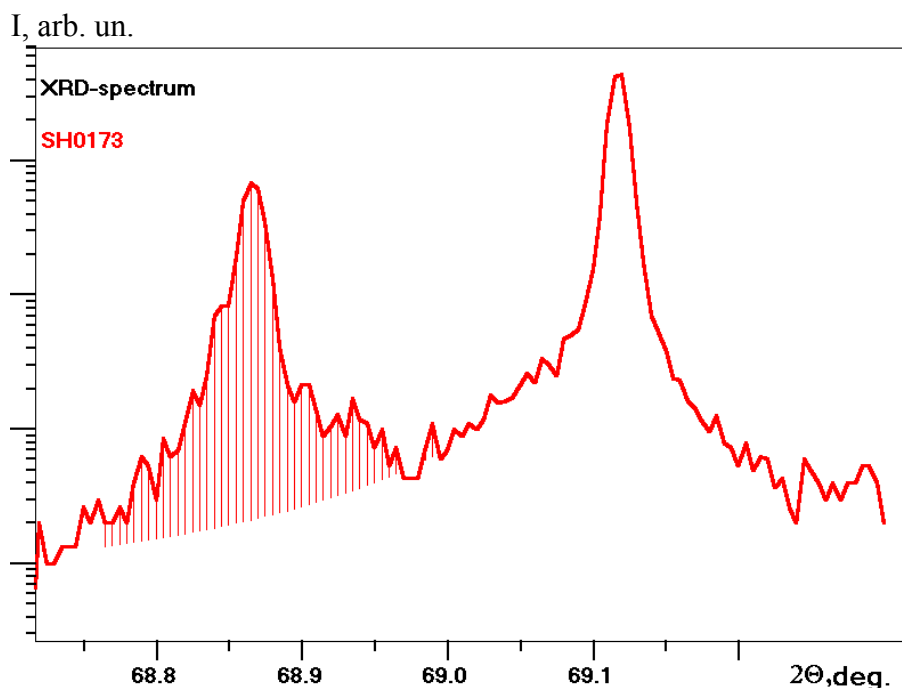


Рис. 2.12. Пример вычисления толщины слоя Ge_xSi_{1-x} , $h=0,65$ мкм, по интегральной интенсивности пика (004). Включенная в расчет область заштрихована.

3. Оценку толщины в случае мозаичного слоя дает нормированная интегральная интенсивность пика слоя. Для вычитания фона, либо снимается и

вычитается спектр чистой подложки, либо проводится линия фона. Обычно ход фона под пиком слоя может с достаточной степенью точности быть аппроксимирован квадратичным полиномом. Программа позволяет задавать курсором три опорные точки для построения кривой фона и вычислять интегральную интенсивность. Пример такого расчета показан на рис. 2.12, где включенная в расчет область пика слоя Ge_xSi_{1-x} заштрихована. Надежность этого способа определения толщины ограничена тем, что требуется нормировка по абсолютному значению интенсивности, в отличие от измерения по ширине пика

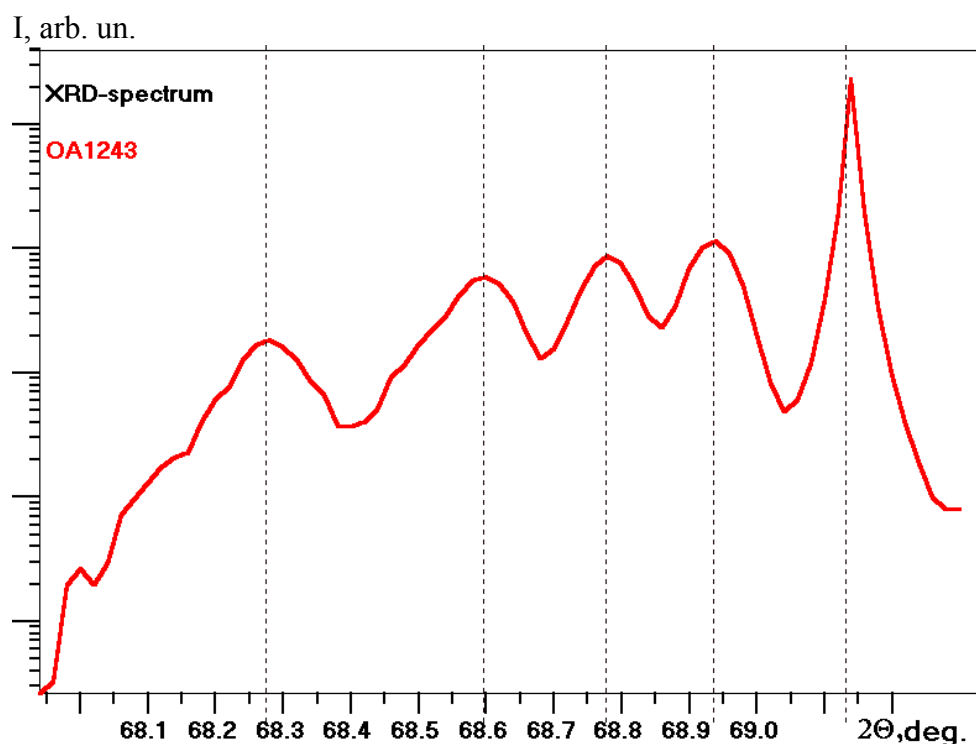


Рис. 2.13. Пример экспрессной оценки состава четырехслойной буферной системы Ge_xSi_{1-x} (выращена О.А.Кузнецовым в НИФТИ) по положению пика: $x_1 = 6\%$; $x_2 = 11\%$; $x_3 = 16,5\%$; $x_4 = 26,5\%$. Оценки получены при заданном RES=0 (полная релаксация слоя) подвижкой вертикальной линии до положения пика слоя.

идеального кристалла. Для нормировки могут использоваться нерелаксированные слои, где толщина оценивается по ширине пика.

Кроме того, интегрирование идет в режиме съемки ω - 2θ - спектра с широкой, но ограниченной (4 мм) щелью перед детектором. При большом размытии пика

по углу поворота образца (большая разориентация блоков мозаики) интегрирование будет неполным, и оценка будет заниженной.

4. Наглядная и экспрессная оценка концентрации твердого раствора выполняется в данной программе по положению одного пика в приближении известного значения степени релаксации слоя. Выбором из списка задается тип раствора, подложка, отражение, движком - степень релаксации, и движком «концентрация». По изображению спектра при этом двигается линия, отвечающая вычисленному положению слоя. Линия пододвигается до максимума пика слоя, что и дает оценку концентрации. Алгоритм вычислений описан в главе 3. На рис. 2.13 показан пример такого анализа толстых, полностью релаксированных слоев Ge_xSi_{1-x} .

Эта же программа просмотра спектров как часть включена в состав программы расчета спектров по динамической теории и подгонки вычисленного спектра к экспериментальному.

2.7. Основные типы анализируемых образцов и используемые схемы

Приведенное выше описание экспериментальных схем показывает, что используемые схемы не оптимальны в отношении каждой их конкретных задач. Например, во многих случаях более правильным является использование линейчатой проекции фокуса трубки с высотой 8 мм и шириной 0,05 мм. При этом улучшается разрешение при съемке поликристаллов, становится возможной установка параболического многослойного зеркала. Но с другой стороны, во многих приложениях требуется локальность анализа не хуже 1 мм, а ослабление пучка почти на порядок представляется неприемлемым. Реализованный нами компромиссный вариант при отсутствии узкой специализации схемы позволил

сделать прибор более универсальным.

В качестве примеров, поясняющих такую необходимость, можно рассмотреть основные типы исследуемых структур по статьям, опубликованным с участием автора в 2005 году [A6-A25]:

1. Толстые релаксированные буферные слои $Si_{1-x}Ge_x$ на подложках $Si(001)$, выращенные методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении [A6-A8]. Главными из диагностируемых параметров были эпитаксиальный характер роста, состав и период решетки (в плоскости) в приповерхностном слое буфера, поскольку буфер служит как виртуальная подложка с измененным периодом решетки. Использован прибор №2 и анализ по двум отражениям. Спектр ω - 2θ - сканирования симметричного отражения такого образца показан на рис. 2.13. Для более полного анализа использовали построение двумерных карт сечений обратного пространства, рис. 2.3, [A7].

2. Слои $SiGe$, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии в качестве упруго-напряженных буферов [A9]. Слои не релаксированные, поэтому возможен высокоинформативный анализ полного спектра и подгонка вычисленного спектра к экспериментальному. Этим же способом анализировались тестовые структуры, специально выращенные для контроля и настройки ростовых параметров установки, см. главу 5. Использован прибор №2 и запись $(\omega$ - $2\theta)$ - спектров с повышенным разрешением. Эксперимент заметно проще, чем в первом случае, поскольку идеальный кристалл имеет меньше неизвестных параметров, чем мозаичный, частично релаксированный.

3. Самоформирующиеся островки $(Si)Ge$, выращенные на подложках $Si(001)$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии [A6,A9,A18,A21]. Высокие островки (высота пирамиды порядка 10 нм) при специальных мерах повышения

чувствительности схемы №2 дают свой дифракционный пик, по которому определяются усредненные параметры островка. Особенности эксперимента описаны в пункте 2.5 настоящей главы.

4. Гетероструктуры $Si/SiGe:Er/Si$, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в газовой фазе на подложках кремния [A17]. Тонкие слои твердого раствора были псевдоморфными, толстые – частично релаксированными. Примесь эрбия не приводила к заметной деформации решетки, поэтому слои исследовались как бинарные твердые растворы в схеме №2. По интегральной интенсивности пика оценивали толщину слоя, см. рис. 2.12.

5. Легированные эрбием слои кремния, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в газовой фазе на подложках из сапфира [A23]. Эпитаксия на сильно рассогласованной подложке ведет к формированию мозаичного монокристалла $Si(001)$. При отклонении от оптимальных параметров ростового процесса появляется примесь текстур других ориентаций. Интегральной характеристикой качества является ширина кривой качания. По интегральной интенсивности пика оценивали толщину слоя, аналогично слоям на кремнии. Поскольку слои достаточно толстые, для их анализа чувствительности схемы №2 было достаточно.

6. Слои гексагонального нитрида GaN , выращенные в реакторе металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) при пониженном давлении на подложках сапфира [A16,A22]. Слои представляли собой мозаичный монокристалл, одним из главных диагностических параметров которого была ширина кривой качания. Ее измерение выполняли в схеме №2. На рис. 2.14 показан спектр ω - сканирования через пик $(0004)GaN$ образца H693 (О.И.

Хрыкин, ИФМ РАН). Видно, что, несмотря на большое рассогласование

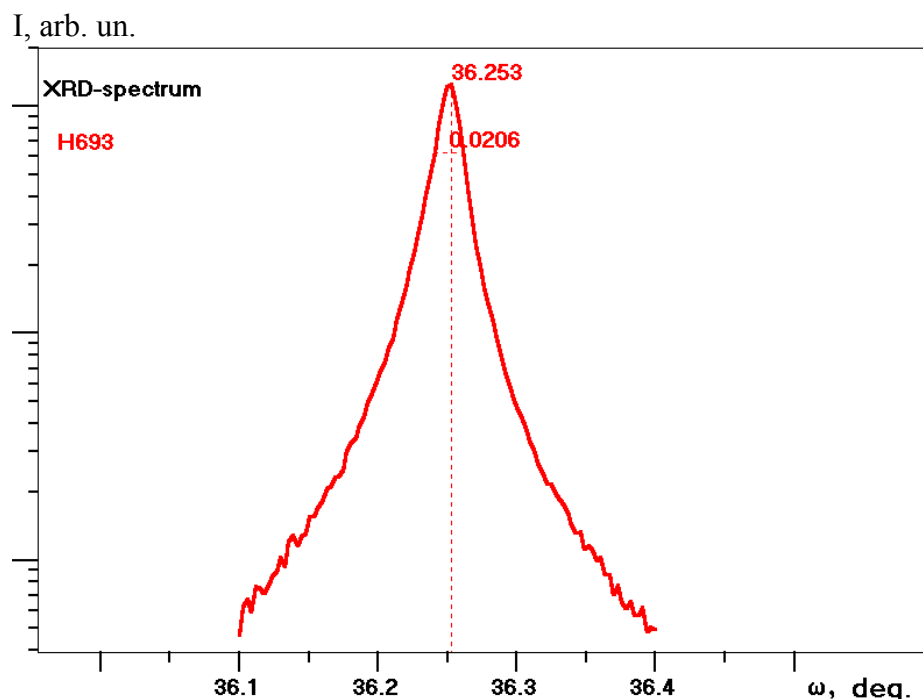


Рис. 2.14. Пример записи кривой качания слоя GaN на с-срезе сапфира.

Рисунок представляет собой графическое окно программы просмотра спектров после выполнения операции определения положения пика и его полуширины.

периодов слоя и подложки, удастся вырастить слои довольно высокого структурного совершенства, с шириной кривой качания $0,02^\circ$.

7. Гетероструктуры с квантовыми ямами $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}$ на подложках $GaAs$ [A13,A19]. Метод МОГФЭ при пониженном давлении. Совершенные слои четверного раствора исследовались по полному спектру в окрестности пика (004) в схеме №2. Определялась толщина слоев и суммарная деформация решетки $GaAs$ примесями In и N .

8. Слои нового состава $B_xGa_{1-x}As$, выращенные методом МОГФЭ при пониженном давлении на подложках $GaAs$ [A20]. Рентгенодифракционное исследование в схеме №2 показало, что при малом содержании бора слои идеальные, при превышении некоторой концентрации и толщины – мозаичные

эпитаксиальные. Определялась толщина, степень релаксации и, по закону Вегарда, состав бинарного раствора.

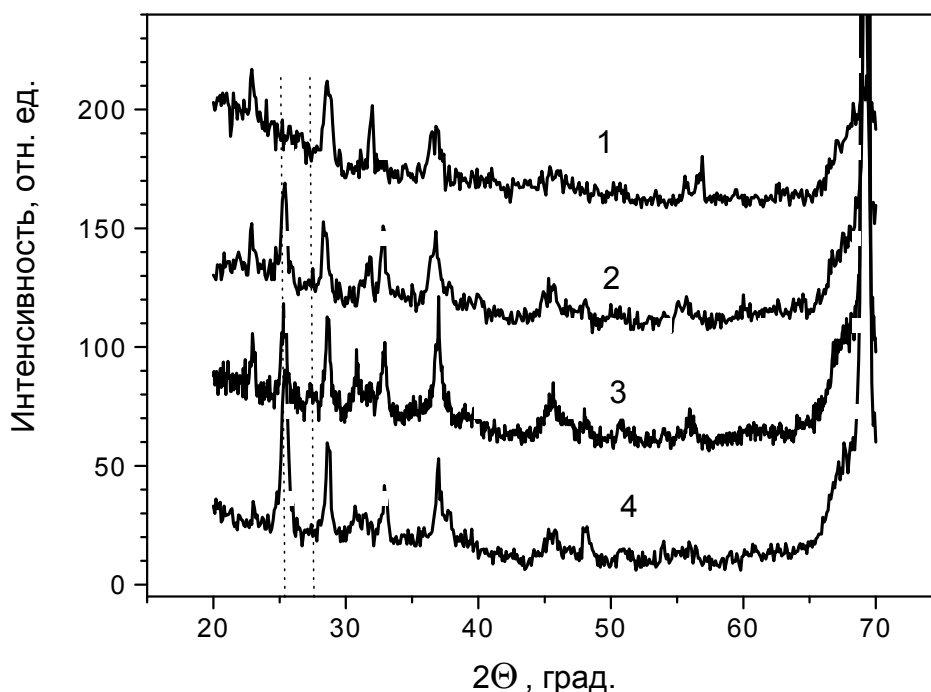


Рис.2.15. Спектры пленок пористого анодного оксида алюминия на кремнии:

- 1 - пленки без введения оксида титана и эрбия;
- 2 - с введением оксида титана;
- 3 - с введением оксидов титана и эрбия золь-гель методом за несколько циклов;
- 4 - то же за 1 цикл.

Пунктиром помечено положение главных линий фаз анатаза и рутила TiO_2 . Спектры разнесены по вертикали для наглядности. Высокий пик $\text{Si}(004)$ $2\theta=69,13^\circ$ обрезан.

9. Структуры с нанокластерами *Al*, внедренными в матрицу *GaAs* [A10]. Особенности роста *Al* на поверхности *GaAs* были изучены ранее. В работе [A10] рентгенодифракционным методом доказана возможность когерентного зарастивания нанокластеров *Al* материалом матрицы. Для этого поверх кластеров выращивали квантовую яму *InGaAs*, которая регистрировалась обычным способом в схеме №2.

10. Слои $GaSb$, легированные Mn , полученные осаждением из лазерной плазмы на подложки $GaAs(001)$, [A12]. По дифракционной картине подтвержден эпитаксиальный характер роста и состав (по периоду решетки). Из-за большого рассогласования периодов слои мозаичные, но при толщине более 50 нм они уверенно регистрировались в схеме №2.

11. Ксерогель оксида титана с добавкой эрбия в матрицах пористого анодного оксида алюминия [A24]. Слой представлял собой поликристалл с присутствием нескольких кристаллических фаз: $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 - анатаз и TiO_2 - рутил. Использована схема №1. Ее чувствительности оказалось достаточно, несмотря на

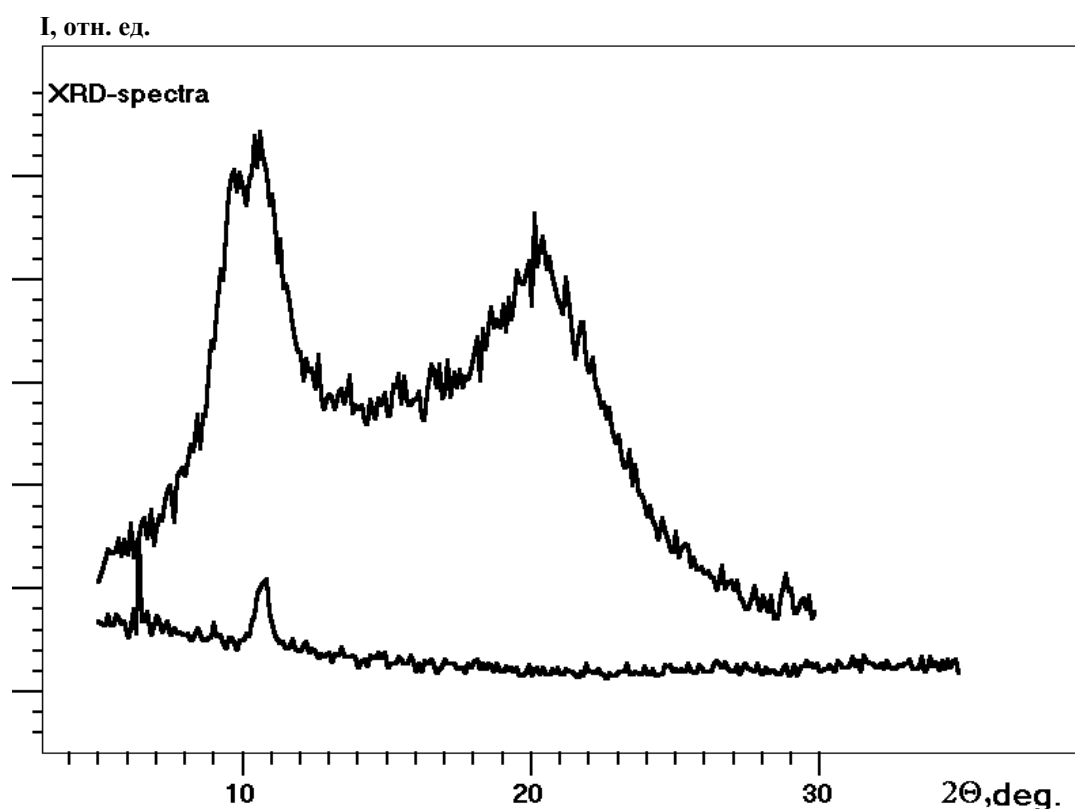


Рис.2.16. Спектр пленки сополимера акрилонитрила с хитозаном, верхний спектр. Нижний спектр - кювета без пленки.

то, что фазы TiO_2 содержались в виде ксерогеля в порах слоя алюминия, анодированного в электролите, см. пример на рис. 2.15.

12. Привитые сополимеры акрилонитрила с хитозаном [A25]. Образцы

высокомолекулярных соединений имели вид свободных пленок и низкую кристалличность. Тем не менее, дифракционная картина содержит максимумы, связанные с ближним порядком, см. рис. 2.16. Сравнение спектров разных серий позволило сделать полезные выводы. Спектры регистрировались в схеме №1. Для понижения фона, пленки накладывались на кювету из плавленого кварца поверх выемки. Спектр пустой кюветы также приведен на рис. 2.16.

13. Кремний, имплантированный ионами кислорода при повышенной температуре [A11]. Спектры структур типа “кремний на окисле” достаточно сложны, поскольку имеются слои кремния с различными знаками деформации, градиентом деформации и прослойка окисла, сбивающая когерентность решетки. Съемка проводилась в схеме №2. Сравнением нескольких серий образцов была определена последовательность слоев с деформацией растяжения и сжатия. Примеры спектров см. в главе 5.

В это же время были исследованы и другие типы образцов, часть из которых не составляли предмета научного анализа, а имела вспомогательный характер, например, ориентация кристаллических срезов, идентификация кристаллических фаз образцов, а часть была еще не завершена. Общее число спектров, регистрируемых на приборе №2 за год составляет обычно около 500. Описанное разнообразие исследуемых образцов поясняет необходимость сохранения универсальности используемых рентгено-оптических схем.

Глава 3.

АНАЛИЗ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПО СДВИГУ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ

3.1. Введение

На практике используют два основных способа анализа спектра [4,5]: 1- решение обратной задачи дифракции по координатам пиков; 2- моделирование полного спектра и подгонка вычисленного к экспериментальному. Первый имеет более простую теорию, основанную на кинематическом приближении. Он позволяет, имея углы для нескольких пиков, определить, в частности, упругую деформацию и концентрацию твердого раствора. Второй более универсален и информативен, работает даже в условиях интерференционной картины с перекрытием пиков, но из-за сложности алгоритма решается только прямая задача – расчет спектра по модели.

Приведем простой пример, поясняющий ситуацию. На рис. 3.1(а) показаны вычисленные спектры для структуры, состоящей из 2-х слоев по 0,1 мкм $GaAs$ и $In_xGa_{1-x}As$. Отражение от подложки $GaAs(001)$ не учитывалось. Рассогласование по периоду меняем за счет изменения концентрации твердого раствора: $x=0,5\%$, 2% и 5% . Видно, что при малом рассогласовании по периоду пики слоев перекрываются, максимум отвечает некоторому усредненному слою, спектр 1. Однако уже при $x= 2\%$ спектр становится двухмодовым, пики слабо перекрываются, поэтому такую систему можно анализировать по пикам двух отдельных слоев. В случае более толстых слоев пики становятся более узкими, и анализ по пикам становится возможным, начиная с меньших рассогласований, см. рис. 3.1(б) для слоев толщиной по 1 мкм при $x=0,5\%$.

В настоящей главе изложены и проиллюстрированы предложенные автором методики, основанные на анализе положения отдельных дифракционных пиков.

Уточним используемую терминологию, поскольку она несколько различается у разных авторов. Сделаем это, рассмотрев простейший и хорошо известный пример эпитаксии «куб-на-кубе» без учета изгиба гетеросистемы, рис. 3.2, при

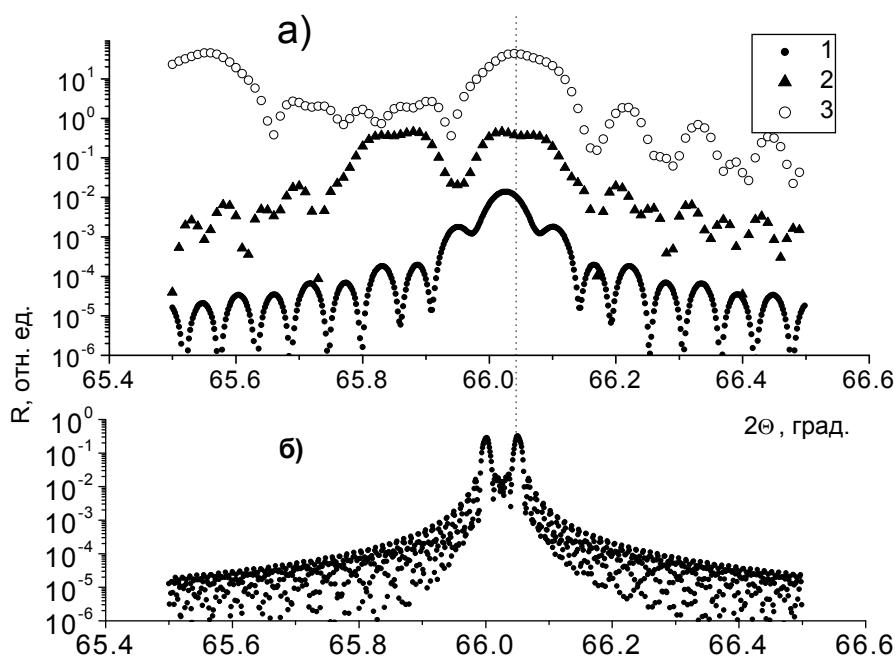


Рис. 3.1. Вычисленные спектры гетеросистемы $GaAs/In_xGa_{1-x}As$ без учета подложки.

а - оба слоя толщиной по 0,1 мкм; $x = 0,5\%$ (спектр 1), 2% (2), 5% (3), спектры разнесены по вертикали для наглядности;

б - оба слоя толщиной по 1 мкм, $x = 0,5\%$.

условии малого рассогласования периодов "слой-подложка".

Пусть слой состоит из случайного твердого раствора замещения $A_{1-x}B_x$, одной из компонент которого (компонента А) является подложка с периодом решетки a_s , другая компонента - вещество В с периодом a_1 . Концентрация твердого раствора - x . Тогда период решетки твердого раствора в приближении выполнения закона Вегарда:

$$a_x = a_s \cdot (1-x) + a_1 \cdot x. \quad (3.1)$$

Несоответствие периодов решетки слоя и подложки (начальное, в свободном

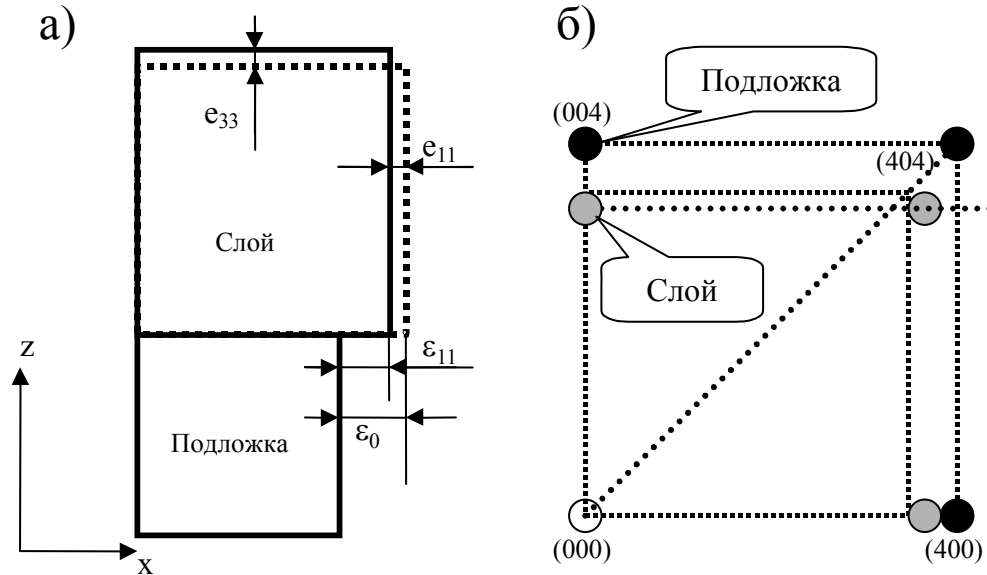


Рис. 3.2. (а) - схематическое изображение основных параметров частично релаксированного слоя на подложке:

ε_0 - начальное относительное рассогласование периодов кубической слоя и подложки;

ε_{11} - полная, экспериментально измеряемая деформация решетки слоя относительно подложки в направлении оси x . Она же пластическая деформация (релаксация) слоя относительно подложки в этом направлении;

ε_{11} и ε_{33} - компоненты упругой деформации слоя (относительно своей ненапряженной кубической решетки).

(б) - схема расположения некоторых узлов в обратном пространстве.

недеформированном состоянии):

$$\varepsilon_0 = (a_x - a_s)/a_s. \quad (3.2)$$

Упругая деформация эпитаксиального слоя задается тензором упругих деформаций e_{ij} , который является симметричной частью тензора дисторсии решетки, U_{ij} . Компоненты тензора e_{ij} в плоскости гетероперехода в случае псевдоморфного, бездефектного роста равны по модулю несоответствию:

$$e_{11} = e_{22} = -\varepsilon_0. \quad (3.3)$$

В общем случае слой может быть частично релаксирован за счет образования дислокаций несоответствия на гетерогранице:

$$e_{11} = -\varepsilon_0 \cdot \text{RES}, \quad (3.4)$$

где долю остаточных упругих деформаций задаем коэффициентом RES (residual elastic strain), который равен нулю для полностью релаксированного слоя, и 1 для когерентно сопряженного. Выражение (3.4) является определением RES. Рассматриваем случай изотропной релаксации $e_{11} = e_{22}$, $\text{RES}_x = \text{RES}_y$. Экспериментально измеряется деформация решетки слоя относительно подложки, ε_{ij} , которая представляет собой сумму начального рассогласования ε_0 и упругой деформации слоя e_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + e_{ij}, \quad (3.5)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Мы не учитываем отдельно деформацию решетки слоя дефектами. Это оправдано тем, что в кристалле с дислокациями дисторсия решетки совпадает с упругой [29,30], см. подробнее обсуждение в главе 1. Период кубической решетки искажается только за счет упругой деформации. Пластическая деформация считается сосредоточенной на гетерогранице. Она равна ε_{11} и связана с плотностью дислокаций несоответствия.

Из условия свободной поверхности слоя

$$\sigma_{33} = 0, \text{ или } C_{33ij}e_{ij} = 0, \quad (3.6)$$

возникает связь компонент тензора упругой деформации. Если тензор диагональный и деформация в плоскости слоя изотропна, то

$$e_{33} = -2e_{11} \cdot C_{12}/C_{11} \quad (3.7)$$

и тензор имеет вид

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_1 & 0 \\ 0 & 0 & -e_1 \frac{2C_{12}}{C_{11}} \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Экспериментально измерив полную деформацию в двух направлениях, ε_{33} и ε_{11} , получаем систему 2-х уравнений относительно ε_0 и e_{11} :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_0 + e_{11} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_0 - 2e_{11} \cdot C_{12}/C_{11}, \quad (3.10)$$

откуда можно вычислить упругую и начальную деформацию слоя:

$$e_{11} = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33})/(1 + 2C_{12}/C_{11}); \quad (3.11)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{11} - e_{11}. \quad (3.12)$$

По значению ε_0 концентрация твердого раствора определяется из (3.1) и (3.2):

$$x = \varepsilon_0 a_s / (a_1 - a_s). \quad (3.13)$$

Упругие напряжения в плоскости слоя:

$$\sigma_{11} = C_{11ij}e_{ij},$$

что в данном случае приводит к

$$\sigma_{11} = e_{11}(C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}), \quad (3.14)$$

а тензор упругих напряжений слоя описывает плосконапряженное состояние:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Если слой псевдоморфный, $\varepsilon_{11} = 0$, $e_{11} = -\varepsilon_0$, и тогда достаточно одного измерения симметричного отражения:

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_0(1 + 2C_{12}/C_{11}), \quad (3.16)$$

откуда записывается хорошо известная для псевдоморфного слоя связь начальной, неискаженной упругими напряжениями деформации ε_0 и

экспериментально измеренной деформации ε_{33} :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{33} C_{11} / (C_{11} + 2C_{12}). \quad (3.17)$$

Можно отметить, что здесь присутствуют две задачи: задача о механически равновесном состоянии гетеросистемы и задача о способе измерения компонент тензора дисторсии. Трудность решения первой задачи состоит в учете анизотропии кристалла, наличии начального рассогласования периодов решетки слоев и подложки, упругой и пластической деформации и изгиба гетеросистемы. Теоретические основы анализа упругих напряжений в эпитаксиальных структурах (ЭС) рентгенодифракционными методами, были разработаны к 70-м годам XX века, см. обзоры [7,8]. Аналитическое решение задачи о механическом равновесии гетеросистемы было получено для симметричных срезов, когда поворотная ось симметрии понижает число неизвестных компонент тензора упругой деформации. Решение задачи для вращенных, отклоненных от точных срезов, более сложное, поскольку симметрия понижается. Без учета изгиба гетеросистемы, т.е. для толстой подложки, решение общей задачи было предложено для сингулярных, но произвольных кристаллографических плоскостей среза подложки [11]. Хонстра и Бартельс (J. Hornstra & W. J. Bartels, Philips Res. Lab.) использовали тот факт, что полная дисторсия U_{ij} (A'_{ij} в обозначениях [11]) в плоскости сопряжения равна нулю. Известно, что при наличии такого сечения можно ввести вспомогательный вектор, a_i , и записать тензор как произведение двух векторов: $U_{ij} = a_i l_j$, где l_j – единичный вектор нормали к плоскости сопряжения (среза). Это снижает число неизвестных с 9-и компонент тензора U_{ij} до 3-х компонент вектора a_i . Известны другие подходы к решению задачи о равновесном состоянии слоя на подложке. В работе [42] на основе подхода [11] решение для произвольных кристаллографических

ориентаций было записано не алгоритмически, как в [11], а аналитически. Решение той же задачи минимизацией упругой энергии системы выполнено в работе [43], однако, для практического использования в случае слоев на вицинальных подложках GaAs(111) авторы работы [44] использовали решение [11], поскольку оно оказалось более удобным.

Решение второй задачи (способ экспериментального измерения компонент тензора полной дисторсии) было указано в [7], но экспериментально не подтверждено. Не было в то время и примеров решения задачи для вицинального среза. Первая попытка прямого применения способа [7] для вицинального среза [45] не позволила сделать однозначные выводы о его корректности. В то же время, авторами [12] на основе кристаллографического описания деформированной решетки был выполнен практический анализ деформации ЭС $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках GaAs с отклонением среза $2,5^\circ$ от (001). Слой описывали как кристалл с пониженной симметрией. Было показано, что симметрия слоя понижается до триклинной, но в качестве предполагаемой причины были предложены некоторые механизмы, связанные со ступенчатым строением гетероперехода.

Целями нашей работы ([A95] в списке публикаций по теме диссертации) было: приложение общего подхода [7] к измерению триклинной дисторсии ЭС на вицинальной подложке; численное описание явления понижения симметрии на основе решения задачи о механически равновесном состоянии ЭС, используя подход [11]; и проверка согласованности экспериментальных и расчетных результатов на нескольких примерах, см. подраздел 3.2.

В последующих разделах настоящей главы описаны рассмотренные автором в разное время частные решения задач анализа упругой деформации слоев. В

разделе 3.3 – модификация расчетов в случае больших по величине рассогласований периодов слой-подложка. Раздел 3.4 посвящен использованию конуса нулевой деформации в эпитаксиальном слое для экспрессной оценки состава твердого раствора. В разделе 3.5 предложен простой способ оценки погрешностей, возникающих при анализе вследствие изгиба гетеросистемы.

3.2. Триклинная деформация кубических псевдоморфных слоев на подложках с разориентированным срезом

3.2.1. Описание эксперимента

Были исследованы ЭС, различающиеся: по химическому составу твердых растворов; по знаку несоответствия периода решетки с подложкой; по направлению и величине отклонения среза от (001). Это было важно для экспериментальной проверки, что влияет на результирующее состояние решетки слоя: ступенчатое строение гетероперехода, как предполагали авторы [12], или деформация описывается универсальными соотношениями для любых псевдоморфных слоев на основе решения задачи о механическом равновесии системы. Информация об исследованных образцах приведена в табл. 3.1, образцы 1 и 2. Образец 1 твердого раствора $GeSi$ на $Ge(001)$ выращен О.А. Кузнецовым (НИФТИ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского), а образец 2 со слоем GaAs, сильно легированным теллуром – Б.Н. Звонковым (НИФТИ). С целью сравнения двух подходов к обработке результатов эксперимента, в табл. 3.1 включены данные из работы [12] - образец 3 (№1 в работе [12]). Сравнение вычисленных нами данных с приведенным в [12] экспериментом стало дополнительным тестом методики.

Экспериментальные данные получены с помощью двухкристальной схемы с монохроматором $Ge(115)$ на $CuK_{\alpha 1}$ -излучении.

Таблица 3.1. Характеристика образцов

Номер образца	Подложка	Состав слоя	Толщина слоя, мкм	Величина и направление отклонения среза подложки
1	Ge(001)	$\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ $x = 0,028$	1,3	7,1° в направлении, составляющем 4° с осью [100] в плоскости (001)
2	GaAs (001)	GaAs(Te) $n = 1,8 \cdot 10^{20}$ см^{-3}	1,1	4,1° в направлении [110]
3	GaAs (001)	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ $x = 0,986$	0,51	2,5° в направлении, составляющем 20° с осью [010] в плоскости (001)

Псевдоморфный характер сопряжения слоя и подложки подтверждался отсутствием сетки дислокаций несоответствия, для чего использована двухкристальная рентгеновская топография на отражение.

В табл. 3.2 приведены экспериментальные значения расстояний между дифракционными максимумами типа (115) слоя и подложки по углу поворота кристалла ($\Delta\omega$).

Углы $\Delta\omega$ измерены для каждой из 4-х отражающих плоскостей типа (115), близких к (001), в двух установках кристалла «+» и «-». Геометрия «+» отвечает схеме, когда угол падения меньше угла отражения, (θ - φ)- геометрия. Юстировка отражений (115) выполнялась вращением вокруг оси [001], которая была

Таблица 3.2. Экспериментально определенные и теоретически вычисленные данные для эпитаксиальных структур

Величина	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
Расстояние подложка-слой на кривой качания, угл. с						
$\Delta\omega_+(115)$	457	460	-218	-218	-666,7	-667,1
$\Delta\omega_-(115)$	318	317	-144	-143	-406,2	-408,3
$\Delta\omega_+(\underline{115})$	501	506	-238	-235	-696,8	-695,8
$\Delta\omega_-(\underline{115})$	222	223	-109	-110	-355,3	-353,6
$\Delta\omega_+(\underline{1}\underline{15})$	496	502	-226	-227	-672,7	-674,7
$\Delta\omega_-(\underline{1}\underline{15})$	230	230	-129	-127	-394,7	-393,7
$\Delta\omega_+(\underline{1}\underline{1}\underline{5})$	460	463	-228	-227	-688,3	-688,2
$\Delta\omega_-(\underline{1}\underline{1}\underline{5})$	308	310	-125	-127	-365,6	-368,2
Компоненты тензора дисторсии, $U_{ij} \cdot 10^5$						
U_{xx}	-2	-0,6	0	0,02	0	0,01
U_{xy}	0	-0,005	-1	0,02	0	0,02
U_{xz}	-7	-4,9	0	0,5	-1	0,4
U_{yx}	0	-0,005	-1	0,02	0	0,02
U_{yy}	-2	0	0	0,02	0	0,05
U_{yz}	-1	-0,4	0	0,5	0	1,1
Продолжение таблицы 3.2						
U_{zx}	-24	-24,5	4	4,7	3,3	4,1
U_{zy}	-2	-2,0	6	4,7	11,6	11,4
U_{zz}	-196	-197	93	92,5	277,9	278,3
Искажения углов элементарной ячейки, угл. с						
$\Delta\alpha$	-5	-5,0	11	10,6	23,1	25,8
$\Delta\beta$	-63	-60,6	9	10,6	5,0	9,3
Продолжение таблицы 3.2						
$\Delta\gamma$	-	-0,2	-	0,1	-0,4	0,1
Наклон плоскости (001), угл. с						
$\Delta\tau_\alpha$	-7	-4	12	9,7	23,9	23,5
$\Delta\tau_\beta$	-50	-50,5	9	9,7	6,8	8,4

выведена на ось вращения φ и оставалась в плоскости дифракции (экваториальная плоскость дифрактометра) во всех случаях.

На неотклоненной, сингулярной поверхности подложки (001) все 4 узла обратной решетки симметрично-эквивалентны, тетрагональная деформация. Это позволило оценить погрешность измерений, используя образцы с отклонением

среза менее $0,05^\circ$. Средне-квадратичное отклонение для симметрично-эквивалентных отражений составило 2 угл.с. Это же значение получено по воспроизводимости измерения одного угла. При сканировании по поверхности образца в пределах нескольких миллиметров величина $\Delta\omega$ сохранялась с точностью 2 угл.с, и это позволило не учитывать смещение облучаемого участка при вращении образца. Для образца 3 погрешность составила 0,5 угл.с. [12].

3.2.2. Экспериментальное определение дисторсии решетки слоев

Анализ данных выполнен на основе выражения для сдвига угла поворота кристалла ($\Delta\omega$) в зависимости от тензора дисторсии решетки слоя относительно подложки, U_{ij} :

$$-\Delta\omega_{\pm} = \operatorname{tg}\theta (\varepsilon_{xx}\cos 2\varphi + \varepsilon_{xx}\sin 2\varphi + \varepsilon_{xz}\sin 2\varphi) \pm \\ \pm [2\varepsilon_{xz}\sin 2\varphi - U_{zx} + (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})\sin 2\varphi/2], \quad (3.18)$$

где θ – брегговский угол, φ - отклонение отражающей плоскости от (001), ε_{ij} - компоненты тензора «полной» деформации решетки слоя относительно подложки, т.е. симметричная часть тензора «полной» дисторсии: $\varepsilon_{ij} = (U_{ij} + U_{ji})/2$. U_{ij} - это «полная» дисторсия, куда входит и упругая компонента, и макроразворот решеток, и «начальная» деформация за счет твердого раствора, одной из компонент которого в наших примерах является материал подложки. Разные знаки перед вторым слагаемым в (3.18) отвечают двум схемам асимметричной съемки, «+» отвечает схеме с меньшим углом падения, равным $(\theta - \varphi)$, если не учитывается отклонение среза.

Выражение (3.18) было исправлено нами (по сравнению с приведенным в [7] вариантом) с учетом смены знаков недиагональных компонент U_{zx} , ε_{xz} при переходе от схемы «+» к схеме «-», которая реализуется поворотом кристалла на

180° вокруг оси z в системе координат, использованной в [7]. Видимо, эта погрешность не позволила эффективно использовать соотношения из [7] авторами [45]. Этот факт, независимо отмеченный также [75], в дальнейшем был учтен как авторами формул, см. [76], так и другими исследователями (см. например, [77,78]).

Альтернативный предыдущему вывод в системе координат кристалла приводит к тому же выражению (3.18) за счет смены знаков направляющих косинусов во внешней системе координат дифрактометра.

К этому же результату (3.18) можно прийти и непосредственно из известного закона преобразования вектора обратной решетки $\mathbf{h}$ (дифракционный вектор). Тензор дисторсии обратного пространства легко получается из U_{ij} транспонированием и сменой знака [29]. Если задана дисторсия прямого пространства, то вектор смещения точки $\mathbf{h}$ обратного пространства задается выражением: $\Delta h_i = -U_{ji}h_j$. Проекция $\Delta \mathbf{h}$ на направление $\mathbf{h}$ дает изменение межплоскостного расстояния $-(\Delta d/d)$ и определяет смещение угла $\Delta \theta$. Проекция $\Delta \mathbf{h}$ на нормаль к $\mathbf{h}$, проведенную в плоскости дифракции, определяет наклон плоскости отражения, дающий добавку $\Delta \varphi$ к сдвигу $\Delta \omega$. Полный сдвиг $\Delta \omega$ – алгебраическая сумма $\Delta \theta$ и $\Delta \varphi$, два слагаемых в (3.18). В схеме “+” они имеют одинаковые знаки, в схеме “-” – противоположные.

Несомненно, что большой экспериментальный набор отражений при совмещении разных осей кристалла с главной осью дифрактометра дает возможность получить оценку всех компонент U_{ij} с использованием метода наименьших квадратов. Но в настоящей работе, как и в [12], использовали минимальный экспериментальный набор из 4-х отражений типа (115) в двух схемах съемки «+» и «-». Это обусловлено тем, что, с одной стороны,

использованная двухкристальная схема является бездисперсионной (обеспечивает высокое разрешение) только вблизи угла отражения монохроматора. Один тип отражений позволил работать с одним монохроматором. С другой стороны, этот набор позволяет из двух систем по 4 уравнения типа (3.18) восстановить компоненты U'_{ij} в двух ортогональных сечениях $(\bar{1}10)$ и (110) . Преобразование U'_{ij} к кристаллографическим осям выполнялось поворотом вокруг оси z на 45° . При такой процедуре неопределенными остаются компоненты U'_{xy} и U'_{yx} , что при повороте вносит погрешность в результирующие U_{xy} , U_{yx} , U_{xx} и U_{yy} . Оправданность приближения $U'_{xy} = U'_{yx} = 0$ мы обсудим ниже, вычислив эти значения из условий равновесия.

Определенные таким способом значения U_{ij} приведены в табл. 3.2. Видно, что компонента U_{zz} много больше других, т.е. отклонение деформации от тетрагональной относительно невелико. В связи с этим концентрация твердого раствора определялась в приближении тетрагонально деформированного слоя подобно [7, 12]. От тензорных компонент легко перейти к наглядным кристаллографическим величинам, см., например [8]. Изменение периодов решетки слоя относительно подложки $\Delta a/a = U_{xx}$; $\Delta b/b = U_{yy}$; $\Delta c/c = U_{zz}$. Искривление углов ячейки $\Delta\alpha = U_{yz} + U_{zy}$; $\Delta\beta = U_{xz} + U_{zx}$; $\Delta\gamma = U_{xy} + U_{yx}$. Разориентацию слоя относительно подложки в кристаллографическом смысле обычно задают через наклон плоскости (001) слоя относительно (001) подложки. Эту величину можно задать через отклонение осей x и y в сторону z , т.е. значениями U_{zx} , U_{zy} , углы $\Delta\tau_\alpha$, $\Delta\tau_\beta$ в обозначениях [12].

Определенные этими соотношениями $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\tau_\alpha$, $\Delta\tau_\beta$ приведены в табл. 3.2. Вероятные погрешности величин $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$ оценены как 5 угл.с для образцов 1 и 2, и 1,5 угл.с для образца 3 (при погрешности в $\Delta\omega$ - 0,5 угл.с [12]).

Видно, что искажения углов $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ элементарной ячейки могут быть значительными и достигают 60 угл. с ($\Delta\beta$ для образца 1). В случае произвольного направления отклонения среза симметрия ячейки понижается от высшей – кубической до низшей – триклинной.

Отметим, что в случае образца 3 вычисленные нами значения совпали с

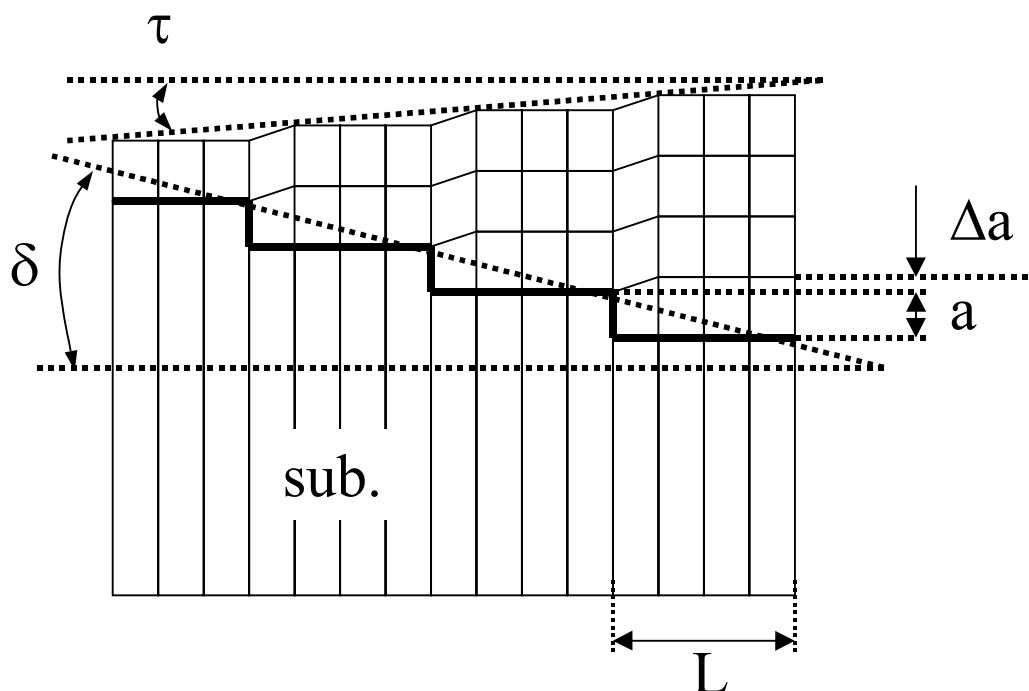


Рис. 3.3. К выводу выражения (3.19) с помощью геометрической модели бездефектного сопряжения решеток слоя и подложки, [79]. Отклонение среза подложки δ ; период решетки a ; длина ступени L . Период решетки слоя $(a + \Delta a)$; отклонение кристаллографической плоскости слоя от кристаллографической плоскости подложки τ :

$$\operatorname{tg} \tau = \Delta a / L = (\Delta a / a) \cdot (a / L) = \varepsilon_{zz} \cdot \operatorname{tg} \delta.$$

вычисленными по формулам [12], что подтверждает эквивалентность подходов на основе соотношения (3.18) и «кристаллографического» [12].

3.2.3. Теоретический расчет триклинной дисторсии решетки слоя

Из общих соображений представляется, что деформация решетки слоя, псевдоморфно сопряженного с подложкой, должна быть решением задачи теории

упругости с учетом условий механического равновесия и граничных условий. Как было показано в [7], полное аналитическое решение возможно лишь на симметричных срезах, сингулярных плоскостях типа (001), (111) и (110). Эксперименты показывают, что псевдоморфные слои устойчиво растут и на других плоскостях, и на вицинальных срезах (строго говоря, срезать кристалл точно по атомной плоскости невозможно, и все искусственно созданные срезы вицинальны). Это доказывает, что однозначное решение задачи должно существовать в общем случае, хотя оно может быть не аналитичным.

Очень простое решение существует для угла разориентации плоскости (001) слоя относительно подложки, τ , когда срез отклонен от (001) на угол δ [79, 80, 12]:

$$\tau = \varepsilon_{zz} \cdot \operatorname{tg} \delta. \quad (3.19)$$

Это решение было получено на основе геометрической модели бездефектного сопряжения решеток слоя и подложки, см. рис. 3.3. Оно хорошо совпадает с экспериментальными данными, полученными различными авторами для слоев и сверхрешеток. Авторы [12], в частности, исследовали случай произвольного направления отклонения среза. Было подтверждено, что плоскость отклонения угла τ от нормали совпадает с плоскостью δ -отклонения, а величина τ описывается (3.19). Аналогичное выражение легко получить и из общего требования равенства периодов решеток слоя и подложки в плоскости сопряжения, см. рис. 3.4. При этом не приходится прибегать к построению модели гетероперехода на вицинальной поверхности подложки.

Решение общей задачи без учета изгиба гетеросистемы, т.е. для толстой подложки, было предложено ранее для сингулярных, но произвольных кристаллографических плоскостей среза подложки [11]. Авторы [11] использовали тот факт, что дисторсия (U_{ij} , или A'_{ij} в обозначениях [11]) в

плоскости сопряжения равна нулю. Известно, что при наличии такого сечения можно ввести вспомогательный вектор, a_i , и записать тензор как произведение двух векторов: $U_{ij}=a_i l_j$, где l_j – единичный вектор нормали к плоскости сопряжения (среза). Это снижает число неизвестных с 9-и компонент тензора U_{ij} до 3-х компонент вектора a_i . По своему физическому смыслу вектор $\mathbf{a}$ показывает направление, куда при мысленном эксперименте сдвигаются все атомы слоя,

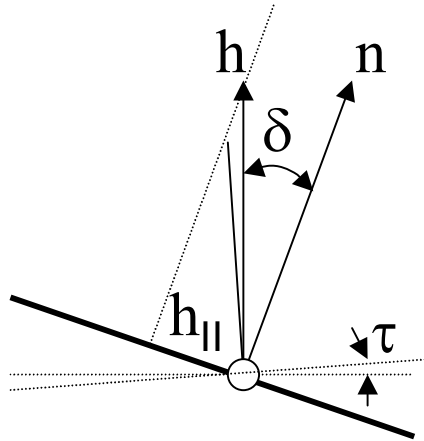


Рис. 3.4. К выводу в обратном пространстве выражения (3.19) для бездефектного сопряжения решеток слоя и подложки.

n - нормаль к плоскости сопряжения; h - вектор обратной решетки подложки; δ - угол отклонения плоскости среза.

Условие бездефектного сопряжения $h_{\parallel} = \text{const}$ для векторов обратной решетки всех слоев на этой подложке, $h = h_{\parallel} / \sin \delta$. Тогда изменение h при переходе от подложки к слою можно записать в дифференциальной форме:

$$dh/d\delta = h_{\parallel} \cos \delta / \sin^2 \delta.$$

Поскольку $d\delta = \tau$; $dh/h = \varepsilon_{zz}$, то приходим к (3.19).

первоначально изотропно сжатого до согласования с подложкой и жестко приклеенного к подложке (первый шаг мысленного эксперимента), а затем освобожденного (второй шаг) [11]. По способу [11] направление вспомогательного вектора $\mathbf{a}$ определяется из следующего соотношения, записанного из условия свободной поверхности слоя:

$$a_1 : a_2 : a_3 = [l_1 / (C_{44} - l_1^2 \cdot C)] : [l_2 / (C_{44} - l_2^2 \cdot C)] : [l_3 / (C_{44} - l_3^2 \cdot C)],$$

где $C = 2C_{44} - C_{11} + C_{12}$; C_{ij} – упругие модули слоя; l_i – вектор нормали к поверхности. Модуль вектора $\mathbf{a}$ определяется после этого из соотношения:

$$a_1[C_{11}l_1^2 + C_{44}(l_2^2 + l_3^2)] + a_2 \cdot l_1 \cdot l_2(C_{12} + C_{44}) + a_3 \cdot l_1 l_3(C_{12} + C_{44}) + \varepsilon_0 \cdot l_1(C_{11} + 2C_{12}) = 0,$$

где ε_0 – начальное рассогласование периодов решетки слоя и подложки.

Сдвиг угла $\Delta\theta$ произвольной отражающей плоскости слоя $\mathbf{h}$ определяется выражением [11]:

$$-\Delta\theta \operatorname{ctg}\theta = (\Delta d/d)_h = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{l}), \quad (3.20)$$

где $(\mathbf{h}, \mathbf{a})$ и $(\mathbf{h}, \mathbf{l})$ – углы между нормалью к отражающей плоскости и векторами $\mathbf{a}$ и $\mathbf{l}$.

1. Дополнительный разворот плоскости $\mathbf{h}$ вокруг оси ω , когда плоскость дифракции задана векторами $\mathbf{h}$ и $\mathbf{l}$ [11]:

$$\Delta\varphi = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot \sin(\mathbf{h}, \mathbf{l}). \quad (3.21)$$

Полный сдвиг $-\Delta\omega_{\pm} = -\Delta\theta \pm \Delta\varphi$.

В нашей работе этот способ был применен к вицинальному срезу, которому можно приписать нецелые индексы Миллера (hkl) . Кроме того, в этом случае нормаль к плоскости среза не лежит в плоскости дифракции, поэтому выражение (3.21) несколько усложняется.

Пусть плоскость дифракции задана вектором $\mathbf{h}$ и дополнительным $\mathbf{n}$, тогда:

$$\Delta\varphi = |\mathbf{a}| \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{a}) \cdot [\cos(\mathbf{l}, \mathbf{n}) - \cos(\mathbf{h}, \mathbf{l}) \cdot \cos(\mathbf{h}, \mathbf{n})] / \sin(\mathbf{h}, \mathbf{n}). \quad (3.22)$$

В нашем эксперименте, как и в [12], на ось вращения φ в экваториальную плоскость дифрактометра выводили ось $[001]$, этим задавали $\mathbf{n} = [001]$. Такой вариант юстировки упрощает эксперимент, поскольку симметрично эквивалентные отражения (115) находятся поворотом вокруг $[001]$ при близких углах ω .

Исходными данными для решения служат: величина несоответствия периодов решетки слоя и подложки, вектор нормали среза, вектор оси вращения

и упругие модули слоя.

В табл. 3.2 приведены рассчитанные этим методом значения $\Delta\omega$, U_{ij} и соответствующие кристаллографические величины.

3.2.4. Сравнение теоретических и экспериментальных данных

Из табл. 3.2 следует, что различие между вычисленными и экспериментальными $\Delta\omega$ находятся в пределах погрешности эксперимента. В случае более точного эксперимента (образец 3) согласие улучшается. Согласуются и остальные величины с учетом переноса ошибок в вычислениях. Полученный результат может служить доказательством того, что независимо от механизмов роста деформация псевдоморфного слоя определяется условиями механического равновесия ЭС. В частности, равенство (3.19) для $h = (001)$ непосредственно следует из (3.20) и (3.21):

$$\Delta\varphi_{(001)} = (\Delta d/d)_{(001)} \cdot \operatorname{tg} \delta.$$

Из табл. 3.2 видно также, что вычисленные U_{xx} , U_{yy} , U_{xy} , $U_{yx} < 1 \cdot 10^{-5}$. Это позволяет на уровне экспериментальных погрешностей использовать приближение $U_{xx} = U_{yy} = U_{xy} = U_{yx} = 0$ и оправдывает сокращенный вариант эксперимента с использованием лишь набора (115).

3.3. Частично релаксированные слои. Случай больших деформаций

Предыдущее рассмотрение выполнено в приближении малых деформаций, что не всегда справедливо. В работе [A14] проведена оценка систематических погрешностей, возникающих при рентгенодифракционном анализе эпитаксиальных гетероструктур с большим рассогласованием периодов решетки слоя и подложки. Рассмотрены алгоритмы, устойчивые к данному типу ошибок.

Рентгеновская дифракция широко используется при анализе полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур с большим рассогласованием периодов решетки слоя и подложки. В их числе $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, Ge_xSi_{1-x}/Si , $In_xGa_{1-x}N/\alpha-Al_2O_3$ и многие другие. Спектры рентгеновской дифракции одного порядка отражения таких гетеросистем простираются на несколько градусов. Между тем, обычно используемые программы расчета спектра по динамической теории работают в приближении малой окрестности брегговского максимума. Известны попытки расширить область действия алгоритмов (см., например, [58,78]). Недавно была продемонстрирована возможность использования уравнений динамической дифракции при довольно больших отклонениях угла [81,5]. Авторами [81] сделан вывод, что при отклонении $\Delta\theta > 0,2^\circ$ прежние программы дают заметную ошибку. Поэтому встает вопрос о переработке программного обеспечения рентгеновской дифрактометрии.

3.3.1. Постановка задачи

Проведем оценку величины погрешностей на конкретных примерах, выполним анализ источников и предложим способы преодоления ошибок.

Говоря о погрешностях, мы имеем в виду не статистические погрешности измерений и вычислений, а систематические погрешности, возникающие из-за несоответствия модели и объекта. Для их оценки зададим на конкретном примере «точную» модель и сравним приближенные решения с точными.

Будем считать, что в эпитаксиальном слое создан идеальный твердый раствор замещения. Для примера возьмем слой $In_xGa_{1-x}As$ на подложке $GaAs(001)$, где несоответствие периодов достигает 7,2% при $x = 1$. Этот пример представляет и практический интерес, поскольку структуры в виде самоорганизованных

островков с большим x в настоящее время широко исследуются, в том числе, и методами рентгеновской дифракции [A39,A40,A42]. Используем в «точной» модели 3 приближения:

1. Выполняется закон Вегарда. Сохраняется линейная зависимость параметра решетки от концентрации твердого раствора. Считаем, что упругие модули C_{ij} также линейно зависят от концентрации. Эти ограничения не являются принципиальными для численного алгоритма решения обратной задачи. Важна лишь однозначность зависимости, а сама она может быть задана либо функционально, либо таблично.
2. Считаем, что упругая деформация слоя даже в присутствии частичной релаксации не имеет сдвиговых компонент. Этому условию с определенной степенью точности удовлетворяют сингулярные плоскости типа (100), (111) и (110) кубического кристалла.
3. Выполняется закон Пуассона. Упругая деформация по нормали к поверхности линейно зависит от деформации в плоскости сопряжения, и коэффициент пропорциональности для плоскости (001) имеет вид $(-2C_{12}/C_{11})$. При этом мы не используем полный тензор деформации для описания состояния слоя, т.к. деформация сильная. Вместо этого, считаем слой тетрагональным кристаллом.

3.3.2. Решение прямой задачи

Проведем расчет углов дифракции по заданным параметрам слоя $In_xGa_{1-x}As$ на подложке $GaAs(001)$, т.е. решим прямую задачу.

Период решетки твердого раствора:

$$a_x = a_{GaAs} \cdot (1-x) + a_{InAs} \cdot x. \quad (3.23)$$

Упругие модули слоя:

$$C_{ij}(x) = C_{ij}(\text{GaAs}) \cdot (1-x) + C_{ij}(\text{InAs}) \cdot x. \quad (3.24)$$

Несоответствие периодов решетки слоя и подложки (относительно подложки): $\varepsilon_0 = (a_x - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{GaAs}}$. Упругая деформация слоя в плоскости гетероперехода относительно ненапряженного состояния слоя, а не подложки как в приближенном равенстве (3.4), имеет вид: $e_{xx} = -\varepsilon_0 \cdot \text{RES} \cdot a_{\text{GaAs}}/a_x$. Долю остаточных упругих деформаций задаем, как и ранее, коэффициентом RES, который равен нулю для полностью релаксированного слоя и $\text{RES} = 1$ для когерентно сопряженного. Рассматриваем случай изотропной релаксации $e_{xx} = e_{yy}$.

Период решетки слоя в плоскости гетерограницы:

$$a = a_x \cdot (1 + e_{xx}). \quad (3.25)$$

По нормали к поверхности:

$$c = a_x \cdot (1 - e_{xx} \cdot 2C_{12}/C_{11}). \quad (3.26)$$

При плоскости среза (001) величины “а” и “с” это периоды тетрагональной решетки деформированного слоя. Межплоскостные расстояния для плоскости (hkl) вычисляем по кристаллографической формуле для тетрагональной сингонии

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2. \quad (3.27)$$

Дифракционные углы – по формуле: $\theta_{hkl} = \arcsin(\lambda/2 \cdot d_{hkl})$, где λ - длина волны излучения.

Численные константы для расчетов взяты из работ [11,82]:

$a_{\text{GaAs}} = 0,56537$ нм; $a_{\text{InAs}} = 0,60584$ нм; $C_{11}(\text{GaAs}) = 118,8$ ГПа; $C_{11}(\text{InAs}) = 83,3$; $C_{12}(\text{GaAs}) = 53,7$; $C_{12}(\text{InAs}) = 45,3$. Излучение - $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 0,154059$ нм.

В экстремальном по деформации случае $x = 1$, $\text{RES} = 1$ для слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке $\text{GaAs}(001)$ расчет дает $2\theta_{004} = 56,606^\circ$; $2\theta_{404} = 92,500^\circ$. Углы для подложки: $2\theta_{004} = 66,047^\circ$; $2\theta_{404} = 100,838^\circ$.

3.3.3. Алгоритм решения обратной задачи

Считаем данными вычисленные углы и восстанавливаем значения x и RES.

Точное решение итерационным методом можно описать следующим образом.

- Межплоскостные расстояния вычисляем по формуле $d_{hkl} = \lambda/2 \cdot \sin(\theta_{hkl} + \Delta)$, где поправка Δ вводится в эксперименте с использованием подложки как эталона. В нашем случае используются вычисленные углы, поэтому $\Delta = 0$.

- Период решетки слоя “с” находим по симметричному отражению $c = 4 \cdot d_{004}$.

- Период решетки “а” вычисляем из уравнения (3.27) для d_{404} :

$$a = (1/c^2 - 1/16d_{404}^2)^{-1/2}.$$

- Упругую деформацию e_{xx} вычисляем из системы уравнений (3.25) и (3.26) по формуле:

$$e_{xx} = (a-c)/[(a \cdot 2C_{12}/C_{11}) + c]. \quad (3.28)$$

Упругие модули твердого раствора на этом этапе неизвестны, поэтому в качестве первого приближения используем модули GaAs.

- Далее из (3.25) вычисляем период решетки твердого раствора, $a_x = a/(1 + e_{xx})$, и из (3.23) величину x в первом приближении.
- Следующее приближение состоит в пересчете $C_{ij}(x)$ по (3.24) и в уточнении e_{xx} (3.28), a_x и x . Даже в нашем примере сильно деформированного слоя оказалось достаточно двух итераций, чтобы снизить погрешность в “ x ” до 1%.

3.3.4. Погрешности приближений

Погрешности вычислим, вводя приближения по одному в описанный алгоритм:

- а) приближение $\Delta d/d = -\Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta$ при вычислении межплоскостных расстояний

слоя приводит к погрешности $\Delta x = -12\%$ (вместо $x=100\%$ получаем концентрацию твердого раствора 88%). Здесь $\Delta\theta$ - разность углов слоя и подложки. При работе с пиками затруднение легко преодолевается использованием точного выражения $\Delta d/d = (\sin\theta_l - \sin\theta_s)/\sin\theta_l$, где θ_l и θ_s - углы для слоя и подложки, либо вышеописанным способом с введением поправки в угол θ_l ;

б) использование упругих модулей подложки вместо модулей твердого раствора дает $\Delta x = +10\%$. Преодолевается итерационным алгоритмом, описанным выше, где эта погрешность относится к первому шагу;

в) приближение линейной теории упругости. Если для деформации решетки вдоль наклонного направления $[101]$ использовать линейное тензорное соотношение $\varepsilon(I) = \varepsilon_{ij}l_i l_j$, то получим погрешность $\Delta x = -11\%$. Причина в том, что из-за сильной тетрагональной деформации плоскость (101) наклонена в нашем примере на 4° к исходной в кубической решетке. Выход состоит в использовании метрики деформированного кристалла – кристаллографических формул для тетрагональной сингонии на срезе (001), или тригональной на срезе (111).

Таким образом, при рентгенодифракционном анализе эпитаксиальных гетероструктур с большим рассогласованием периодов решетки слоя и подложки традиционные алгоритмы обработки данных приводят к большим погрешностям, но алгоритм определения упругой деформации и концентрации твердого раствора по координатам нескольких дифракционных пиков достаточно легко модифицируется без ограничения по величине рассогласования. Следует отметить, что отдельные элементы такой модифицированной схемы использовались и ранее. В методических пособиях последних лет используется модифицированная методика этого типа, см., например, пособие [5]. Однако

описание алгоритма и рабочие формулы у разных авторов существенно различаются.

3.4. Оценка состава твердого раствора с использованием конуса нулевой деформации

Обычно при исследовании эпитаксиальных слоев состав является более важным параметром, чем величина упругих напряжений. Однако упругая деформация существенно влияет на результат анализа, т.к. это не поправка второго порядка малости. Если измеряется симметричное отражение некоторого слоя на $GaAs(001)$, и упругие модули слоя близки к $GaAs$, то неучет упругой деформации вносит ошибку $(\epsilon_{33} - \epsilon_0)/\epsilon_0 = 2C_{12}/C_{11} \approx 0,9$, т.е. 90%.

Между тем, легко заметить, что существуют направления в решетке слоя, где упругая деформация равна нулю, а значит, измеряемая величина рассогласования обусловлена только составом твердого раствора. Действительно, знаки упругой деформации по нормали к поверхности и в плоскости слоя противоположны, поэтому, под некоторым углом между ними выполняется условие $e(I)=0$,

$$e_{ij}l_i l_j = 0, \quad (3.29)$$

где I - единичный вектор. Для плоскости слоя (001) тензор e_{ij} содержит только диагональные компоненты. В приближении изотропной релаксации $e_{11} = e_{22}$, и $e_{33} = -e_{11} \cdot 2C_{12}/C_{11}$. Тогда условие (3.29) ведет к

$$(l_1^2 + l_2^2)/l_3^2 = 2C_{12}/C_{11}. \quad (3.30)$$

По геометрическому смыслу $(l_1^2 + l_2^2)/l_3^2 = \tan^2 \varphi$, где φ - угол между вектором I и осью z , поэтому все вектора I , удовлетворяющие (3.30), лежат на круговом конусе с осью вращения вдоль оси z и углом полураствора φ_0 ,

$$\tan^2 \varphi_0 = 2C_{12}/C_{11}. \quad (3.31)$$

Можно заметить аналогию ситуации с тепловым расширением кальцита [83], где коэффициенты теплового расширения по оси z (α_3) и в плоскости, перпендикулярной к оси z (α_1), имеют противоположные знаки, в результате чего возникает конус нулевого расширения под углом φ_0 к оси z , $\text{tg}^2 \varphi_0 = -\alpha_3/\alpha_1$. Важно, что угол раствора конуса не зависит от величины деформации, а определяется только константами кристалла.

Затруднение состоит в том, что в монокристалле не может быть плоскости точно под углом φ_0 . Однако может присутствовать плоскость, близкая к этому условию. В таблице 3.3 приведены расчетные значения угла φ_0 для трех ориентаций кубических слоев различных веществ. Расчет выполнен в системе координат слоя, аналогично случаю (001). Связь ϵ_{33} и ϵ_{11} записана из условия свободной поверхности $\sigma_{33} = 0$, а компоненты тензора C_{ijkl} взяты из [82] и

Таблица 3.3. Угол полураствора конуса нулевой упругой деформации для 3-х ориентаций поверхности слоя, град.

Вещество слоя	Ориентация поверхности слоя		
	(001)	(111)	(110)
Si	41,3	33,5	35,5
Ge	40,9	31,4	33,9
GaAs	43,6	34,2	36,6
AlAs	42,4	35,7	37,4
InAs	46,2	37,0	39,4
InP	46,7	38,3	40,4
Бликие плоскости (hkl), φ , град.	(101), 45 (335), 40,3	(311), 29,5 (110), 35,3 (511), 38,9	(111), 35,3 (511), 35,3

преобразованы к новой системе координат.

Аналогичные соотношения легко могут быть записаны также и для

ромбоэдрических или гексагональных по симметрии слоев ориентации (0001), где $e_{33} = -e_{11} \cdot 2C_{13}/C_{33}$.

Из таблицы видно, что в случае твердого раствора $In_xGa_{1-x}As$, φ_0 изменяется от $43,6^\circ$ для чистого $GaAs$ до $46,2^\circ$ для чистого $InAs$, поэтому наклон 45° делает межплоскостное расстояние $d_{(404)}$ слабо чувствительным к упругой деформации. Измерив положение одного пика (404), мы можем вычислить период решетки кристалла, не искаженный упругой деформацией при любой степени пластической релаксации.

Ситуация осложняется тем, что пластическая релаксация слоя может происходить анизотропно, т.к. плотность дислокаций несоответствия по ортогональным диагональным направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ может сильно различаться. В слоях ориентации (001) со структурой сфалерита это особенно заметно на начальных стадиях релаксации по причине различия в энергии α - и β -дислокаций [28]. Симметрия оси 4-го порядка понижается до оси 2-го порядка. В плоскости слоя главные оси тензора e'_{ij} идут по диагональным направлениям. В этих осях тензор e'_{ij} – диагональный, однако, в кристаллографических осях тензор имеет недиагональные сдвиговые компоненты, и выражение (3.31) несправедливо. Запишем условие (3.30) в новых осях:

$$e'_{11} l_1^2 + e'_{22} l_2^2 - (e'_{11} + e'_{22}) l_3^2 C_{12}/C_{11} = 0, \quad (3.32)$$

где l_i – компоненты вектора в новых осях. Связь $e'_{33} = - (e'_{11} + e'_{22}) C_{12}/C_{11}$ сохраняется и в этих осях, в чем легко убедиться, расписав условие $\sigma'_{33} = 0$ и преобразовав к новым осям тензор упругих модулей. Из (3.32) видно, что конус нулевых деформаций не круговой: углы φ_0 при $l_1 = 0$ и $l_2 = 0$ различаются и зависят не только от упругих модулей, но и от величины анизотропии упругой деформации. Однако в частном случае при $l_1 = l_2$ получаем выражение,

повторяющее (3.30). В кристаллографических осях этому условию удовлетворяют рефлексы из зон $(h0l)$ и $(0kl)$, поэтому, при использовании асимметричного отражения (404) использование представления о конусе нулевой деформации (3.31) остается справедливым.

Из проведенного рассмотрения следует также и то, что описанное в предыдущем параграфе измерение упругих напряжений и концентрации твердого раствора с использованием асимметричного отражения (404) не позволяет восстановить истинное анизотропное в плоскости распределение упругих (и пластических) деформаций, но дает среднее значение $(e'_{11} + e'_{22})$. Преимуществом является достаточность одного (а не двух) асимметричного отражения для определения правильного значения концентрации и средней в плоскости слоя упругой деформации.

3.5. Влияние изгиба гетеросистемы на результаты анализа

Более полный анализ напряженной гетеросистемы проводится с учетом изгиба [7], что на практике редко делается, т.к. в случае тонких слоев поправки невелики. Можно, однако, поставить вопрос об оценке погрешностей в анализе, возникающих за счет неучета изгиба, и об оценке поправок [A125]. С этой целью рассмотрим простейший случай тонкого слоя (l) на толстой подложке (L), см. рис. 3.5. Нарисован случай, когда период решетки слоя больше, чем у подложки. Слой сжат в плоскости сопряжения, а противодействующие упругие напряжения растяжения, приложенные к поверхности подложки, изгибают ее. За счет изгиба слой и верхняя часть подложки расширяются по сравнению с неизогнутым состоянием, происходит частичная релаксация упругой энергии системы.

Из-за условий неразрывности, радиус изгиба гетеросистемы постоянен по толщине [8]. Обозначим его R , и будем считать изгиб изотропным в плоскости.

Тогда упругая деформация подложки, $e_{11}^{(s)} = e_{22}^{(s)}$, и упругие напряжения, $\sigma_{11}^{(s)} = \sigma_{22}^{(s)}$, линейно зависят от координаты z :

$$\sigma_{11}^{(s)}(z) = (z-z_0) \cdot G_s/R,$$

где z_0 – положение некоторой недеформированной плоскости внутри подложки, 0-сечения, см. рис. 3.5, а G_s – комбинация упругих модулей подложки, $\sigma_{11}^{(s)}(z) = G_s \cdot e_{11}^{(s)}$. Для слоя (001) $G_s = C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}$.

Условия механического равновесия включают в себя баланс сил и моментов.

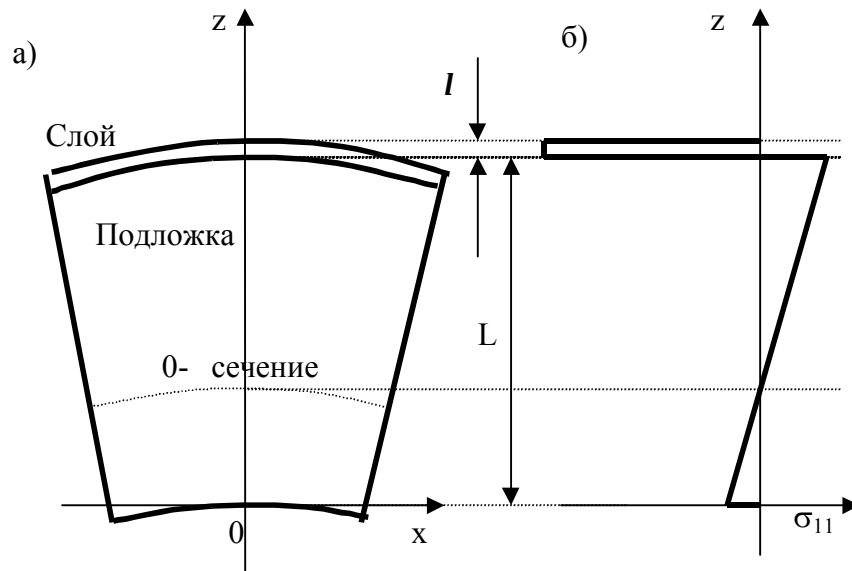


Рис. 3.5. Схема гетеросистемы с изгибом (а), и эпюра упругих напряжений (б). Изгиб сильно преувеличен для наглядности.

Запишем их в интегральном виде [34], считая слой однородно напряженным,

$\sigma_{11} = \text{const}$, поскольку он тонкий:

$$\int_0^L \sigma_{11}^{(s)}(z) \cdot dz = \sigma_{11} \cdot l \quad (3.33)$$

$$\int_0^L \sigma_{11}^{(s)}(z) \cdot z \cdot dz = \sigma_{11} \cdot l \cdot L. \quad (3.34)$$

В целях упрощения решения разделим эпюру упругих напряжений в подложке на сумму двух компонент так, чтобы в каждом из двух условий

осталась только одна компонента:

$$\sigma_{11}^{(s)}(z) = \sigma_R(z) + \sigma_u,$$

где $\sigma_R(z)$ - чисто изгибная со средним значением равным нулю, а σ_u - постоянная по толщине, равная среднему значению $\sigma_{11}^{(s)}(z)$, см. рис. 3.6. Из симметрии задачи следует, что нулевое сечение на чисто изгибной эпюре проходит через середину подложки, $z_0 = L/2$. Это справедливо либо для тонких слоев, либо для случая одинаковых упругих модулей слоя и подложки. Перенесем в эту точку

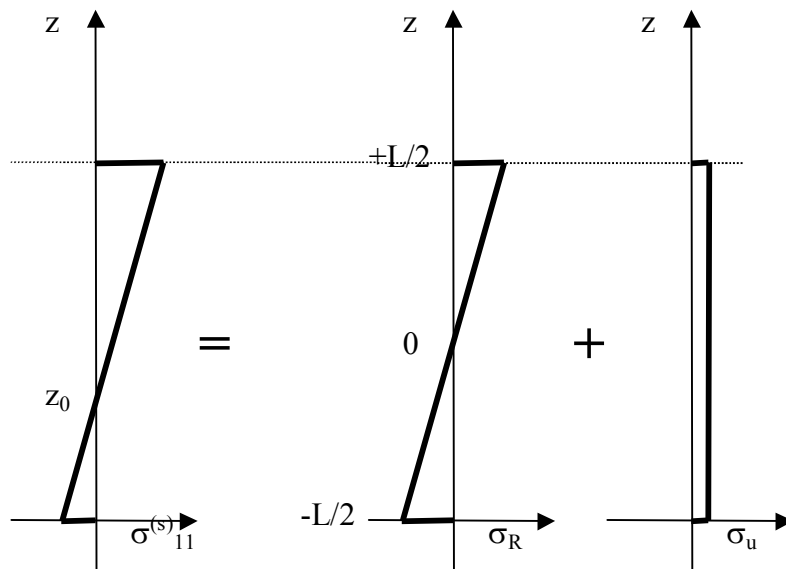


Рис. 3.6. Разделение эпюры упругих напряжений в подложке на сумму двух компонент, чисто изгибную σ_R , линейно зависящую от z , и однородную деформацию, постоянную составляющую σ_u .

начало координат и перепишем условия баланса сил:

$$\sigma_u \cdot L = \sigma_{11} \cdot l$$

и моментов:

$$\int_{-L/2}^{L/2} \frac{z}{R} G dz = \sigma_{11} \cdot l \cdot L/2,$$

откуда: $G \cdot L^3 / 12R = \sigma_{11} \cdot L \cdot l / 2$; $\sigma_u = G \cdot L / 6R$.

Суммарная эпюра подложки:

$$\sigma_{11}^{(s)}(z) = \sigma_R(z) + \sigma_u = G \cdot z / R + G \cdot L / 6R,$$

где z отсчитывается от середины подложки. Положение 0- сечения находим из уравнения: $\sigma_{11}^{(s)}(z_0) = 0$, откуда $z_0 = -L/6$, т.е. 0- сечение находится на высоте $L/3$ от нижней поверхности подложки.

Упругие напряжения в верхней части подложки:

$$\sigma_{11}^{(s)}(L/2) = 2GL/3R. \quad (3.35)$$

Упругие напряжения в слое:

$$\sigma_{11} = G \cdot L^2 / 6RI. \quad (3.36)$$

Это соотношение позволяет по кривизне подложки определять упругие напряжения в слое, и известно как формула Стоуни (см. раздел 1.3).

Из (3.35) и (3.36) найдем соотношение упругих напряжений на двух сторонах гетерограницы:

$$\sigma_{11}^{(s)}(L/2) / \sigma_{11} = 4/L. \quad (3.37)$$

Это позволяет оценить погрешности, возникающие из-за не учета изгиба.

Происхождение погрешностей - предположение о том, что подложка - недеформированный кубический кристалл, между тем как измерения ведутся "на отражение", т.е. в качестве эталона используется наиболее сильно деформированная верхняя область подложки, см. рис. 3.5. Если срез (001), то это тетрагональная по симметрии деформация со свободной поверхностью:

$$e_{33}^{(s)} = e_{11}^{(s)} (-2C_{12}/C_{11}),$$

и эту величину следует учесть в экспериментально измеренной величине ϵ_{ij} рассогласования периодов слоя и подложки, см. рис. 3.7.

При равенстве упругих модулей слоя и подложки соотношение (3.37) переходит и на упругие деформации в области гетероперехода:

$$e_{11}^{(s)} / e_{11} = 4/L. \quad (3.38)$$

Рассмотрим вначале простой случай псевдоморфного слоя, рис. 3.7а. Слой упруго деформирован от исходного до фактического периода решетки подложки в области гетероперехода, $\varepsilon_{11} = 0$,

$$e_{11} = -\varepsilon_0 + e_{11}^s. \quad (3.39)$$

По нормали к поверхности отсчет от деформированной подложки дает:

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_0 + e_{33} - e_{33}^{(s)}(L/2) = \varepsilon_0 + e_{11}(-2C_{12}/C_{11}) - e_{11}^{(s)}(-2C_{12}/C_{11}) \quad (3.40)$$

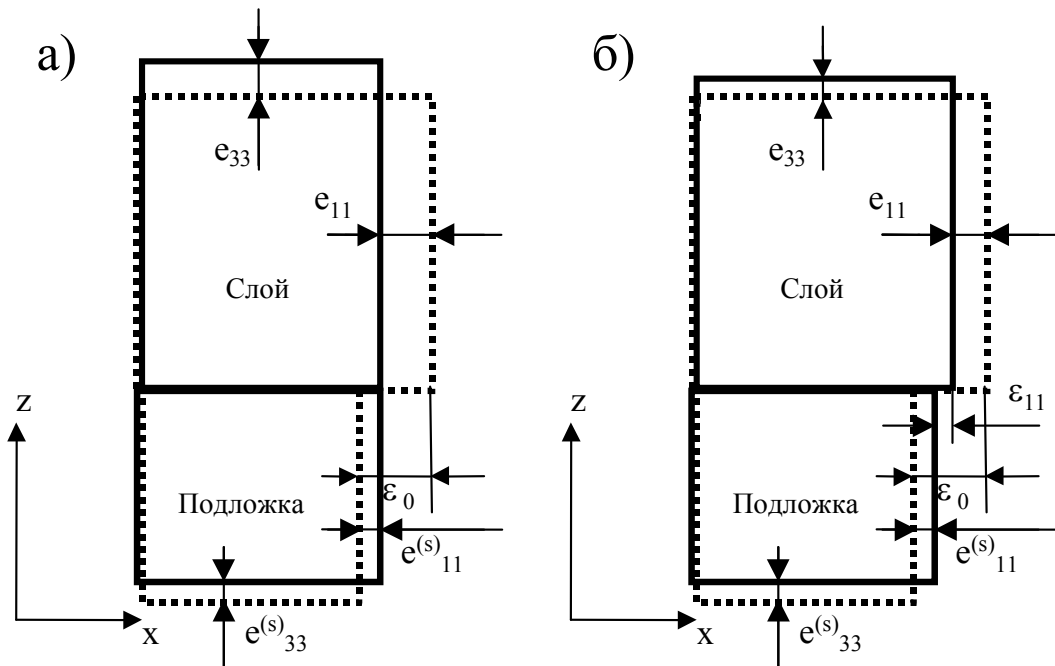


Рис. 3.7. Схема состояния псевдоморфного (а) и частично релаксированного слоя (б) на деформированной подложке.

и с учетом (3.39)

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_0(1 + 2C_{12}/C_{11}),$$

что совпадает с соотношением (3.16). Это связано с тем, что в направлении оси z дополнительная деформация слоя равна дополнительной деформации подложки (при равенстве упругих модулей), а их разность равна нулю, см. рис. 3.7. В результате, величина ε_0 и связанная с ней концентрация твердого раствора,

вычисляются по (3.17), (3.13) корректно, несмотря на не учет изгиба. Другими словами, полная деформация слоя относительно подложки ε_{33} измеряется по сдвигу пика слоя относительно пика подложки. При изгибе системы оба пика сдвигаются в одну сторону на одинаковое расстояние, поэтому оценка ε_0 остается не сдвинутой.

Упругая деформация слоя содержит погрешность на величину e_{11}^s , что с учетом связи (3.38) приводит к

$$e_{11} = -\varepsilon_0 / (1 + 4l/L).$$

Оценка $e_{11} = -\varepsilon_0$ завышена, поскольку имеет место частичная релаксация напряжений за счет изгиба, однако, коэффициент завышения известен, и его можно использовать в качестве поправочного. В табл. 3.4 приведена величина

Таблица 3.4. Поправка к упругой деформации слоя, учитывающая изгиб гетеросистемы.

Толщина слоя, l , мкм	0,1	1	5
Поправка, %	-0,2	-2	-10

Примечание: Толщина подложки $L = 200$ мкм.

этой поправки для слоев различной толщины. Видно, что для слоев с толщиной менее 5 мкм при толщине подложки $L = 200$ мкм поправка незначительна, т.к. статистическая погрешность измерения упругой деформации обычно $> 10\%$.

Более общий случай частично релаксированного слоя, когда $RES < 1$, изображен на рис. 3.7(б). При измерении относительно подложки система уравнений типа (3.9), (3.10) с учетом (3.40) принимает вид:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_0 + (e_{11} - e_{11}^{(s)})$$

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_0 + (-2C_{12}/C_{11}) \cdot (e_{11} - e_{11}^{(s)}),$$

где в сравнении с (3.9), (3.10) величина e_{11} заменена на $(e_{11} - e_{11}^{(s)})$. Отсюда следует, что экспериментально измерив ε_{11} и ε_{33} , и используя решение, не учитывающее изгиб, мы получим правильное значение ε_0 . Значение упругой деформации - завышенное, как и в случае псевдоморфного слоя, в $(1 + 4/L)$ раз. Пластическая деформация в области гетероперехода определяется в этом приближении правильно, поскольку равна ε_{11} , см. рис. 3.7(б).

3.6. Выводы по главе 3

1. Таким образом, измерение положения дифракционных пиков слоя позволяет оценить состав твердого раствора и упругие напряжения в слое. Упругую деформацию удастся выделить по анизотропии деформации, решая задачу о механическом равновесии системы. Этот подход работает в том числе и на vicинальных поверхностях подложки, с отклонением среза от точной кристаллографической плоскости. Оставшаяся после вычитания упругой деформации из экспериментальной изотропная часть деформации слоя относительно решетки чистого вещества приписывается изменению периода за счет образования твердого раствора. Если раствор бинарный и состав известен, то однозначно и достаточно точно определяется концентрация твердого раствора. Рассогласование периодов слоя и подложки в плоскости гетероперехода дает оценку пластической деформации.
2. При анализе эпитаксиальных гетероструктур с большим рассогласованием периодов решетки слоя и подложки традиционные алгоритмы обработки данных приводят к большим погрешностям, но алгоритм определения упругой деформации и концентрации твердого раствора по координатам нескольких

дифракционных пиков достаточно легко модифицируется без ограничения по величине рассогласования.

3. В решетке слоя существуют направления, где упругая деформация равна нулю, а значит, измеряемая величина рассогласования обусловлена только составом твердого раствора. Такие направления образуют "конус нулевых деформаций". Это позволяет выполнять экспрессный анализ состава по одному отражению от плоскости, нормаль к которой близка к конусу нулевых деформаций.
4. Более полный анализ напряженной гетеросистемы проводится с учетом изгиба. Анализ возникающих при этом поправок показывает, что концентрация твердого раствора, вычисляется корректно, несмотря на не учет изгиба. Пластическая деформация в области гетероперехода также определяется в этом приближении правильно. Оценка упругой деформации слоя содержит погрешность, она систематически завышена, но может быть исправлена с помощью поправочного коэффициента в приближении равенства упругих модулей слоя и подложки.
5. Существуют ограничения описанного подхода, достаточно очевидные из проведенного изложения:
 - по положению пика неоднородного по составу слоя определяются лишь усредненные значения упругой деформации и состава;
 - из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по периодам решетки и упругим модулям твердых растворов обычно приходится использовать линейное приближение для зависимости этих величин от состава;

- в случае перекрытия пиков возникает их сдвиг, что приводит к погрешностям. В этом случае требуется анализ полного спектра, что обсуждается в двух последующих главах.

Глава 4.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ В РАМКАХ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

4.1. Области применения кинематического приближения

Кинематическое приближение (приближение однократного рассеяния) по своему смыслу применимо, когда длина когерентности решетки кристалла много меньше экстинкционной длины. Интенсивность дифрагированной волны в этом случае много меньше интенсивности падающей. Это условие хорошо выполняется для мелкокристаллических образцов и в случае тонких слоев. В разделе 4.2 приведен пример использования кинематического приближения к анализу слоев высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ толщиной около 10 нм. При толщине менее 10 периодов решетки существенной становится дискретность кристалла, на картину дифракции влияет сорт атомов, которым начинается и заканчивается слой. Более строго приходится относиться даже к понятию "толщина слоя".

Кинематическое приближение часто используют также для теоретического исследования закономерностей вида спектров, опираясь на развитый аппарат фурье-преобразований, [18]. В главе 1 был рассмотрен пример такого подхода к задаче разделения дифракционного спектра на брегговские максимумы и диффузное рассеяние. В главе 5, посвященной динамическому рассеянию, будет проведено сравнение двухволнового динамического и «однощелевого» кинематического приближений. В разделе 4.3 настоящей главы, на основе кинематического приближения рассмотрена задача о модуляции сверхпериодом брегговского отражения кристаллического слоя в многослойной структуре с аморфными прослойками. Показано, что в случае рентгеновских зеркал

модуляция теряется из-за слишком высоких требований к однородности толщины аморфной прослойки. Предложено также построение вспомогательной структуры в надпространстве, которое помогает объяснить близость спектра структуры, модулированной по периоду и углу наклона плоскостей, к спектру структуры, модулированной только по весу.

В разделе 4.4 кинематическое приближение применено для моделирования спектров РД неоднородных твердых растворов. В приближении "поля валентных сил" вычисляются координаты атомов неоднородного эпитаксиального твердого раствора в механически равновесном состоянии системы. Фурье-обращение полученного таким образом распределения атомов дает вид спектров РД. Это позволило объяснить некоторые особенности РД анализа самоорганизованных островков на поверхности и внутри когерентной с ними матрицы.

4.2. Рентгеновская дифрактометрия тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

4.2.1. Постановка задачи

Пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) с толщиной порядка 10 нм и ниже ("ультратонкие") привлекают к себе внимание исследователей [84-86], в частности, невыясненной до конца природой понижения температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Опыт анализа "с"- ориентированных эпитаксиальных пленок YBCO методом рентгеновской дифрактометрии (РД) показал ряд интересных, на наш взгляд, особенностей, что и послужило основанием для включения этого материала в настоящее изложение [A83,A74].

Пленки YBCO были получены методом лазерного напыления на монокристаллические подложки $LaAlO_3$ (LAO), С.Павлов, А.Варганов, А.Парафин, ИФМ РАН. Использовали KrF- эксимерный лазер LPX-200. Скорость роста составляла около 0,06 нм/импульс. Блочность подложек - в пределах $0,2^\circ$, плоскость среза - (100) в индексах псевдокубической перовскитоподобной ячейки LAO, $a = 0,382$ нм. Особенности электрофизических свойств пленок описаны в работе [A83]. РД исследование проводили на дифрактометре ДРОН-4, $CuK\alpha$ - излучение, плоский графитовый монохроматор на отраженном пучке.

4.2.2. Определение толщины слоев

В спектрах ω - 2θ - сканирования присутствовали лишь пики (00l) YBCO-слоя и пики подложки. Эпитаксиальные соотношения (001), [100]-и-[010] YBCO//[(001), [100] LAO были определены по асимметричным отражениям (108) пленки и (103) подложки. В спектрах ϕ -сканирования при вращении образца вокруг оси [001] YBCO, между пиками типа (108) дополнительных максимумов не наблюдалось, что говорит об отсутствии побочных эпитаксиальных ориентировок в YBCO. Пики (225) в ϕ -спектре пленок с толщиной $t > 15$ нм представляли собой разрешившиеся триплеты, где высоты боковых максимумов равны между собой и в сумме равны центральному, что подробнее описано в главе 6. Такая картина говорит о 4-х доменном характере микродвойникования и о равном количестве всех 4-х типов доменов [87]. Разориентация блоков мозаики, судя по ширине кривых качания на половине высоты пика (FWHM), составляла около $0,5^\circ$ как для разориентации вокруг осей, лежащих в плоскости пленки, измерение по FWHM(005)YBCO, так и вокруг нормали к поверхности,

по $\text{FWHM}(225)\text{YBCO}$, поворот по углу φ . Имеется в виду ширина одного из

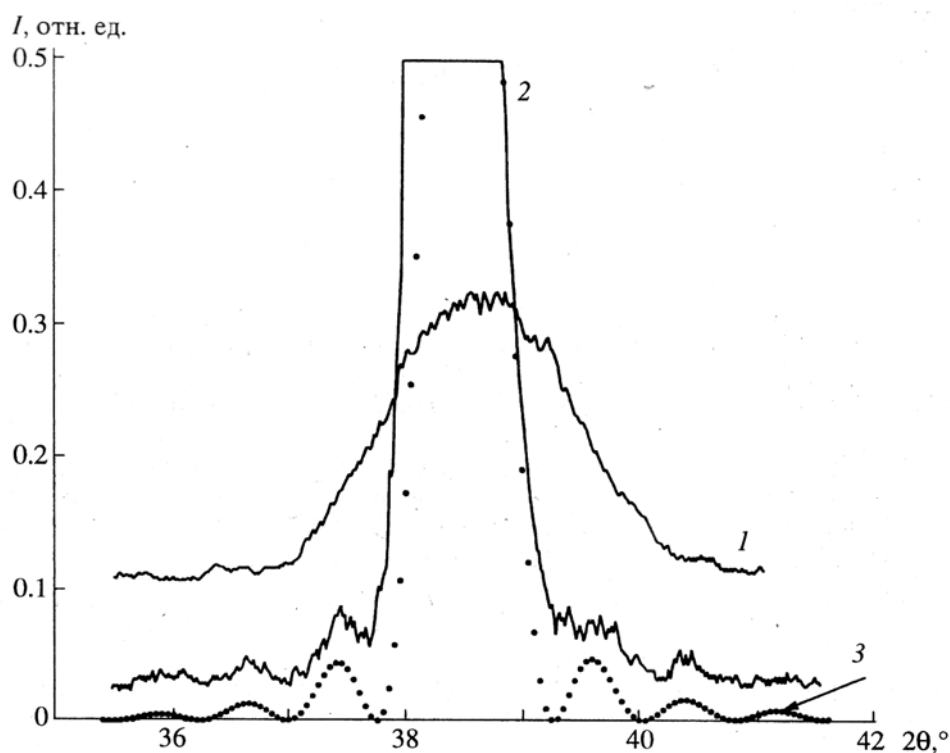


Рис. 4.1. Экспериментальные рентгенодифракционные спектры ω - 2θ -сканирования в окрестности $(005)\text{YBCO}$ для пленок:

1 - "5нм" ;

2 - "12нм".

3 - вычисленный спектр для модели 10,5 UC.

Кривые 2 и 3 масштабированы по точке *max* и срезаны на уровне 0,5 *max*.

пиков триплета, т.е. разориентация между собой доменов одного типа. На рис. 4.1 представлены экспериментальные ω - 2θ - спектры в окрестности $(005)\text{YBCO}$ для пленок "5 нм" (кривая 1) и "12 нм" - кривая 2. Использовали режим непрерывной записи на самописец в симметричной геометрии, напряжение 20 кВ, ток 20 ма, рентгеновская трубка БСВ28-Cu. Видно, что, даже для $t = 5$ нм,

дифракционный максимум уверенно регистрируется. Представляется, что здесь играют роль две особенности гетеросистемы и рентгенооптической схемы

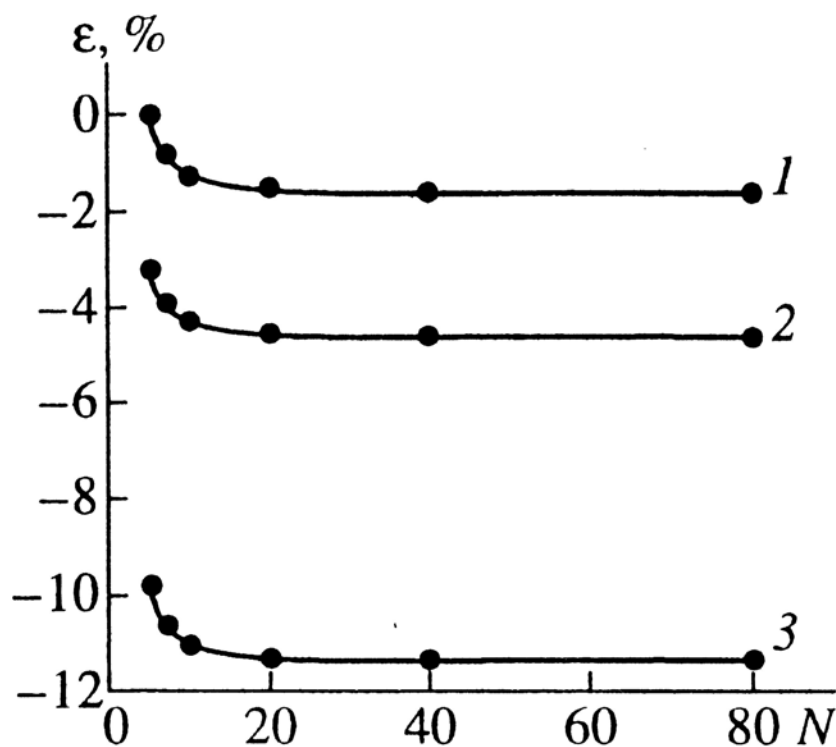


Рис. 4.2. Относительное отклонение параметров функции $\sin^2(\pi Nx)/\sin^2(\pi x)$, от идеализированных значений в зависимости от N :

1- для $FWHM$ центрального максимума;

2- для расстояния между побочными пиками первого порядка $(-1,+1)$;

3- для расстояния между побочными пиками второго порядка $(-2,+2)$.

Идеализированные значения: $FWHM = 1/N$, $(-1,+1) = 3/N$, $(-2,+2) = 5/N$.

Численный расчет проведен для 6 точек. Зависимости аппроксимированы кубическим сплайном в приближении монотонного изменения величин.

дифрактометра. Во-первых, даже широкие пики $(00l)$ YBCO не накладываются на пики подложки, т.к. расстояние от $2\theta(005)$ YBCO до $2\theta(002)$ LAO составляет 8° . Во-вторых, первичный пучок имеет сходимость на образце около $0,1^\circ$. С

учетом мозаичности образца и монохроматора, фактически, в каждой точке ω - 2θ - спектра мы получаем интенсивность, проинтегрированную по углу поворота образца в пределах $0,1^\circ$. Теоретическая ширина пика (005)YBCO при толщине пленки 10 нм составляет $\text{FWHM}(2\theta)=0,9^\circ$, поэтому инструментальное уширение пика незначительно. Используемая схема, давая выигрыш в интенсивности, не значительно понижает разрешение. На рис. 4.1 видно, что спектр образца "12 нм" содержит характерные осцилляции толщинного интерференционного контраста. В соответствии с кинематической теорией, см. например [62,73], ширина центрального максимума на половине высоты примерно равна периоду осцилляций, а расстояние от центрального до первых побочных максимумов в полтора раза больше. Обычно наличие толщинного контраста считается признаком высокого структурного совершенства пленки, поскольку свидетельствует о когерентности рассеяния по всей толщине пленки и об однородности толщины. В данном случае пленка YBCO - мозаичная и микродвойниковая. Появление толщинного контраста объясняется тем, что размеры областей когерентного рассеяния по нормали к поверхности пленки выравниваются, когда становятся равны полной толщине пленки для большинства участков. По толщине пленка становится монокристаллической и монокристаллической, хотя в плоскости пленки сохраняются разориентированные блоки и домены. Толщина при этом оценивается из известного соотношения, формула Шерера, [62] для случая, когда дифракционный вектор перпендикулярен поверхности плоскопараллельной кристаллической пластины:

$$t = \lambda / (\Delta(2\theta) \cos \theta), \quad (4.1)$$

где λ - длина волны, θ - брегговский угол, $\Delta(2\theta)$ - период осцилляций толщинного контраста, либо расстояние от центрального пика до первого

побочного максимума, деленное на 1,5, либо примерно равная $\Delta(2\theta)$ ширина центрального пика на половине высоты $\text{FWHM}(2\theta)$. Последняя оценка обычно используется, когда побочные максимумы надежно зарегистрировать не удастся [73].

Соотношение (4.1) опирается на свойства интерференционной функции щели [62,16]

$$L(q) = \sin^2(\pi Nq)/\sin^2(\pi q), \quad (4.2)$$

где N - число периодов рассеивающей плотности, q - координата в обратном пространстве. Проведенный нами численный анализ положения максимумов этой функции в зависимости от числа периодов N показал заметные отличия от идеализированных значений при малых N . На рис. 4.2 показаны результаты численного расчета относительных отклонений трех параметров функции (4.2) от идеализированных значений. Видно, что отклонения значительны, особенно для FWHM , но при $N > 20$ становятся постоянными. Это позволяет, в частности, использовать данные рис. 4.2 в качестве поправочных коэффициентов. Альтернативным, но более трудоемким способом, является подгонка полного профиля вычисленного спектра к экспериментальному. Отметим, что нелинейность перехода от координаты q в (4.2) к дифракционному углу θ в рентгеновском спектре приводит к отклонениям в расстояниях между пиками не более 1% при $\Delta(\theta) < 5^\circ$, поэтому может не учитываться.

Для наших пленок YBCO побочные максимумы удавалось наблюдать в интервале толщин от 10 до 20 нм. На рис. 4.1, кривая 2, представлен наиболее богатый спектр, где видны побочные пики от -2 до +2. Толщина пленки оценена как $(12,3 \pm 0,3)\text{нм}$, $N = 10,5$ периода, образец "12 нм". По полуширине спектра 1, рис. 4.1, $\text{FWHM} = 1,76^\circ \pm 0,2^\circ$, вычитая аппаратное уширение $0,2^\circ$, и вводя

поправку -10% ($N=4$), мы получили оценку толщины $(4,8 \pm 0,5)$ нм, образец "5 нм". Побочных максимумов здесь зарегистрировать не удалось, поскольку интенсивность дифракционного пика кристалла толщиной в 4 периода оказалась недостаточной.

Для измерения толщины пленок более 20 нм использовалась интегральная интенсивность отражения (005)YBCO. Как показал эксперимент, постоянный калибровочный коэффициент обеспечивал согласование этих данных, с одной стороны интервала толщин, с данными оптической интерферометрии, полученными на ступеньке для толстых ($d > 200$ нм) пленок. С другой стороны - с размерами областей когерентного рассеяния для тонких пленок до $d = 30$ нм. Таким образом, до толщин 30 нм пленки оставались монокристаллическими по толщине, хотя толщинный контраст в интервале от 20 до 30 нм уже не наблюдался, видимо, из-за развития неоднородности толщины вдоль поверхности пленки. Отметим, что в литературе приводятся спектры с большим набором толщинных осцилляций в окрестности пика (001) $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ при толщине 21 нм [88]. Эти пленки были получены методом молекулярно - пучковой эпитаксии на специально подготовленных подложках. Хорошо известен и толщинный контраст для совершенных полупроводниковых пленок, см. например, [89], однако, там он обычно наблюдается для толщин $t > 100$ нм, поскольку пик пленки находится в окрестности сильного пика подложки. Ультратонкие пленки проявляются при этом лишь через фазовый контраст [89], если не используется специальная скользящая геометрия.

4.2.3. Модель тонкой пленки YBCO

Наличие толщинных осцилляций позволяет существенно расширить

информацию о пленке, если согласовывать интенсивности экспериментального и вычисленного спектров, варьируя параметры модели. Говоря о модели тонкой пленки, следует отметить, что по сравнению с толстым (бесконечным) кристаллом здесь нуждаются в уточнении такие понятия, как симметрия кристалла, структурная амплитуда и даже толщина. Действительно, кристалл YBCO центросимметричен, пространственная группа $Pmmm$, вдоль периода 1,167 нм по оси "с" внутри элементарной ячейки последовательно лежат слои: CuO -цепочки, BaO -слой, CuO_2 -плоскость, Y -слой, CuO_2 -плоскость, BaO -слой. Кристалл конечной толщины, содержащий целое число формульных единиц $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, не может быть центросимметричным, поскольку верхний атомный слой отличается от нижнего. Для чистого вещества не целым это число не может быть, т.к. электрический заряд скомпенсирован только для целой ячейки. Если нижний слой CuO , то верхний - BaO . Отклонение становится существенным, если на свойства пленки влияет 1 атомный слой. Толщина, определяемая по интерференционному контрасту как произведение N на период решетки "с", на 1 моноатомный слой больше, чем расстояние между центрами верхнего и нижнего атомных слоев пленки. Это видно и из того, что при $N=1$ толщина равна 1 периоду решетки, хотя 1 моноатомный слой с точки зрения дифракции является двумерным объектом, не имеющим толщины. В случае эпитаксиальных структур величина $N \times c$ дает оценку расстояния между верхним атомным слоем подложки и верхним атомным слоем пленки, т.е. скорее "физическую" толщину пленки, чем интерференционную.

Амплитуды когерентного рассеяния кристалла обычно представляются в виде произведения структурной амплитуды $F(hkl)$ на интерференционную функцию Лауэ [62]. В случае ультратонких пленок представление с $F=\text{const}$ в

окрестности пика (hkl) не удастся использовать, поскольку побочные максимумы отстоят от структурного на расстояния до 1° , где F существенно изменяется. На этот факт обращают внимание, например, авторы [90]. Положение пиков изменяется при этом незначительно, но интенсивности меняются существенно.

Мы использовали для расчетов интенсивности дифракционного спектра вдоль линии (00 l) прямое суммирование амплитуд рассеяния атомов по всей толщине пленки (t):

$$I(2\theta) = K \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i l z_j) \right|^2, \quad (4.3)$$

где N - общее число атомов в столбике высотой t и поперечным сечением в 1 элементарную ячейку YBCO ($a \cdot b$), z_j - относительная координата j -го атома YBCO [91], f_j -рассеивающая способность j -го атома, l -непрерывно изменяется с изменением угла θ : $l = 2 \cdot \sin\theta / \lambda$ [62]. Слабо зависящие от угла факторы объединены в постоянную K . Интенсивности побочных максимумов существенно зависят как от толщины пленки, так и от того, каким атомным слоем начинается пленка и каким заканчивается. На рис. 4.3 представлены результаты расчета отношения интенсивностей двух побочных, близких к (005)YBCO, максимумов (-1/+1) при наращивании толщины по 1 моноатомному слою (1ML), рис. 4.3, кривая 1, и одной элементарной ячейке (1UC) - кривые 2,3,4. Кривые относятся к пленкам с последовательностью слоев: 1 и 2 - $BaO, CuO_2, Y, \dots CuO$; 3 - $BaO, CuO, BaO, \dots CuO_2$; 4 - $Y, CuO_2, BaO, \dots CuO_2$. Вертикальными линиями помечены значения толщин, отвечающих целому числу UC. Из рис. 4.3 видно, что величина (-1/+1) глубоко модулирована с периодом 1UC при наращивании по 1ML и изменяется более чем в 10 раз при смене первого слоя. Точки на кривой 1 соответствуют целому числу ML. Точки на

кривых 2-4 для нецелого числа UC относятся к пленке со ступеньками на поверхности, когда сосуществуют блоки с разным (целым) числом UC. Толщина

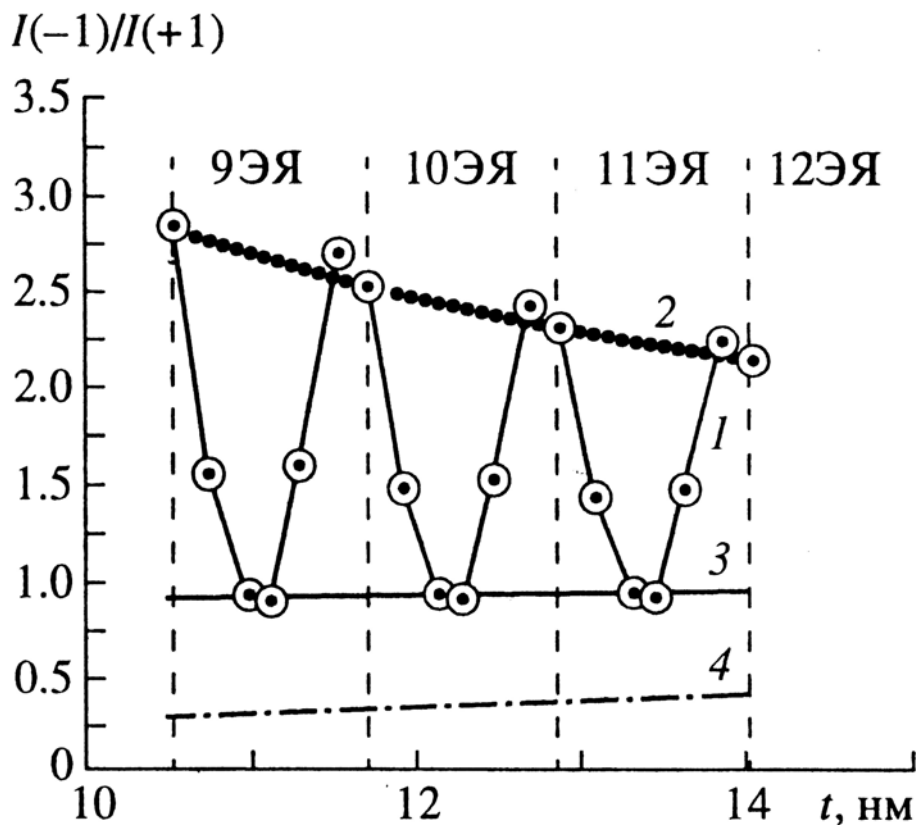


Рис. 4.3. Расчетные отношения интенсивностей побочных максимумов толщинного контраста $(-1/+1)$ $(005)YBCO$ в зависимости от толщины пленки.

1 - наращивание по 1 моноатомному слою, последовательность слоев: $BaO, CuO_2, Y, \dots$

2 - 4 - наращивание по 1 периоду ячейки ($c=1,167$ нм) со ступенчатой поверхностью. Высота ступени - 1 UC. Последовательность слоев: 2 - $BaO, CuO_2, Y, \dots, CuO$; 3 - $BaO, CuO, BaO, \dots, CuO_2$; 4 - $Y, CuO_2, BaO, \dots, CuO_2$.

при этом определяется как среднее значение по пленке: $t = x_1 \cdot t_1 + x_2 \cdot t_2$, где x_1, x_2 - доли площади поверхности пленки, занятой блоками с толщиной t_1 и t_2 . При расчете суммарного спектра мы исходили из предположения, что рассеянное различными блоками излучение - когерентно, что отвечает модели, в которой

ступенька на поверхности не связана с нарушением кристаллической структуры в объеме пленки. Видно, что $(-1/+1)$ изменяется монотонно между точками. Если складывать интенсивности (некогерентные блоки), а не амплитуды рассеяния, то характер кривой изменяется не существенно.

Моделируя реальную пленку YBCO, мы должны учитывать возможность сосуществования различных вариантов начального и конечного слоев, а также возможность ступенек различной высоты. Результаты работ [85,88,92] позволяют ограничить набор вариантов. Данные просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов, атомно-силовой микроскопии поверхности а также спектры флуоресценции в поле стоячей рентгеновской волны свидетельствуют о том, что ступеньки на поверхности пленки имеют высоту, кратную $1UC$, т.е. рост идет целыми ячейками. При этом, ячейка "выстраивается" даже если атомы подаются на растущую поверхность в "неправильной" последовательности [88]. Чаще всего нижний слой пленки идентифицируется как BaO. Хотя прямых наблюдений на наших образцах не проводилось, мы приняли эти ограничения для модельных расчетов. Имеется два различных варианта структуры пленки с нижним слоем BaO и целым числом формульных единиц YBCO (рост по $1UC$). Первый вариант: $BaO-CuO_2-Y\ldots-CuO$ последовательность слоев, сверху – цепочки CuO . Второй вариант: $BaO-CuO-BaO-CuO_2\ldots-CuO_2$, верхняя – плоскость CuO_2 . Варианты не эквивалентны, начало в первом варианте сдвинуто на $c/3$, Поэтому, если оба варианта действительно реализуются, разделяясь во время роста второго слоя после BaO, то в разных местах на поверхности подложки могут появиться области с разной структурой, т.е. микродомены. Всего же имеется 3 неэквивалентных варианта при наращивании пленки YBCO по $1UC$, третий это $Y-CuO_2-BaO\ldots-CuO_2$. Остальные варианты

структуры связаны центром симметрии с перечисленными выше, поэтому дают ту же дифракционную картину. В экспериментальном спектре для пленки "12 нм", рис. 4.1, отношение $(-1/+1)$ близко к 1,0, что согласуется со вторым вариантом: $BaO...CuO_2$. На рис. 4.1 приведен расчетный спектр №3 для пленки со ступеньками: $10UC(0,5 \text{ площади пленки}) + 11UC(0,5)$, что дает $t = 12,3 \text{ нм}$.

Из рис. 4.1 видно, что экспериментальные побочные максимумы не достаточно точно регистрируются из-за малой своей интенсивности, поэтому для выводов о реальном строении пленок необходимо накопление данных и сравнение с независимыми методами анализа. Мы провели также расчет для пленки $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ толщиной 20,7 нм, экспериментальный спектр которой приведен в работе [88]. На поверхности, по данным [88], наблюдались ступени лишь в 1UC, значит, пленка состоит из блоков толщиной 17 и 18 UC. Судя по спектру [88], экспериментальное отношение $(-1/+1)=2$. Для последовательности слоев $BaO...CuO$ вычисленное $(-1/+1)=14$, для $BaO...-CuO_2$ $(-1/+1)=0,75$. Близкое к экспериментальному значению $(-1/+1)$ дает смесь блоков обоих типов в соотношении 1:1. Этот результат говорит в пользу гипотезы о возможном существовании в пленках со структурой типа YBCO микродоменов со сдвигом $c/3$. Ступенчатость поверхности слабо влияет на отношение $(-1/+1)$, приводя лишь к "заплыванию" минимумов, разделяющих максимумы спектра. Экспериментальные значения минимумов, однако, сильно искажены фоном, поэтому их использование для оценки шероховатости затруднено.

4.2.4. Заключение

Выявлены следующие особенности рентгенодифрактометрического анализа тонких пленок YBCO:

- начиная с толщины 5 нм, дифракционные пики (005) пленки YBCO уверенно регистрировались в обычной симметричной геометрии на дифрактометре ДРОН-4;
- в ряде случаев удалось зарегистрировать и побочные пики толщинного контраста, несмотря на то, что пленки YBCO - мозаичные с разориентацией блоков до $0,5^\circ$. Этот результат позволил надежно определить толщину пленок;
- из-за малого числа периодов по толщине вид спектра существенно зависит от того, происходит ли наращивание толщины пленки по 1 атомному слою или по 1 элементарной ячейке, а также каким именно атомным слоем начинается и заканчивается решетка YBCO, что создает дополнительные возможности для анализа. Найдено, что отношение интенсивностей пиков толщинных осцилляций $I(-1)/I(+1)$ чувствительно к сорту первого и последнего атомных слоев пленки YBCO;
- при использовании отдельных параметров дифракционного спектра для оценки толщины тонких когерентно рассеивающих пленок следует использовать поправочные коэффициенты. Особенно это относится к ширине центрального максимума на половине высоты (FWHM) -11%, а также к расстоянию между побочными максимумами первого порядка (+1,-1) -4%.

4.3. Модуляция рентгеновских дифракционных отражений слоя в случае рентгеновских зеркал и полупроводниковых многослойных структур [A37]

4.3.1. Влияние аморфной прослойки на экспериментальные спектры на больших углах

Искусственно созданный сверхпериод рентгеновских зеркал и эпитаксиальных периодических структур четко проявляется на дифракционном спектре в области малых углов. Однако в области больших углов спектр рентгеновского зеркала, один из повторяющихся слоев которого находится в аморфном состоянии, а другой в кристаллическом, существенно отличается от спектра кристаллической многослойной структуры (многослойника). На рис. 4.4а показан спектр зеркала $45[Mo/Si]/Si(100)$ с периодом $D = 8$ нм, где слои Si - аморфные, а слои Mo - кристаллические с текстурой (110), а на рис. 4.4(b) спектр структуры $10[InGaAs/GaAs]/GaAs(100)$ с самоорганизованными островками и смачивающими слоями $InGaAs$, период $D = 96$ нм. Спектры сняты на ДРОН-4 на $CuK\alpha$ - излучении. Электронномикроскопические снимки, JEOL 2000-EX II (С.А.Гусев, ИФМ РАН) «на просвет» поперечных сколов подтверждают строение структур, см. рис 4.4(c,d). Клиновидные сколы получали по методу [93].

Видно, что брегговские отражения решетки-матрицы на больших углах четко модулированы в случае кристаллического многослойника и не модулированы для зеркала Mo/Si . Эта особенность периодических структур с аморфной прослойкой ранее обсуждалась в литературе (см. [94] и ссылки там) и было предложено объяснение, что в таких структурах кроме нецелого числа периодов на толщине аморфной прослойки важную роль играет накопление ошибки в положении слоев с ростом числа прослоек. Численным моделированием в [94] была получена оценка погрешности в толщине прослойки аморфного Ge ($\sigma = 5\%$), необходимой для полного сбоя модуляции брегговского рефлекса $Pb(111)$ сверхпериодом структуры $51[Pb(4,9 \text{ нм})/Ge(5,9 \text{ нм})]$. Погрешность объяснена вариацией скорости роста на уровне 5%, [94].

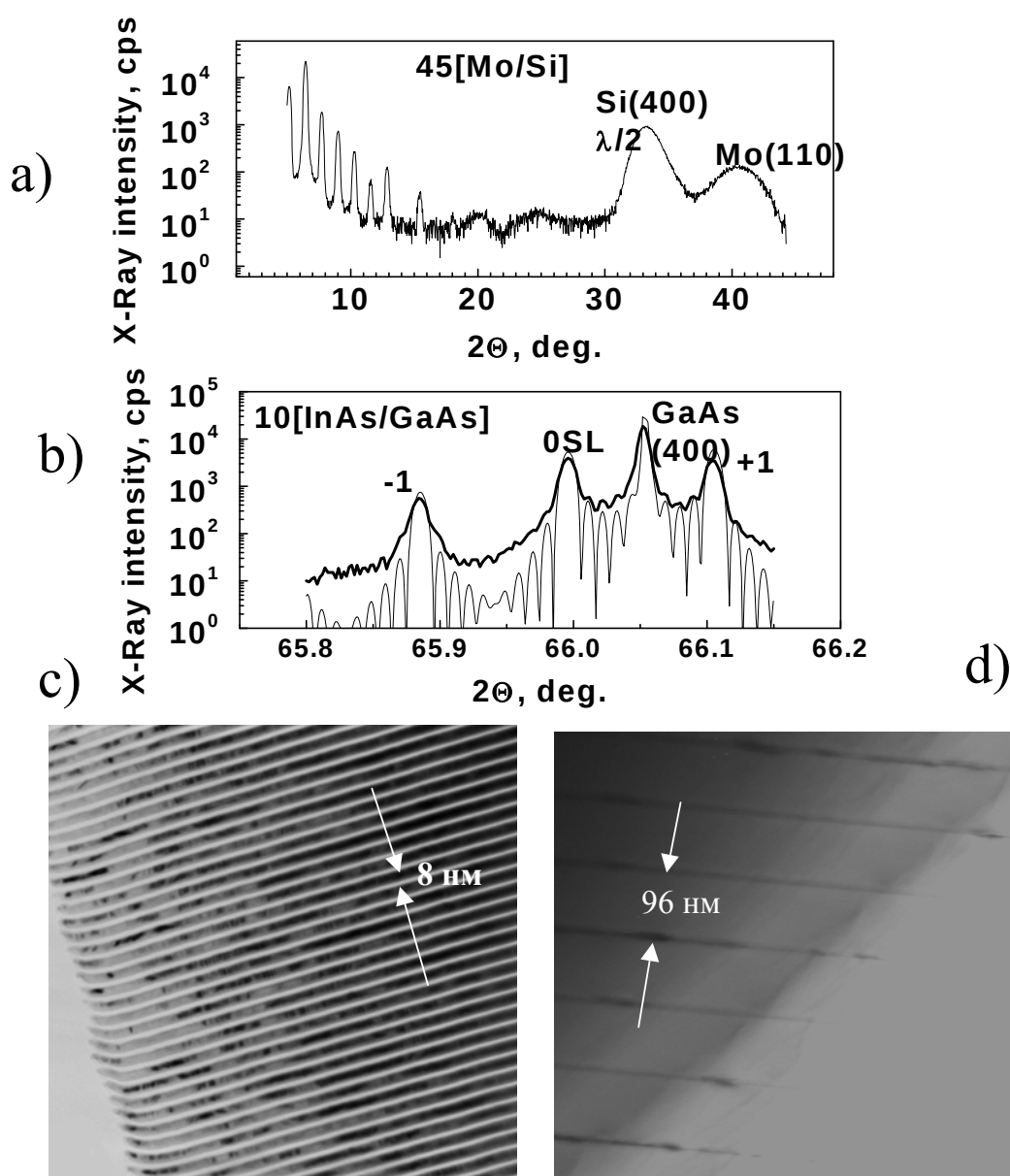


Рис. 4.4. Спектры рентгеновской дифракции и электронная микроскопия на-просвет структур *MoSi* (a,c) и *InGaAs/GaAs* (b,d). В спектре “a” присутствует побочная линия от подложки на половинной длине волны – $\text{Si}(400)\lambda/2$. На рис.”b” дополнительно приведен вычисленный спектр для сверхрешетки смачивающих слоев. На рис. “c” белые прослойки – аморфный *Si*. На рис. «d» темные линии – слои *InGaAs*, утолщения на них – самоорганизованные островки.

Современная технология изготовления рентгеновских зеркал обеспечивает точность поддержания скорости роста заметно лучше 5%, тем не менее,

брегговские пики не модулированы. В настоящей работе этот экспериментальный факт анализируется с общих позиций.

4.3.2. Модели многослойной структуры с аморфными прослойками

Действительно, по характеру нарушения периодичности многослойники можно разделить на два типа: 1 – со случайными сдвигами слоев относительно позиции в идеальной сверхрешетке (по типу тепловых колебаний атомов); 2- со случайной, независимой от других, ошибкой в каждом из расстояний между соседними слоями, [18].

Дифракционный спектр в первом случае содержит острые пики, модулированные по амплитуде фактором Дебая-Валера. Во втором случае ошибка в расстояниях растет с расстоянием, когерентность решетки сбивается, и пики уширяются с увеличением брегговского угла θ [18]. По способу получения, все модулированные планарные структуры относятся к типу 2, поскольку флуктуация скорости и времени роста изменяет каждый сверхпериод независимо от других в процессе роста. Кроме того, в обоих случаях спектр пиков затухает с увеличением угла θ , начиная от $\theta = 0$. Доходя до высоких порядков дифракции, а индекс $l = 4D/a \approx 680$ для структуры на рис. 4.4(b) в области $2\theta=66^\circ$, пики должны, казалось бы, затухать. Более конструктивным в обсуждаемой задаче представляется разделение структур с нарушенной периодичностью по другому признаку.

Структуры со сверхпериодом D можно представить либо как результат модуляции рассеивающей способности идеальной решетки-матрицы, либо как кристалл с большим периодом D . В этих, казалось бы, эквивалентных, случаях, характер спектров, или, в кинематическом приближении, фурье-образы

рассеивающей плотности, существенно различны, если есть сбой сверхпериода.

В случае модуляции решетки-матрицы некоторой периодической функцией, в фурье-сопряженном пространстве возникает свертка фурье-образа модулирующей функции с фурье-образом решетки, т.е. суммой δ -функций, [18]. Поэтому, в позиции каждого брегговского максимума решетки-матрицы будет повторен сателлитный спектр. Если модуляция идет с нарушением сверхпериода, сателлитный спектр будет затухающим (и с уширением для нарушений типа 2), но одинаковым как в области малых углов, около 0-пика, так и около любого брегговского максимума.

Если в структуре нет решетки-матрицы и структуру можно представить лишь как кристалл с периодом D , то рассеивающая плотность представляет собой свертку функции, описывающей один период, и суммы δ -функций с периодом D . Тогда фурье-образ представляет собой произведение (модуляцию) фурье-образа одного периода и сателлитного спектра. Если есть нарушения сверхпериода, сателлитный спектр затухает в области малых углов, в то время как в области брегговских максимумов остается диффузный фон. В этом случае, брегговский максимум не нулевого порядка не модулирован сверхпериодом.

С этой точки зрения деструктивное влияние аморфной прослойки на спектр можно объяснить простой причиной. Если на толщине аморфной прослойки укладывается целое число периодов кристаллического слоя $L_a = N_a \cdot d$, то структура имеет идеальную решетку-матрицу. Когда возникают отклонения в толщине одной прослойки δL , а суммарное на полной толщине структуры - ΔL , то когерентность рассеяния всей структурой сохраняется, если суммарный фазовый сдвиг $\Delta\varphi < \pi$, $\Delta L < d/2$, или

$$\Delta L/d < 0,5, \quad (4.4)$$

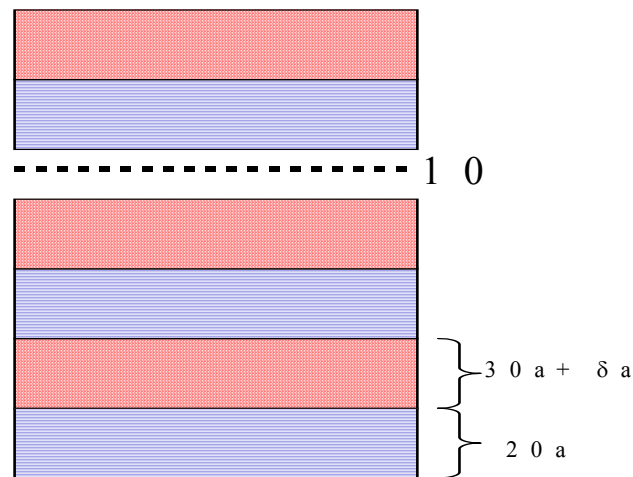
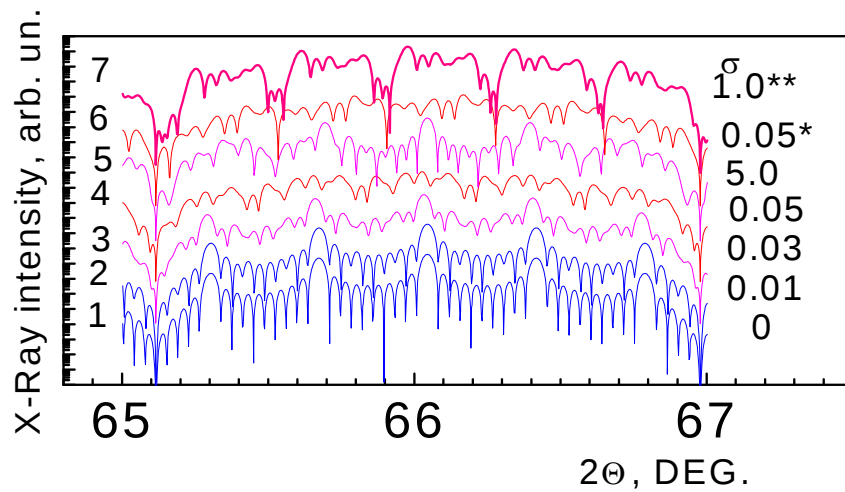


Рис. 4.5. Вычисленные спектры для модельной структуры со сбоем толщины аморфных прослоек. σ - среднеквадратичное отклонение толщины аморфной прослойки в долях периода кристаллической решетки-матрицы.

Схема строения модельной структуры. Толщина аморфной прослойки содержит случайную погрешность δa

где d связано с брегговским углом соотношением $d = \lambda / (2 \sin \theta)$. Тогда применимо представление о модуляции решетки-матрицы, и в области брегговского максимума будут видны сателлиты.

Отсюда следует, что на модуляцию брегговского пика сателлитным спектром влияет не относительная погрешность $\delta L / L_a$, которая связана с вариацией скорости роста, а другая величина, $\Delta L / d$. Для M независимых и

распределенных по Гауссу погрешностей δL , получим $\Delta L = \delta L \cdot (M^{1/2})$, тогда $\Delta L/d = \delta L \cdot (M^{1/2}) \cdot (2\sin\theta)/\lambda$, где M – общее число прослоек в структуре.

В случае случайных погрешностей δL относительно некоторой идеальной решетки, но не относительно толщины предыдущего слоя, величина ΔL не растет с M , $\Delta L = \delta L$. Поэтому разница двух этих вариантов сбоя толщины, несомненно, сказывается.

Рис. 4.5 иллюстрирует это на модельном примере. Задана одномерная структура из 10 периодов, в периоде: 20 атомов с рассеивающей способностью $f = 1$ и межатомным расстоянием $a = 0,565$ нм и аморфная прослойка ($f = 0$) длиной $29 \cdot a$ плюс одно расстояние со сбоем ($a + \delta a$). Прямым суммированием вычисляли интенсивность

$$I(\theta) = \left| \sum f_j \cdot \exp(2\pi \cdot z_j \cdot l(\theta)) \right|^2,$$

где $l(\theta) = 2\sin\theta/\lambda$, $\lambda = 0,154$ нм; z_j – координата j -го атома. Отклонение δa вводили как случайное число с гауссовым распределением в последовательности прослоек. При наличии дисперсии сателлитный спектр брегговского отражения 4-го порядка начинает размываться, см. линии 1-3 на рис. 4.5, и пропадает при $\delta a/a = 0,05$, линия 4. Это значение соответствует погрешности в «скорости роста» аморфной прослойки $\delta L/L_a = 0,05/30$, т.е. менее 0,2%. При этом величина $\Delta L/d > 0,5$, что соответствует приведенным выше оценкам. Аналогичная оценка для структуры на рис.4.4а дает $\delta L/L_a < 0,4\%$, т.е. значительно более жесткое условие, чем предложено в работе [94].

Из рассмотрения ясно, почему случайный сбой на целое число периодов ($\delta a/a = 5$, линия 5 на рис. 4.4) сохраняет сателлиты 1-го порядка, хотя $\delta L/L_a = 20\%$. При этом сохраняется решетка-матрица, а сбои касаются лишь модулирующей

функции. Интересно, что задание δa без накопления ошибки, т.е. смещение атома не относительно предыдущего, а относительно позиции атома в идеальной решетке, привело к размытию спутников при той же низкой величине $\delta a/a = 0,05$,

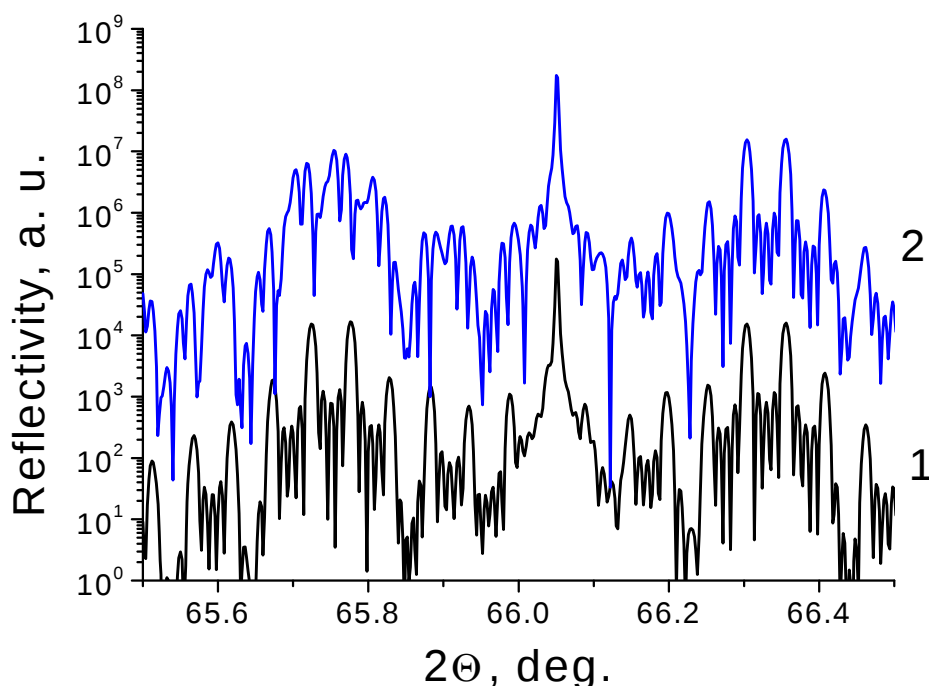


Рис. 4.6. Вычисленные спектры периодической структуры

$5[In_xGa_{1-x}As / GaAs_{1-y}N_y]$ на подложке $GaAs(100)$:

1 - спектр идеальной структуры $x(In) = 3\%$; $h(InGaAs) = 100$ нм; $y(N) = 1\%$; $h(GaAsN) = 100$ нм.

2 - введена случайная погрешность толщины слоя $GaAsN$ $\sigma = 10$ нм. По сравнению с рис В1, использована другая случайная реализация.

Спектры разнесены по вертикали умножением на 10^3 для наглядности.

линия 6 на рис. 4.5. Этот результат объясняется малым числом периодов в решетке. Для каждой конкретной реализации можно ввести среднюю решетку с дисперсией толщины δL^* , несколько превышающей δL . В первом приближении ее можно оценить как $\delta L^* = \delta L \cdot (M^{1/2})/2$, что при $M = 10$ дает $\delta L^* = 1,6 \delta L$, поэтому, отличие незначительно.

Изложенный подход позволяет легко объяснить нетривиальный и важный для практики факт. Пусть сверхрешетка с периодом D состоит из двух

кристаллических подслоев, кристаллы типа А и В с различными периодами d_A и d_B . Полная толщина прослоек $D_A = N_A \cdot d_A$ и $D_B = N_B \cdot d_B$, $D = D_A + D_B$. Тогда небольшая флюктуация толщины D_A сбивает интерференцию слоев В, но не А.

На рис. 4.6 приведен пример такого спектра. Вычислены спектры периодической структуры $5[In_xGa_{1-x}As/GaAs_{1-y}N_y]$ на подложке $GaAs(100)$. (Описание способа вычислений приведено в главе 5.) Из-за большой разницы периодов сателлитный спектр носит двухмодовый характер. Огибающая сателлитов "очерчивает" пики подслоев $InGaAs$ и $GaAsN$. Интерференционный толщинный контраст прослеживается между сателлитами, модулирующими оба пика на спектре идеальной структуры, но при введении случайной погрешности толщины слоя $GaAsN$ контраст размывается для слоев $InGaAs$.

Объяснение состоит в том, что вариация периода за счет вариации числа кристаллических слоев в подслое А кратна периоду d_A , но не кратна периоду решетки d_B . Интерференция слоев А слабо искажается такими нарушениями, а слоев В – сильно. В этом отношении прослойка А по отношению к В имеет некоторые черты аморфной, хотя и сильно отличается тем, что кристаллическая решетка поддерживает период d_A .

Отметим, что альтернативное объяснение причины сбоя интерференции слоев В тем, что переменные по толщине прослойки А создают флюктуирующий фазовый сдвиг между отражениями отдельных слоев В, в данном случае не проходит. Такое объяснение может служить иллюстрацией к известному изречению, что любая сложная задача имеет простое неправильное решение. Действительно, фазовый сдвиг связан с расстоянием между серединами слоев В, т.е. величиной D , которая одинаково относится как к слоям В, так и к слоям А. Неравноправность А и В обусловлена тем, что сбой величины D кратны периоду

решетки периоду кристалла A , но не B .

4.3.3. Решетка-матрица в структурах с модуляцией периода и угла наклона

Проведенное выше рассмотрение периодических многослойных структур как структур с модулированной матрицей относилось к модуляции веса, f -модуляции, без изменения периода решетки-матрицы. Труднее наглядно объяснить аналогичный результат в случае d -модуляции, когда модулируется период решетки. Период решетки твердого раствора $(In,Ga)As$ в зависимости от концентрации возрастает до 7% по сравнению с $GaAs$, но сателлитный спектр около $GaAs(400)$ очень четкий, см. рис. 4.4(b). Возникает вопрос, почему твердый раствор не эквивалентен аморфной прослойке. Известно, что при описании d -модуляции вводят усредненную решетку, и при небольшой амплитуде модуляции сателлиты модулируют брегговский пик усредненной решетки [95]. С другой стороны, спектр в области брегговского пика, в отличие от f -модуляции, не повторяет картину, которая наблюдается в области $\theta = 0$. Известно, например, что при увеличении амплитуды модуляции $\Delta d/d$, область брегговского пика «распадается» на 2 контура, отвечающие двум периодам d_1 и d_2 [96, 97].

Можно предложить геометрическую интерпретацию d -модуляции, наглядно объясняющую особенности спектра. Рис. 4.7 иллюстрирует этот метод на примере 1-мерной структуры. Атомы идут вдоль оси x_1 , сверхпериод $D = N_1 \cdot d_1 + N_2 \cdot d_2$, т.е. N_1 атомов с периодом d_1 и N_2 атомов с периодом d_2 .

Построим в двумерном надпространстве модулированную структуру ρ_2 , точки на рис. 4.7, так, что проекция ρ_2 на ось x_1 дает исходную структуру ρ_1 , а проекция на наклонную ось y_1 - постоянный период d_0 . Можно доказать, что за

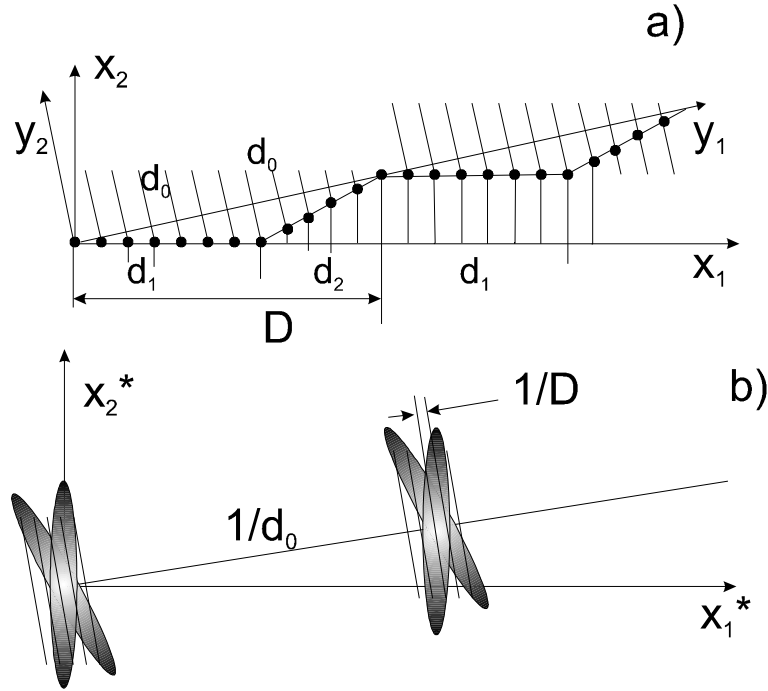


Рис. 4.7. Геометрическая интерпретация d-модуляции.

а – ломаная линия в 2-мерном надпространстве. Проекция на x_1 – исходная структура;

б – схема строения соответствующего фурье-сопряженного пространства. Сечение вдоль x_1^* – фурье-образ исходной структуры.

счет изменения угла наклона такое построение возможно для любых $d_1/d_2 \geq 1$.

Переход в надпространство не затрудняет анализ дифракционных спектров в кинематическом приближении, поскольку проекция в прямом пространстве соответствует сечению в обратном, фурье-сопряженном пространстве.

Можно представить ρ_2 как модуляцию (произведение, или геометрически – пересечение) эквидистантных плоскостей, перпендикулярных y_1 , и ломаной линии G , состоящей из двух повторяющихся отрезков прямых линий, на которых лежат точки на рис. 4.7а:

$$\rho_2(y_1, y_2) = (\sum \delta(y_1 + k \cdot d_0, 0)) \cdot G(y_1, y_2),$$

где δ – дельта-функция; суммирование идет по индексу k , k – целое от $-\infty$ до $+\infty$.

$$G(y_1, y_2) = (\sum \delta(y_1 + k \cdot N \cdot d_0, y_2)) \otimes (f_1 + f_2),$$

где $\otimes$ - операция свертки, $N \cdot d_0$ – период ломаной вдоль y_1 ; f_1 и f_2 - описывают два отрезка ломаной. Тогда фурье-образ $F(\rho_2)$ будет сверткой образа $F(G)$ и периодического $(1/d_0)$ набора точек - δ -функций на оси y_1^* :

$$F(\rho_2) = F(G) \otimes (\sum \delta(y_1^* + k/d_0, y_2^*)).$$

$F(G)$ представляет собой сателлитный спектр с периодом $1/(N \cdot d_0)$,

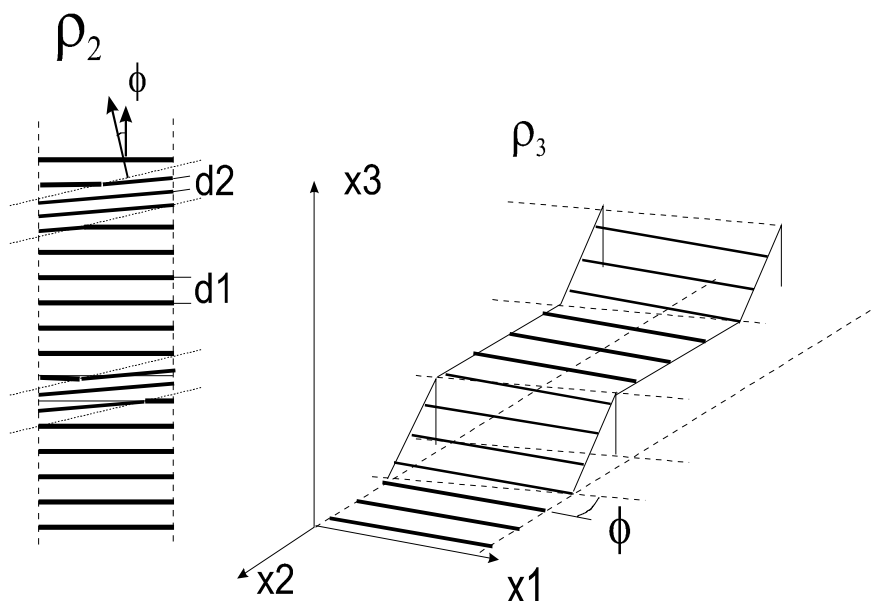


Рис.4 8. ϕ - модуляция функции ρ_2 .

Интерпретация через функцию ρ_3 в трехмерном надпространстве.

модулированный фурье-образом двух отрезков. Схематически фурье-образ двух отрезков (вытянутых прямоугольников) показан на рис. 4.7 в виде размытой X-образной фигуры, пересеченной плоскостями около точки начала координат. Свертка с набором δ - функций в позициях пиков $y_1^* = -k/d_0$ приводит к повторению $F(G)$ вдоль оси y_1^* с периодом $1/d_0$, рис. 4.7b.

Такое описание делает спектр $F(\rho_2)$ эквивалентным спектру f -модулированной структуры в том плане, что даже при сбоях модуляции, около каждого брегговского максимума решетки d_0 вдоль оси y_1^* будет тот же набор сателлитов, что около начала координат. Поскольку исходная функция ρ_1 это

проекция ρ_2 на ось x_1 , то фурье-образ ρ_1 это сечение $F(\rho_2)$ осью x_1^* . Такое построение объясняет причину и смысл близости спектра d-модулированной структуры к f-модулированной. Сечение $F(\rho_2)$ осью x_1^* отличается от сечения осью y_1^* . При большой разнице периодов, как и при высоких индексах дифракции, увеличивается расстояние X-образной фигуры от оси x_1^* . Спектр сателлитов около брегговского пика становится двухмодовым, но обе моды модулированы сателлитами.

При описании (d+f)-модуляции изменяется лишь «вес» отрезка 2 по сравнению с 1, вывод остается справедливым. Дополнительную сложность вызывает (φ+d)-модуляция, периодическая модуляция поворотом отражающих плоскостей, которая возникает при d-модуляции, в тех случаях, когда плоскость не параллельна поверхности (вицинальная поверхность, или асимметричное отражение) в силу неразрывности плоскостей в бездефектном кристалле. Здесь можно перейти в (n+1)-мерное надпространство и построить зигзагообразную структуру, проекция которой на n-мерное пространство будет давать исходную структуру, а проекция на другую n-мерную гиперплоскость будет эквидистантной. Поэтому ρ_{n+1} будет подобна f-модулированной структуре, а ρ_n близка к ней. Рис.4.8 иллюстрирует это на примере 2-мерной φ-модулированной структуры ρ_2 . Зигзагообразная ρ_3 состоит из эквидистантно модулированных плоских участков. Наклон компенсируется изломом плоскости. Линия излома параллельна направлению модуляции в ρ_2 . В сечении, перпендикулярном линии излома, картина такая же, как на рис.4.7. Структуры *InGaAs/GaAs* на вицинальных подложках относятся к (f+d+φ)-модулированным, и приведенные построения дают качественное объяснение вида их спектра.

Периодическая модуляция со сложным профилем также описывается

предложенной моделью, поскольку может быть сведена к сумме участков профиля со ступенчатым законом изменения.

4.3.4. Результаты анализа

Выполненный в настоящем разделе анализ на основе кинематического приближения показывает:

- в структуре с аморфными прослойками модуляция брегговского отражения кристаллического слоя сверхпериодом многослойной структуры теряется из-за слишком высоких требований к постоянству толщины аморфной прослойки. Сбой модуляции определяется не величиной вариации относительной толщины аморфной прослойки, а величиной вариации ее толщины относительно межплоскостного расстояния, соответствующего этому брегговскому отражению кристаллического слоя;
- использованный подход позволяет обосновать влияние сбоя толщины одной из компонент сверхрешетки со сбоем интерференции для других компонент в многомодовом дифракционном спектре сверхрешетки;
- построение вспомогательной структуры в надпространстве помогает наглядно объяснить близость спектра $(f+d+\varphi)$ -модулированной структуры к спектру f -модулированной структуры.

4.4. Особенности рентгенодифракционных спектров когерентных островков на поверхности и в объеме кристаллической матрицы

4.4.1. Постановка задачи

Рассматриваемый в настоящем разделе случай когерентных островков в

кристаллической матрице демонстрирует, что даже в рамках кинематического приближения интерпретация дифракционных спектров далеко не всегда очевидна и однозначна. Укажем 3 вопроса, на которые в литературе даются неоднозначные ответы:

1. Должны ли рассматриваться широкие дифракционные пики островков, когда они регистрируются, как диффузный фон, или это брегговские пики, т.е. основные отражения.

2. Работает ли приближение плоского слоя при определении концентрации твердого раствора и упругих напряжений в островке. В главе 2 было показано, что при некоторых условиях возможно зарегистрировать дифракционный пик самосформированных когерентных островков, если они достаточно крупные, как *dome*- островки Si_xGe_{1-x} . По дифракционным углам симметричного и асимметричного отражений, в приближении плоского, частично релаксированного слоя, можно рассчитать некоторые эффективные параметры, концентрация твердого раствора, упругие напряжения. В этом случае вопрос стоит о погрешности такого приближения. Когда отдельный пик островков не регистрируется, а есть лишь сателлитный спектр многослойной периодической структуры с островками, то можно пытаться включить островки в модель сверхструктуры, однако, при этом возникают вопросы об адекватности используемой модели.

3. Входят ли островки в усредненную решетку в случае многослойной периодической структуры с островками. В частности, можно ли по положению нулевого пика сверхрешетки, $SL0$, определить средний состав твердого раствора во всей структуре с учетом островков, или этот пик относится только к решетке смачивающих слоев.

Рассмотрим первый вопрос. Дифракционные пики мелких островков часто описывают как диффузный фон. Действительно, они по размерам и высоте ближе к диффузному фону, если их сравнивать с пиками подложки или пиками решетки смачивающих слоев. Однако понятие когерентного диффузного фона в кинематической теории дифракции обычно связывают не с внешним видом, а с возможностью разделения рассеивающей плотности на периодическую часть, усредненную по решетке, и отклонение от усредненной плотности, [18].

Пусть рассеивающая плотность $\rho(r)$ является кристаллом с дефектами, искажающими, но не разрушающими усредненную периодичность. Это короткодействующие дефекты, дефекты I типа по Кривоглазу [52]. Тогда функцию $\rho(r)$ можно представить как сумму усредненной по решетке плотности и отклонения от нее:

$$\rho(r) = \langle \rho(r) \rangle + \Delta\rho(r),$$

где отклонение нормировано:

$$\langle \Delta\rho(r) \rangle = 0.$$

Фурье-интеграл от $\rho(r)$ также делится на 2 части, но, что более важно, и интенсивность рассеяния делится на две части:

$$I(\rho) = I(\langle \rho \rangle) + I(\Delta\rho),$$

где первый член соответствует рассеянию на идеальной решетке, т.е. представляет собой дискретный набор брегговских максимумов - фурье-интеграл корреляционной функции от $\langle \rho(r) \rangle$. Эта корреляционная функция называется в рентгеноструктурном анализе функцией Патерсона:

$$P(r) = \langle \rho(r) \rangle \otimes \langle \rho(-r) \rangle,$$

где $\otimes$ - обозначает операцию свертки. Второй член – некоторый размытый когерентный диффузный фон, фурье-интеграл корреляционной функции от $\Delta\rho$. Применимость такого способа выделения диффузного фона должна

подтверждаться самим видом спектра – острые пики на фоне размытых.

На практике возникает, как минимум, два затруднения в применении этого подхода, одно, по большей степени, терминологическое, а второе – фактическое.

Первое связано с тем, что в случае модулированных структур нет резкой границы понятий между береговскими максимумами и диффузным фоном. Если модуляция несовершенна, то ее можно рассматривать как некоторую упорядоченность в распределении дефектов, в функции $\Delta\rho$, что приводит к модуляции диффузного фона в виде размытых сателлитов по бокам от главного максимума. Это обычный случай при упорядочении сплавов [62]. С другой стороны, если модуляция становится близкой к идеальной, как в эпитаксиальных сверхрешетках, то сателлиты становятся четкими береговскими максимумами искусственного кристалла с большим периодом. Поэтому, нет четкой границы, когда следует называть сателлиты модулированным диффузным фоном, а когда – уширенными пиками неидеальной сверхструктуры, что, впрочем, не затрудняет количественное описание картины.

Второе связано с неоднозначностью в выделении диффузного фона в случае многослойной планарной структуры с маленькими островками внутри ее, когда периоды решетки островка заметно отличаются от матрицы. Из граничных условий задачи динамической дифракции линия динамического отражения береговских максимумов планарной структуры идет по нормали к поверхности. Дифракционный пик ограниченного по размерам островка, в отличие от тонкого слоя, будет широким и по нормали к поверхности, и вдоль нее. По виду он напоминает диффузный фон, но по смыслу это, несомненно, береговский максимум островка. По его положению можно определить период решетки островка. Укажем аналогичную по виду РД- картины ситуацию с мозаичным

слоем, состоящем из слабо разориентированных кристаллитов. Рядом с пиком подложки возникает широкий пик слоя. Однако, в данном случае, это не диффузный фон, т.к. острый и размытый пики относятся к различным объектам, идеальной подложке и мозаичному слою, в то время как диффузный фон и береговские максимумы это части спектра одного и того же объекта.

В случае островков в матрице, видимо, более правильным будет подход, при котором система рассматривается как неоднородная, усреднение рассеивающей плотности по всей системе не производится. Этому представлению отвечает двухмодовый характер дифракционного спектра – пики матрицы и пики островка присутствуют отдельно. Кроме того, каждая из этих подсистем будет искаженной, поэтому каждая из мод может быть разделена на свои береговские максимумы и свой диффузный фон. Как будет показано ниже, этот факт не мешает решению прямой задачи в общем виде – по координатам атомов с помощью ряда фурье находится полное распределение интенсивности в кинематическом приближении, куда входят и береговские максимумы, и когерентный диффузный фон, однако, становится существенным при решении обратной задачи с использованием некоторых модельных представлений об РД-спектре.

Решение поставленных выше вопросов №2 и 3 осложняется упругой деформацией островков и деформацией матрицы, возникающей за счет противодействующих сил. Корректное решение задачи возможно лишь после определения механически равновесного состояния системы. В отличие от случая плоских слоев, см. главу 3, для системы с островками невозможно общее аналитическое решение. Известны аналитические решения в частном случае изотропной среды и простых по форме кластеров: сферы, цилиндра, шайбы [98,

99, 100, 14]. Однако обычно анализ конкретных экспериментальных задач выполняется численными методами. Используют два различных подхода, см. обзор [14]. Первый - приближение однородной изотропной среды с разбиением на конечные элементы и вычислительные программы численного анализа, задача FEM (finite elements mechanic). Второй - по-атомное моделирование с учетом межатомных связей и численное решение задачи о минимуме суммарной энергии. Как показали исследования, [101], второй подход более точно описывает систему даже на уровне симметрии задачи.

В подразделе 4.4.2 будет рассмотрено приближение без учета упругой релаксации системы, что можно рассматривать как логическое продолжение линии предыдущего раздела.

В последующих подразделах 4.4.3-4.4.6 описана простейшая в своем классе двумерная модель, позволяющая на численных примерах проанализировать на качественном уровне поставленные вопросы. Двумерная модель позволяет продемонстрировать, почему для островков на поверхности можно использовать приближение слоя, и позволяет выявить природу погрешностей в случае островков внутри матрицы. Строго говоря, двумерная модель описывает поперечное сечение 3-х мерного объекта с нитями, поэтому результаты имеют для островков качественный характер. Рентгеновские спектры будем моделировать как сечение фурье-пространства, т.е. в кинематическом приближении.

4.4.2. Анализ без учета релаксации решетки

Периодическая структура, показанная ранее на рис. 4.4d, содержит не только тонкие смачивающие слои, но и самоорганизованные островки как результат

перехода по Странскому-Крастанову. Не учитывая упругую релаксацию системы, рассмотрим, вначале вопрос, модулирован ли сверхпериодом пик

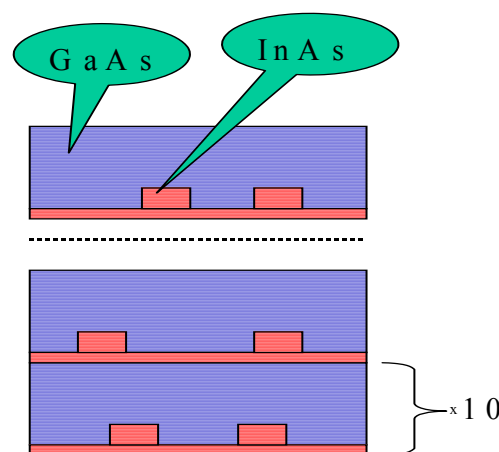
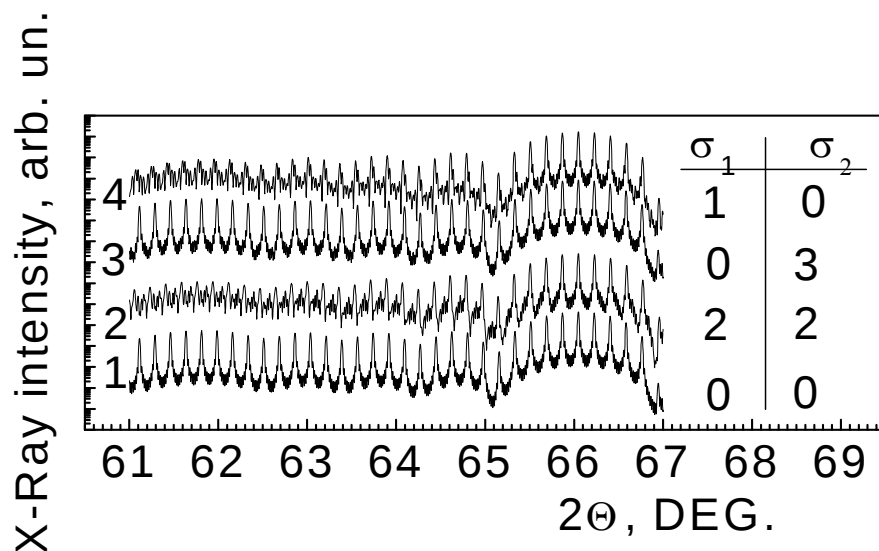


Рис. 4.9. Вычисленные спектры для модельной структуры с островками и слоями *InGaAs/GaAs*.

σ_1 -погрешность толщины слоя *GaAs*,

σ_2 - высоты островка (в долях периода их решеток).

Внизу приведена схема строения модельной структуры.

островка [A37]. Фактически, это приближение некогерентных с окружающей матрицей островков. Считаем также, что толстые спейсерные слои *GaAs* "выглаживают" ростовой фронт перед каждым последующим слоем островков.

Особенность модуляции таких структур состоит в том, что период

поддерживается решеткой смачивающих слоев, а высота островков флуктуирует заметно сильнее, чем период. В условиях малой плотности островков и толстых прослоек покрывающих слоев, когда каждый смачивающий слой многослойной структуры остается плоским, островки могут быть неупорядочены в плоскости, на профиле симметричного отражения это не сказывается. Рассеивающую плотность (ρ) можно представить как решетку смачивающих слоев (ρ_1), из которой убрали области островков (ρ_2), а затем эти места заполнили материалом островков с другим периодом решетки (ρ_3): $\rho = \rho_1 - \rho_2 + \rho_3$. Используем приближение недеформированной матрицы. Метод расчета был описан в подразделе 4.3.2. Схема строения модели и результаты модельных расчетов представлены на рис. 4.9. Вводится случайная погрешность толщины спейсерного слоя GaAs (σ_1), и высоты островка (σ_2), в долях периода их решеток.

Модельный расчет иллюстрирует достаточно очевидный результат. В идеальной решетке модулированы и пик островка, и пик усредненной решетки смачивающих слоев. Сбои высоты островков не гасят их модуляцию, спектр 3, поскольку сверхпериод в нашей модели от них не зависит. Небольшие сбои сверхпериода решетки смачивающих слоев подавляют модуляцию пика островка, но не решетки слоев, спектр 4, т.к. сбой идет на целое число периодов слоя *GaAs*, а период решетки островков существенно отличается от слоя, см. подраздел 4.3.2. В этом смысле, для интерференции островков, прослойки приближаются по эффекту к рассмотренным в предыдущем разделе аморфным.

Вполне очевидно также, что в использованном здесь приближении некогерентных островков, положение сателлитных пиков решетки смачивающих слоев не зависит от концентрации твердого раствора в островке. Поэтому, нулевой пик решетки смачивающих слоев в данном случае не может быть

использован для оценки состава островков. Последующие подразделы посвящены более строгому описанию задачи в случае когерентных островков.

4.4.3. Моделирование неоднородного твердого раствора

С точки зрения материаловедения, когерентные островки $(In, Ga)As$ в матрице $GaAs$ или (Ge, Si) в Si вместе со смачивающими и покрывающими слоями можно рассматривать как неоднородный твердый раствор. Твердые растворы ковалентных кристаллов это один из основных типов материалов современной микро- и оптоэлектроники. В отличие от сплавов металлов, энергия упругой деформации кристаллической решетки ковалентных кристаллов сильно зависит не только от межатомных расстояний, но и от валентных углов. Например, по оценке [102] основной вклад в избыточную упругую энергию при перемешивании атомов In и Ga в твердом растворе $In_xGa_{1-x}As$ вносит именно искажение валентных углов. Для таких систем хорошо подходит известное представление о кристалле как о гигантской молекуле, в которой соседние атомы связаны ковалентными связями. Это затрудняет аналитические вычисления равновесных конфигураций и свойств. Существуют модели различного уровня сложности, описывающие такие кристаллы, см., например, обзор моделей в [53], но наиболее простым и физически ясным представляется приближение поля валентных сил (ПВС), где энергия упругой деформации решетки U включает лишь два члена, см. (1.23) в разделе 1.3. В упрощенном виде:

$$U = \sum_{i,j} \frac{1}{2} C_0 \left(\frac{d_{ij} - d_{ij}^0}{d_{ij}^0} \right)^2 + \sum_{i,j,k} \frac{1}{2} C_1 (\delta\theta_{ijk})^2, \quad (4.5)$$

где первый член связан с отклонением от идеального значения межатомных расстояний d_{ij} , а второй - валентных углов θ_{ijk} с учетом связей ближайшего

окружения; см. рис. 4.10.

Деформация рассматривается вблизи точки равновесия, поэтому зависимость энергии от деформации длин связей и углов - квадратичная. Приближение ПВС получило обоснование после работы Китинга (Keating P.N. [54]), т.к. совпадает с

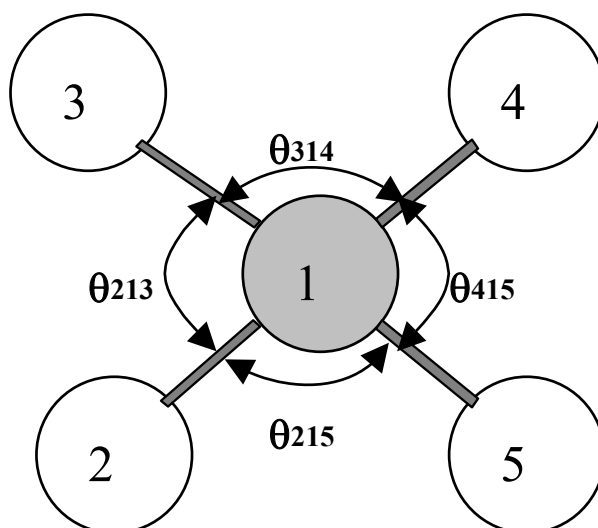


Рис. 4.10. Параметры ближайшего окружения атома 1. Показаны 4 расстояния и 4 валентных угла.

первыми двумя членами энергии, записанной Китингом из общих соображений симметрии задачи. Две константы C_0 и C_1 - характеристики кристалла. Кубический кристалл как упругая среда описывается тремя упругими модулями (C_{11} , C_{12} и C_{44}), но для гомеопольярных кристаллов (например, алмаз, кремний, германий, Ge_xSi_{1-x}) модуль C_{44} достаточно точно выражается через C_{11} и C_{12} . Остается два независимых модуля, которые связаны с заданными в (1) C_0 и C_1 [54]. Для гетеропольярных кристаллов (системы $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$) это приближение выполняется хуже, поэтому для количественного описания необходимо добавлять в (4.5) последующие члены разложения. Однако в настоящей работе мы будем рассматривать свойства на качественном уровне, ограничиваясь приближением (4.5), подобно, например, авторам работы [103].

Цель настоящей работы состоит в построении простейшей в своем классе

модели, достаточной для описания на качественном уровне свойств эпитаксиальных гетеросистем, содержащих неоднородные твердые растворы. Свойства простых моделей обычно достаточно очевидны, поэтому легче

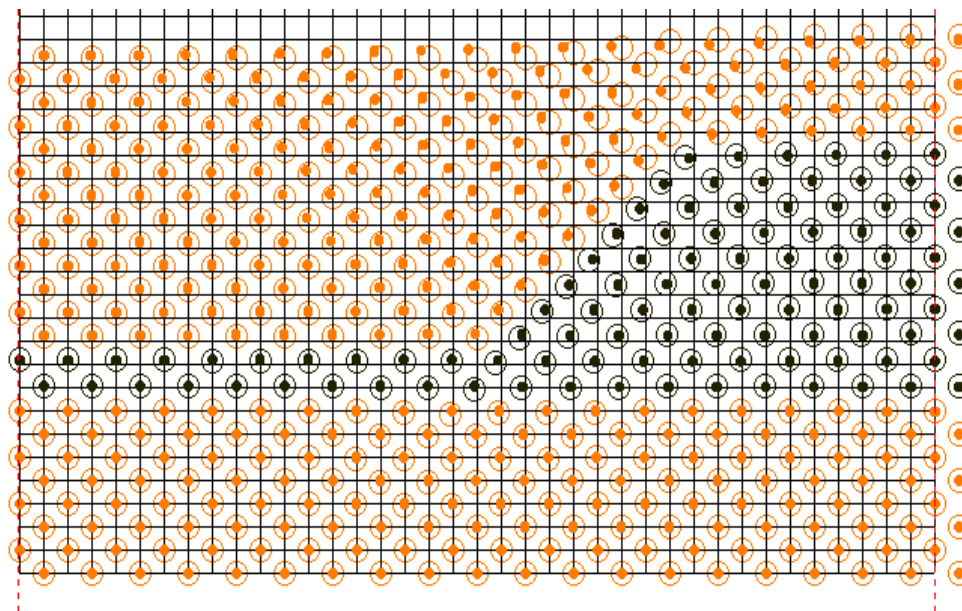


Рис. 4.11. Пример задания системы атомов в приближении виртуального кристалла. Показана независимая часть системы. Задан пирамидальный островок на тонком подслое (черные окружности) внутри матрицы (серые окружности и сетка линий). Нижний ряд фиксирован, верхний - свободный, по бокам плоскости симметрии. Точками показан сдвиг атомов в результате релаксации к минимуму упругой энергии после нанесения на островок покровного слоя.

получить качественное понимание свойств объекта. Вторая задача - рассмотреть характер усреднения информации в различных методах анализа неоднородных систем типа твердых растворов или растворов с включением кластеров атомов. К числу таких кластеров относятся и самоформирующиеся островки типа квантовых точек, когерентные с окружающей матрицей кристалла.

В качестве простейшей выбрана двумерная модель кристалла с квадратной центрированной элементарной ячейкой и двумя атомами на ячейку, см. рис. 4.10. Примитивная ячейка с осями в плоскости гетероперехода здесь неприемлема, поскольку дает нулевой коэффициент Пуассона при эпитаксиальной

деформации.

Случайный твердый раствор $A_{1-x}B_x$ задавали двумя способами. Первый - это приближение виртуального кристалла, когда все атомы считаются одинаковыми с некоторыми усредненными параметрами. Второй - это поатомное задание в каждой позиции атома B с вероятностью x , либо атома A с вероятностью $(1-x)$.

При моделировании свободного кристалла задавали свободные границы с фиксацией позиции одного атома и направления одной из его связей, чтобы исключить возможность свободного сдвига и вращения системы в целом. При моделировании гетероэпитаксиальной системы задавали периодические боковые граничные условия, свободную верхнюю границу и закрепленную нижнюю, в глубине подложки. Пример задания атомов показан на рис. 4.11, где независимая часть (половина периода) ограничена по бокам плоскостями симметрии. Подложку задавали состоящей из атомов A .

Период решетки кристалла A задавали $a = 2$, равновесное межатомное расстояние $d = \sqrt{2}$; для кристалла B - на 20% больше. Равновесные углы $\theta = \pi/2$. Константы $C_0 = 50$ и $C_1 = 6$ считали одинаковыми для кристаллов A и B .

Расчеты механически-равновесного состояния системы атомов проводили численно. Задавали некоторые начальные координаты атомов, и при заданных граничных условиях решали задачу сдвига атомов до положения, где достигается минимум энергии U . Для этого, для каждого атома рассчитывали направление и величину сдвига, приводящие к минимуму энергии U при неподвижных остальных атомах системы. Поиск равновесного положения системы проводили многократным перебором всех атомов системы. В качестве начальных задавали координаты атомов в плосконапряженном состоянии слоя.

4.4.4. Равновесное состояние случайного твердого раствора

На рис. 4.12 показано изменение длин связей разного типа в случайном растворе. Все связи линейно растут с увеличением x , но по закону Вегарда

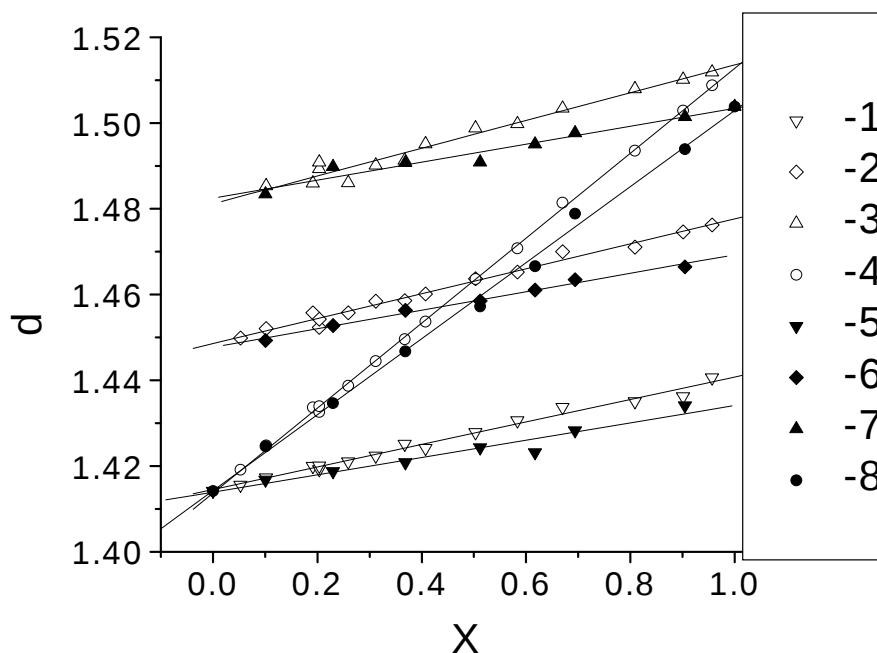


Рис. 4.12. Межатомные расстояния для случайного раствора $A_{1-x}B_x$ в состоянии механического равновесия в зависимости от состава x .

Свободный кристалл:

- 1- (связь A-A);
- 2- (A-B);
- 3- (B-B);
- 4- средняя длина связи d .

Эпитаксия на кристалле A:

- 5- (A-A); 6- (A-B); 7- (B-B); 8- средняя длина связи d .

Точки - набор реализаций, линии - аппроксимация.

изменяются лишь средние, усредненные по всем типам связи, линии 4 и 8 на рис.

4.12. Связи типа A-A, B-B и A-B не выравниваются до среднего значения, а меняются в своем небольшом интервале. Поэтому, в растворе $A_{1-x}B_x$ для каждого x присутствуют 3 отдельных моды в распределении связей по длине.

Виртуальный кристалл описывается линиями 4 и 8, длины связей совпадают с

усредненными в случайном растворе. В точке $x = 0,5$ длины связей $A-B$ в случайном растворе совпадают со значением в виртуальном кристалле. В этой точке в свободном твердом растворе, и рядом с ней в эпитаксиальном, длина связи $A-B$ достигает своего равновесного значения. Связи $A-A$ имеют равновесное значение в точке $x = 0$, связи $B-B$ в свободном растворе при $x = 1$.

В эпитаксиальном твердом растворе все связи несколько короче, т.к. со стороны подложки действует сила, сжимающая слой.

Известно, что само существование твердых растворов и закон Вегарда для идеальных растворов замещения были установлены экспериментально, на основе рентгеновской дифракции [1]. Положение брегговских максимумов для случайного твердого раствора, действительно, соответствует виртуальному кристаллу. Это объясняется тем, что амплитуда дифракции (рентгеновских лучей или электронов) в обратном пространстве может быть рассчитана как Фурье-образ рассеивающей плотности (кинематическое приближение теории рассеяния). Если рассеивающую плотность представить как сумму усредненной, периодической плотности $\langle \rho \rangle$ (виртуальный кристалл) и некоторой неперiodической добавки $\Delta \rho$, то и Фурье-интеграл будет суммой двух интегралов. Первая - это четкие брегговские пики, соответствующие виртуальному кристаллу, а вторая - размытый и относительно слабый диффузный фон [18]. Дифракция рентгеновских лучей остается одним из простых и точных методов анализа твердых растворов, однако, метод (в первом порядке) не чувствителен к локальной вариации длин связей, к модовому составу d . Поэтому экспериментальное обнаружение нескольких мод в распределении d для твердых растворов спектроскопическими методами [104] было воспринято как нетривиальный факт.

Это свойство дифракционных методов связано с тем, что взаимодействие рентгеновского излучения (или электрона) с атомом не локализовано. В пределах длины когерентности взаимодействие происходит со всеми атомами, и амплитуда - это сумма всех амплитуд с учетом фаз. При уменьшении длины

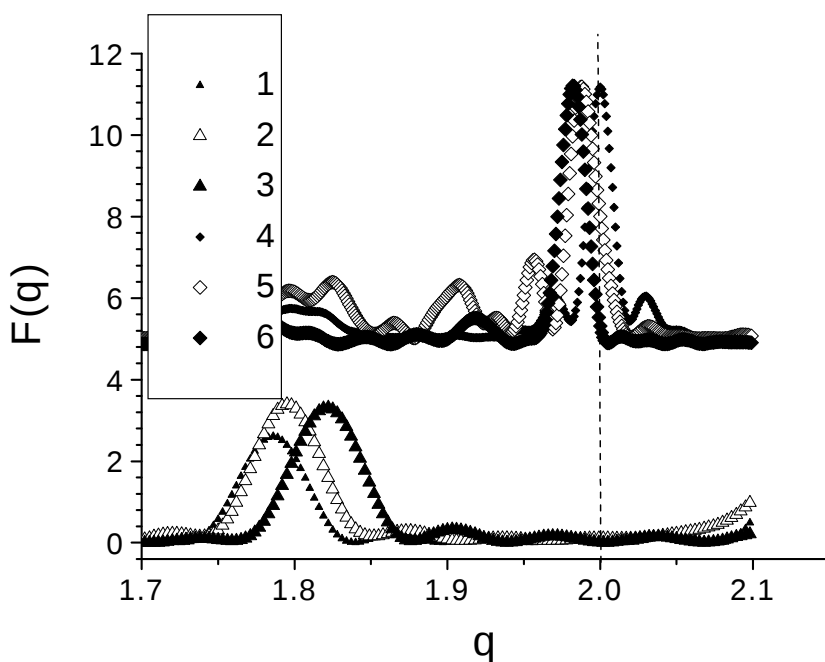


Рис. 4.13. Сечения фурье- пространства вдоль двух осей (k - 1, 2, 3 и h - 4, 5, 6) для модели с крупным кластером кристалла B , который эпитаксиально связан с кристаллом A .
 1, 4 - кластер на поверхности в состоянии эпитаксиального слоя;
 2, 5 - кластер на поверхности в релаксированном состоянии;
 3, 6 - кластер зарощен слоем кристалла A , как это показано на рис. 4.11.

когерентности увеличивается ширина пика, пики отдельных областей сливаются, информация усредняется.

4.4.5. Кластеры в эпитаксиальном твердом растворе

Далее рассмотрим интересный с практической точки зрения случай эпитаксиального твердого раствора с кластерами того же раствора, но

повышенной концентрации. Примером может служить эпитаксиальный слой с "квантовыми точками" $In_xGa_{1-x}As / GaAs$ или Ge_xSi_{1-x} / Si . Квантовые точки представляют собой мелкие когерентные включения раствора с большим x . С точки зрения технологии, это "конструктивная" кластеризация. Другой пример - частичный распад твердого раствора - "деструктивная" кластеризация, которая, например, препятствует созданию совершенных твердых растворов с большим содержанием мелких по размеру атомов (азот, бор). Растворы с кластерами будем называть неоднородными, в отличие от случайных, макроскопически однородных растворов. Рассмотрим, как различные методы позволяют анализировать неоднородный раствор.

Примером кластера может служить система, независимая часть которой была показана на рис. 4.11. Кластер из атомов типа B в виде усеченной пирамиды на тонком подслое помещен в матрицу кристалла типа A .

Рентгеновская дифракция и по виду и по информативности существенно различается для мелких и крупных кластеров. С точки зрения этого метода крупным является кластер, от которого есть пик в спектре. Можно интерпретировать этот случай как пространственное разделение компонент раствора, в результате чего одна мода межатомных расстояний может быть проанализирована отдельно от другой. Изменение дифракционной картины при переходе от случайного раствора к кластерам - непрерывное. При больших искажениях кристалла в области кластера, усредненная плотность $\langle \rho \rangle$ уменьшается, а $\Delta\rho$ - увеличивается и диффузный фон постепенно превращается в брегговские пики матрицы и кластера.

На рис. 4.13, для кластера в трех состояниях, показаны сечения фурье-пространства, проведенные через начало координат вдоль поверхности (h -линия)

и по нормали к ней (к-линия). Вид кластера был показан на рис. 4.11.

Первое состояние - задан кластер на поверхности, но координаты атомов заданы как в эпитаксиальном слое, без релаксации, см. линии 1 и 4 на рис. 4.13.

Второе - кластер на поверхности, но уже в релаксированном состоянии. При релаксации период решетки в плоскости в среднем увеличился (линия 5), по нормали - уменьшился (линия 2).

Третье состояние - кластер закрыт слоем кристалла *A* когерентно, без разрывов в решетке, как показано на рис. 4.13. Матрица кристалла *A* сжимает кластер и в горизонтальном и в вертикальном направлении, а результирующее состояние зависит от отношения $AR = \text{"высота" / "ширина"}$.

Если по положению пиков на рассчитанных фурье-сечениях вычислить концентрацию твердого раствора в приближении слоя, см. главу 3, то легко оценить погрешность слоевого приближения. Погрешность (систематическая погрешность модели) составила для релаксированного непокрытого кластера $\Delta x \sim 1\%$, т.е. приближение слоя хорошо работает. Для кластера, покрытого чистым веществом матрицы, при соотношении $AR = 1:2$ получаем очень большую погрешность $\Delta x \sim 15\%$. Однако для широкого и низкого кластера при соотношении высота - ширина $AR = 1:10$ погрешность существенно понижается: $\Delta x \sim 1\%$.

Расчеты, выполненные на более строгой трехмерной модели кластеров *GeSi/Si(001)* в работе [105], дают несколько более высокие значения погрешностей, чем для использованной двумерной модели, но выводы хорошо согласуются. Результаты экспериментальных измерений [105] демонстрируют также, что после заравнивания островков они становятся ниже и шире, приближаясь по механическому состоянию к плосконапряженному слою.

Результат для незакрытых островков связан с тем, что при решении задачи о слое использованы лишь 2 условия: однородность деформации и отсутствие упругих напряжений по нормали к поверхности, $\sigma_{33} = 0$, см. главу 3. Первое оправдано приближением усредненного островка. Усреднение идет по периоду решетки в каждом из направлений решетки, т.е. деформация остается анизотропной. Если в фурье-синтезе, в рентгеновском экспериментальном спектре, есть пик, то это и служит доказательством возможности использования такого приближения. Второе условие остается справедливым для незакрытых кластеров из-за малости коэффициента поверхностного натяжения твердого тела. Изменяется лишь смысл понятия релаксация, поскольку, в отличие от слоя, она связана здесь не с образованием дислокаций несоответствия, а со свободным расширением верхней части кластера. Фактически, при таком анализе используется то, что полная (измеряемая) деформация решетки кристалла, ε_{ij} , это сумма упругой (e_{ij}) и изотропной (сплавной, за счет образования твердого раствора) частей:

$$\varepsilon_{ij} = e_{ij} + \varepsilon_0 \delta_{ij}, \quad (4.6)$$

где δ_{ij} - единичная матрица. Кроме того, используется специфический вид тензора упругой деформации слоя кубического кристалла на плоскости (001):

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_1 \frac{2C_{12}}{C_{11}} \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Погрешность анализа островка возникает из-за условий, отличных от слоевых. При некотором дополнительном по сравнению с (4.7) объемном упругом сжатии $g\delta_{ij}$, добавка g при анализе (4.6) переносится в ε_0 и интерпретируется как

изменение концентрации твердого раствора.

Наиболее неблагоприятен в этом отношении случай высоких островков, где упругая релаксация путем расширения вбок может достигать больших величин. Для оценки реально возникающей в этом случае погрешности воспользуемся экспериментом [106] для мелких полусферических точек чистого *InAs* на кремнии. При исследовании на «фотонной фабрике» [106] островки давали четкие пики дифракции, и измеренная деформация решетки *InAs* составила $\Delta a_n/a = +0,012$, $\Delta a_r/a = -0,008$, где a - период решетки *InAs*. Применяя приближение плоского слоя, глава 3, получаем оценку «начальной» деформации решетки (типа всестороннего сжатия): $\Delta a_0/a = 0.0016$. В случае слоя, эта величина служит для оценки концентрации твердого раствора. Для *InGaAs/GaAs* она означала бы, что концентрация $x(In) \approx 98\%$. Островки в [106] представляли собой чистый *InAs*, значит, погрешность оценки в приближении плоского слоя даже в этом случае аномально высоких островков составила 2%, что вполне приемлемо, т.к. неоднородность концентрации внутри островка обычно много больше, чем 2%.

В случае островков, закрытых кристаллом с другой решеткой, возникают дополнительные эпитаксиальные соотношения по вертикали, появляется дополнительное объемное сжатие, которое и приводит к погрешности анализа. Корректный анализ требует в этих условиях расчета упруго - напряженного состояния островка, однако, нужны реальные размеры островка и распределение состава, которые на практике обычно недоступны. Ситуация облегчается тем, что экспериментально наблюдаемые незакрытые кластеры в системе *GeSi* имеют соотношение "высота – ширина" меньше чем 1:5, а при их заращивании это соотношение уменьшается, что понижает погрешность оценок.

Подтверждением этому служат наши результаты по зависимости

концентрации твердого раствора в островках от температуры роста. Понижение температуры роста в системах *InAs/GaAs* и *GeSi/Si* приводило к понижению измеренной концентрации *Ga (Si)* в островках, что согласуется с представлением о подавлении диффузионных процессов при низких температурах [A66,A48].

Были проведены также независимые оценки концентрации твердого раствора в *SiGe*- островках методом рамановского рассеяния (комбинационного

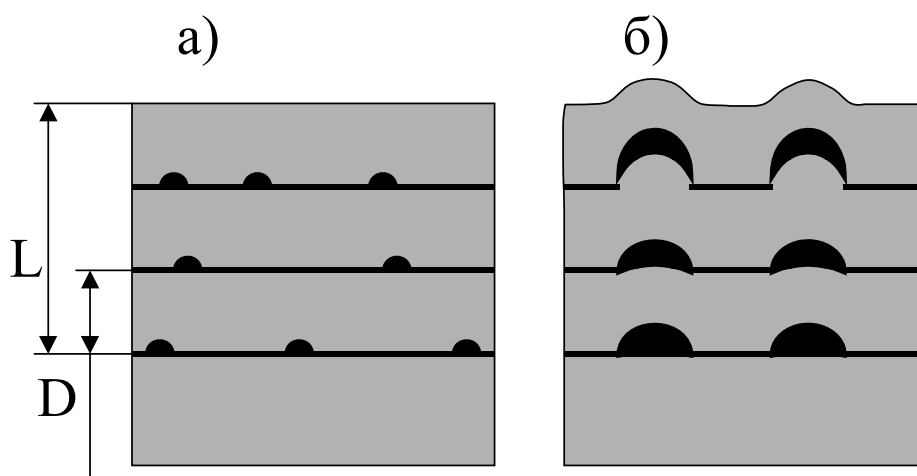


Рис. 4.14. Схемы строения многослойных структур с самоорганизованными островками в двух частных случаях:

- а- неупорядоченные по вертикали островки и толстые промежуточные слои с плоской верхней поверхностью;
- б- упорядоченные по вертикали островки и тонкие промежуточные слои с искаженным ростовым фронтом.

рассеяния света). При использовании рамановского рассеяния появляется возможность внутреннего контроля, поскольку концентрация твердого раствора может быть рассчитана и по сдвигу пиков, и по их интенсивности. Исследование на одних и тех же образцах показало хорошее совпадение с рентгенодифракционными оценками [A48, A68].

4.4.6. Многослойные структуры с островками

Перейдем к рассмотрению вопроса №3, поставленного в 4.4.1.

Важным свойством большинства из исследованных нами многослойных периодических структур с островками (MQD- структуры) является большая толщина промежуточных (барьерных, спейсерных) слоев. В этих условиях

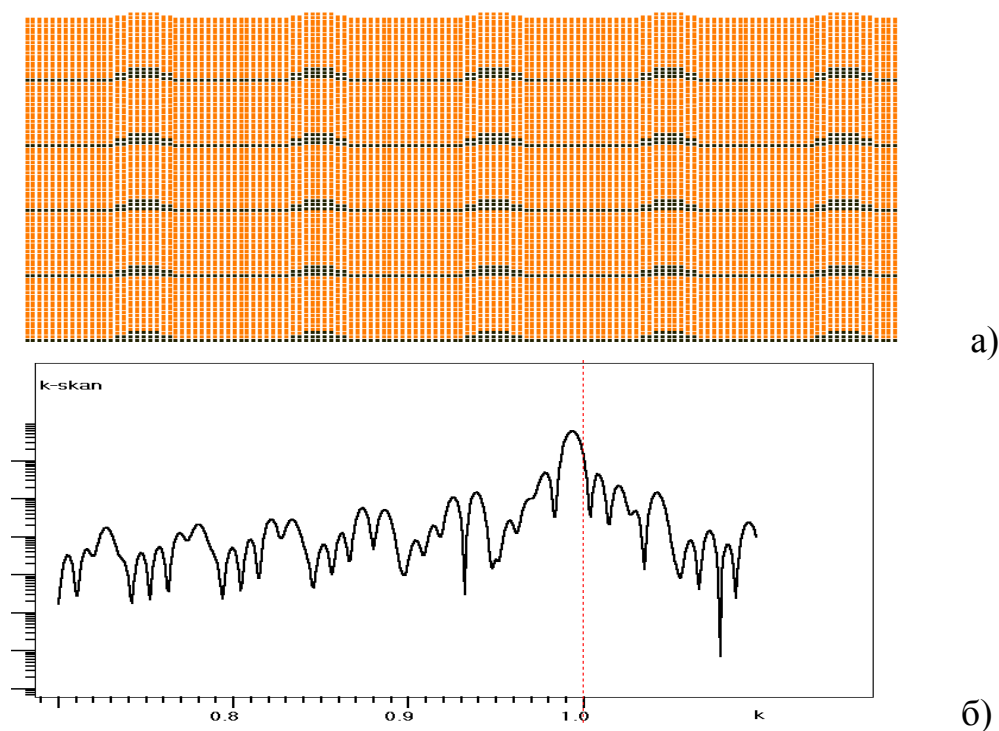


Рис.4.15. Модель многослойной периодической структуры с упорядоченными по вертикали островками и смачивающими слоями внутри матрицы (а), и сечение вдоль вертикальной оси, k , в фурье-сопряженном пространстве (б).

островки не упорядочены по вертикали, и барьерный слой эффективно "выглаживает" ростовой фронт в процессе роста. Смачивающий слой каждого последующего слоя островков остается планарным. Планарность поверхности MQD структур с толстым буфером является их достоинством с точки зрения использования в оптоэлектронных устройствах.

При диагностике MQD-структур с толстым барьерным слоем важно, что островки, несмотря на то, что они когерентно входят в решетку, не могут быть проанализированы в обычном приближении усредненной решетки. Островки практически не изменяют положение дифракционных максимумов, в том числе и

OSL решетки планарных слоев (смачивающих, покрывающих и барьерных, которые располагаются между островками). Это становится очевидным, если указать, что величина сверхпериода MQD- системы равна полной толщине периодической структуры, деленной на число периодов, $D = L/N$, см. рис. 4.14а. Если и нижний слой, и верхний - планарные, то сверхпериод постоянен по всей поверхности структуры. Угловое положение спутных пиков, связанных со сверхпериодом, зависит только от величины D . MQD- структура может рассматриваться как искусственный кристалл с периодом D , поэтому обратное

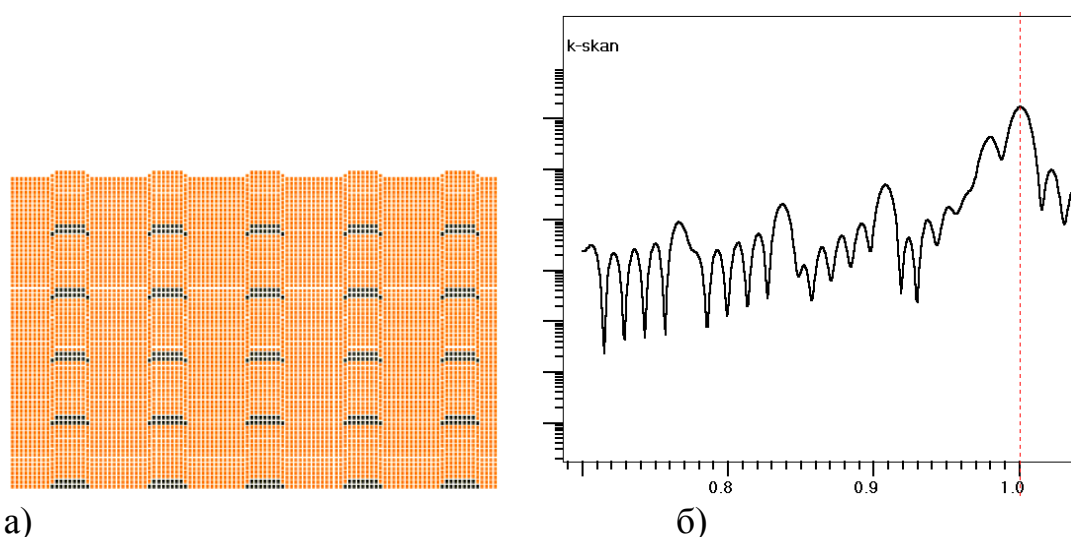


Рис. 4.16. Модель многослойной периодической структуры с упорядоченными по вертикали островками без смачивающих слоев (а), и сечение вдоль вертикальной оси, k , в фурье-сопряженном пространстве (б).

пространство модулировано периодом $1/D$ вдоль направления роста, начиная с нулевой точки, (000). Нетривиальная особенность такой MQD- системы состоит в том, что сверхпериоду D отвечают две разных сверхструктуры с различным средним содержанием твердого раствора: 1- решетка планарных слоев, расположенных между островками, смачивающих, покрывающих и буферных; 2- решетка островков, покрытых слоями, см. рис. 4.14а. Во второй решетке средняя

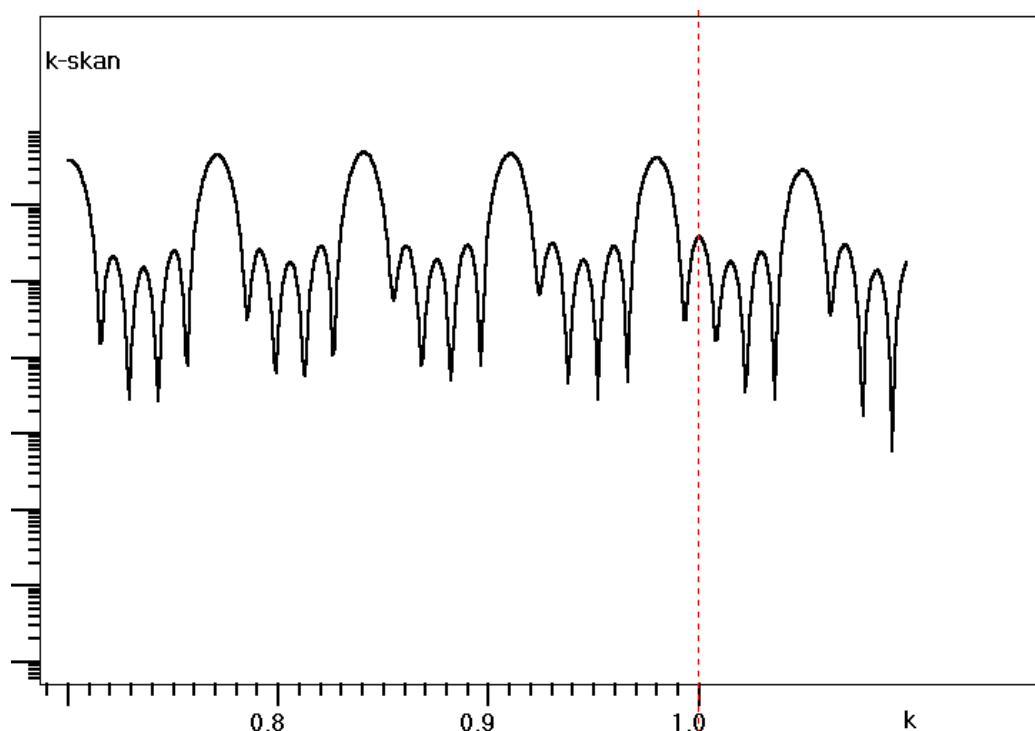


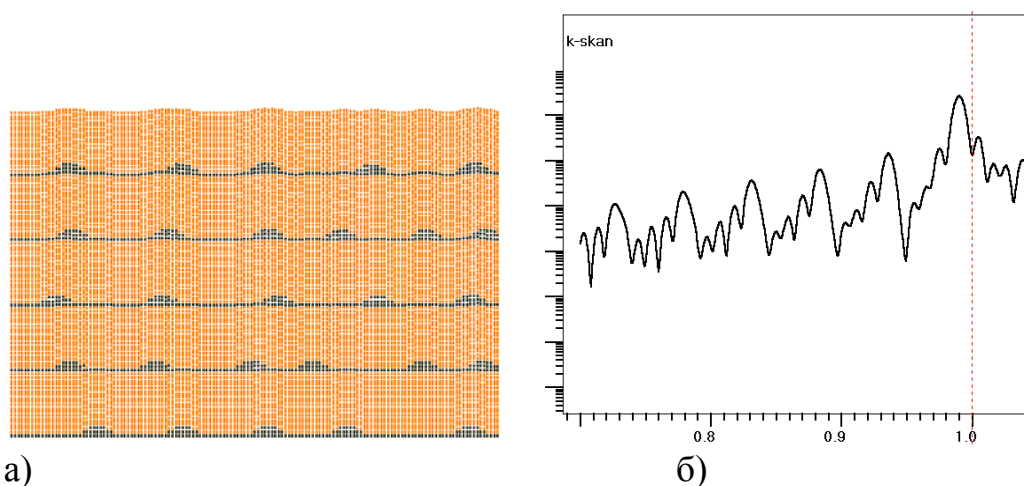
Рис. 4.17. Сечение в фурье-сопряженном пространстве для модели, показанной на рис. 4.16а. При счете ряда фурье рассеивающая способность материала островков искусственно завышена в 10^4 раз, за счет чего атомы матрицы не влияют на спектр.

концентрация раствора больше, чем в первой, но средний период тот же, $d_0 = D/M$, где M - число атомных слоев в сверхпериоде, которое одинаково в обеих решетках из-за условий когерентности. Это противоречие объясняется тем, что, в отличие от слоевого состояния, в MQD- системе покрытые островки сжаты по нормали к поверхности, а слои над ними и под ними - растянуты в плоскости и сжаты по нормали. По этой причине, строгий анализ дифракционных спектров возможен лишь путем моделирования упругих деформаций во всей системе, как это описано в предыдущем подразделе.

Проиллюстрируем некоторые особенности спектров MQD- структур на численных примерах. На рис. 4.15 показана двумерная модель многослойной периодической структуры типа рис. 4.14б с упорядоченными по вертикали островками и смачивающими слоями внутри матрицы, а также сечение фурье-

пространства вдоль вертикальной оси k в обратном пространстве. В отличие от рассмотренных в 4.4.2, эта система имеет когерентную решетку, деформированную островками, всего 12800 атомов. Независимая часть первого слоя островков задавалась аналогично тому, как это показано на рис. 4.11. Подложка не включена в расчет спектра и не показана на рисунке. Фурье-спектр имеет сложное строение. Самый сильный, в данном случае, 0- пик сверхструктуры (обозначаемый обычно SL0) сдвинут от позиции $k = 1$, сателлитные пики "расщеплены" на два.

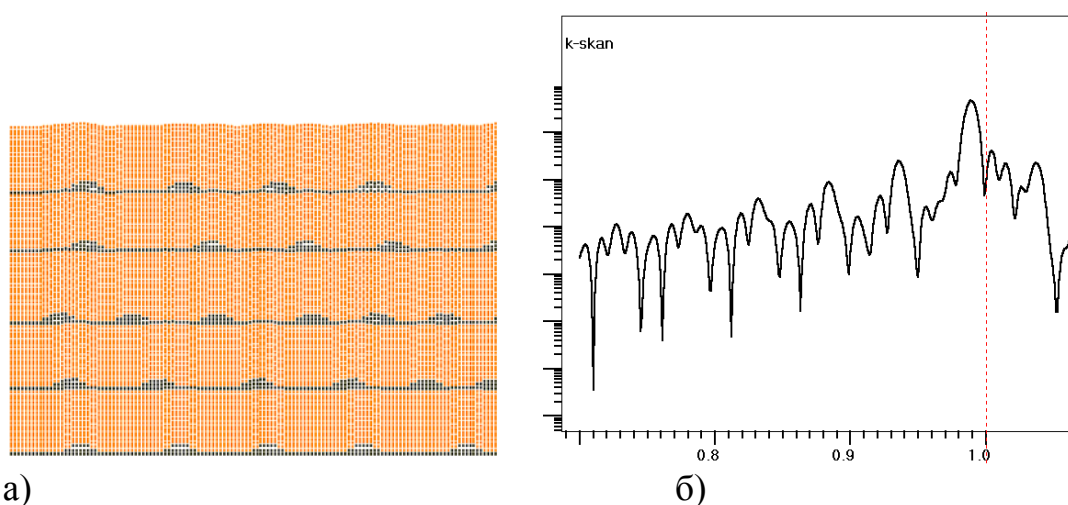
Упростим задачу так, чтобы идентифицировать по отдельности особенности спектра. На рис. 4.16 показана аналогичная предыдущей система, но без



а)
Рис. 4.18. Модель многослойной периодической структуры с неупорядоченными по вертикали островками и смачивающими слоями внутри матрицы (а), и сечение вдоль вертикальной оси, k , в фурье-сопряженном пространстве (б).

смачивающих слоев. Пик SL0 не сдвинут. В этом смысле, островки не входят в усредненную решетку. Они образуют свою периодическую структуру, что приводит на спектре рис. 4.16 к появлению периодического набора сателлитов. Более четко это можно продемонстрировать, "убрав" из расчета атомы матрицы,

см. рис. 4.17. Этот спектр по строению эквивалентен спектру периодической



а)
Рис. 4.19. Модель многослойной периодической структуры с
неупорядоченными по вертикали островками и неравномерностью
периода решетки смачивающих слоев (а), и сечение вдоль
вертикальной оси, k , в фурье-сопряженном пространстве (б).

системы слоев, он содержит информацию о периодической системе островков. На общем спектре рис. 4.16 эта система сателлитных пиков четко проявляется. На рис. 4.15 она наложена на спектр сверхструктуры смачивающих слоев. Выделить ее для целей анализа островков становится труднее. Сильный 0SL- пик решетки смачивающих слоев в эту систему не входит, поэтому не может быть использован для анализа системы островков.

Если островки не упорядочены по вертикали, то система по строению становится похожей на схему, приведенную на рис. 4.14а. Поверхность структуры слабо модулирована, этому соответствует слабая разница в периодах двух сверхструктурных подсистем. На рис. 4.18 показаны соответствующая модель и спектр. Поверхность здесь не полностью "выглажена" но модуляция толщины структуры заметно снизилась в сравнении с рис. 4.15, 4.16. Рефлексы сверхструктуры островков существенно подавлены в сравнении со случаем

вертикально упорядоченных островков. Если добавить в модель флуктуацию толщины покрывающих слоев, то начинают размываться сателлиты сверхструктуры смачивающих слоев, см. рис. 4.19.

На практике, появление "дополнительного" пика в сателлитном спектре совсем не означает, что проявляется сверхструктура островков. Искажения периода, как например, на рис. 4.6, также могут приводить к сложной картине интерференции, расшифровка которой становится некорректной задачей в условиях размытой картины.

Приведенные примеры поясняют природу затруднений, возникающих при анализе дифракционных спектров многослойных структур с островками. Из-за большой разницы в периодах решеток, спектр разделяется на подсистемы сателлитных пиков сверхструктуры смачивающих слоев и сверхструктуры островков, но пики сверхструктуры островков обычно не проявляются в эксперименте. Это существенно понижает информативность спектров. Использование в этих условиях присутствующих в спектре сателлитных пиков решетки смачивающих слоев для оценки параметров островков представляется необоснованным. Обычно в этом случае говорят, что островки не входят в усредненную решетку смачивающих слоев. Приведенный выше анализ показывает более точный смысл этого утверждения.

Таким образом, с помощью простейшей двумерной модели могут быть решены разнообразные вопросы качественного характера, связанные с упругой деформацией случайных твердых растворов, эпитаксиальных твердых растворов, а также растворов с кластерами, в частности, типа квантовых нитей и точек.

4.5. Выводы по главе 4

1. Выявлены следующие особенности рентгенодифрактометрического анализа тонких пленок YBCO:
 - начиная с толщины 5 нм дифракционные пики (005) пленки YBCO уверенно регистрировались в обычной симметричной геометрии на дифрактометре ДРОН-4;
 - в ряде случаев удалось зарегистрировать и побочные пики толщинного контраста, несмотря на то, что пленки YBCO - мозаичные с разориентацией блоков до $0,5^\circ$. Этот результат позволил надежно определить толщину пленок;
 - из-за малого числа периодов по толщине, вид спектра существенно зависит от того, происходит ли наращивание толщины пленки по 1 атомному слою или по 1 элементарной ячейке, а также каким именно атомным слоем начинается и заканчивается решетка YBCO, что создает дополнительные возможности для анализа. В кинематическом приближении найдено, что отношение интенсивностей пиков толщинных осцилляций $I(-1)/I(+1)$ чувствительно к сорту первого и последнего атомных слоев пленки YBCO;
 - при использовании отдельных параметров дифракционного спектра для оценки толщины тонких когерентно рассеивающих пленок следует использовать поправочные коэффициенты. Особенно это относится к ширине центрального максимума на половине высоты, а также к расстоянию между побочными максимумами первого порядка.
2. Анализ рассеяния на многослойных периодических системах в рамках кинематического приближения показал, что:
 - в многослойной структуре с аморфными прослойками модуляция береговского отражения кристаллического слоя сверхпериодом теряется из-за

- слишком высоких требований к постоянству толщины аморфной прослойки;
- использованный для объяснения влияния аморфных прослоек подход позволяет обосновать связь сбоев периода одной из компонент сверхрешетки со сбоем интерференции для других компонент в многомодовом дифракционном спектре сверхрешетки;
 - построение вспомогательной структуры в надпространстве помогает наглядно объяснить близость спектра $(f+d+\phi)$ -модулированной структуры к спектру структуры с решеткой-матрицей, модулированной только по весу, f -модулированной.
3. Анализ рассеяния в рамках кинематического приближения на структурах с когерентными с матрицей островками показал:
- в случае островков на поверхности кристалла по пикам симметричного и асимметричного отражений можно определить средние значения концентрации твердого раствора и упругой деформации в приближении плоского слоя. Изменяется лишь смысл понятия релаксация, поскольку, в отличие от слоя, она связана здесь не с образованием дислокаций несоответствия, а со свободным расширением верхней части кластера;
 - в случае островков, закрытых кристаллом с другой по периоду решеткой, возникают дополнительные эпитаксиальные соотношения по вертикали, появляется дополнительное объемное сжатие, которое приводит к погрешности анализа. Корректный анализ требует в этих условиях расчета упруго - напряженного состояния всей системы в целом, однако, нужны реальные размеры островка и распределение состава, которые на практике обычно недоступны. Ситуация облегчается тем, что экспериментально наблюдаемые закрытые кластеры имеют низкое отношение "высота – ширина", что понижает

погрешность оценок до приемлемых значений.

4. Анализ затруднений, возникающих при анализе дифракционных спектров многослойных структур с островками, показал:

- из-за большой разницы в периодах решеток, спектр разделяется на подсистемы сателлитных пиков сверхструктуры смачивающих слоев и сверхструктуры островков, но пики сверхструктуры островков обычно не проявляются в эксперименте. Это существенно снижает информативность спектров;
- использование в этих условиях присутствующих в спектре сателлитных пиков решетки смачивающих слоев для оценки параметров островков приводит к большим погрешностям.

Глава 5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

5.1. Введение

В настоящей главе обсуждаются некоторые особенности практического использования основного инструмента анализа РД- спектров высокого разрешения - вычислительного алгоритма, основанного на рекуррентной формуле, представленной в обзорной главе 1. В разделе 5.2 приведено краткое описание используемой нами реализации алгоритма и три тестовых примера. Далее на примере конкретных структур рассмотрены некоторые нестандартные приемы анализа спектров.

В разделе 5.3 обсуждены примеры проектирования и анализа тестовых структур, используемых для нормировки параметров ростового процесса для выращивания слоев заданного состава и толщины. Требование к таким структурам - максимальная информативность и надежность анализа. Здесь, в частности, для повышения надежности анализа за счет сокращения числа переменных используются такие обобщенные параметры как «масштаб толщины» и «масштаб концентрации» всех слоев структуры.

Раздел 5.4 посвящен некоторым простым приемам расчета спектров неидеальных структур. При анализе структур с нарушенной однородностью или периодичностью возможны два подхода: решение сложной задачи о рассеянии на такой структуре, что обычно составляет предмет отдельного научного исследования для каждого типа нарушений, и второй - численное моделирование. В настоящей главе используется второй, прагматичный подход.

При моделировании спектров слоев с градиентом состава, например, в случае размытых гетерограниц, распределение обычно задается некоторыми аналитическими функциями с небольшим числом переменных параметров, которые и включаются в уточнение. Сам слой разбивается при этом на однородные подслои. Этот прием общеизвестен в литературе [4]. В разделе 5.4 приведены результаты анализа погрешностей, возникающих при использовании приближения однородного слоя для анализа слоя с градиентом состава. Показано, что, аппроксимируя градиентный слой моделью слоя без градиента состава, мы получаем заниженное значение полной толщины слоя и заниженное значение максимальной концентрации твердого раствора.

Пользуясь возможностями рекуррентного численного алгоритма, оказалось возможным расширить набор параметров модели так, чтобы та же программа позволяла вычислять спектр некоторых типов неидеальных структур. Этот прием не заменяет первый подход, поскольку такой машинный эксперимент не всегда позволяет уловить общие закономерности, но, он оказался, несомненно полезным на практике, т.к. очень прост в реализации в рамках универсального вычислительного алгоритма.

В описании модели периодической многослойной структуры мы использовали дополнительный численный параметр "градиент". Он относится к толщине или концентрации твердого раствора некоторого слоя. Этот параметр задает шаг изменения от периода к периоду толщины или состава, и тем самым, позволяет моделировать структуры с монотонным нарушением периодичности.

Для моделирования периодических структур со случайными сбоями некоторого параметра использован численный параметр "дисперсия". Толщина или состав некоторого слоя рассматриваются как случайная величина с

нормальным распределением и заданными средним значением и дисперсией. Для каждого периода независимо вычисляется случайное значение параметра. Каждый раз при вычислении спектра модель является случайной реализацией, одной из множества структур этого типа.

Параметр "дисперсия" применяется также для моделирования слоев с крупномасштабной неоднородностью по площади, когда складываются интенсивности (а не амплитуды с фазами) рассеяния отдельными участками слоя. Для этого вычисляются спектры для набора реализаций структуры и складываются по интенсивности. Выполнен анализ погрешностей, возникающих при анализе неоднородных по площади структур на основе модели однородного слоя.

В разделе 5.5 рассмотрены некоторые общие ограничения обсуждаемого метода по разрешению, чувствительности и информативности а также приведены примеры использования метода в пограничных ситуациях.

На примере исследования тонких слоев *InGaAs/GaAs* показано, что интерференционная чувствительность к слоям очень велика, но в этом случае отсутствует полная информация о слое. Рассмотрен случай тонких смачивающих слоев в многослойных структурах с квантовыми точками, где эти слои не дают своего пика, но, будучи разделены толстыми прослойками барьерных слоев *GaAs*, проявляются в виде сверхрешеточного спектра с набором сателлитов и нулевым пиком, показывающим некоторое среднее значение концентрации. Это позволило оценить некоторые эффективные параметры смачивающего слоя и использовать их для дальнейшего анализа. Второй пример использования спектров РД в условиях, близких к чисто интерференционному контрасту относится к исследованию взаимодиффузии атомов *In-Ga* в системе с

квантовыми ямами *InGaAs* с толщиной около 1 нм.

В подразделе 5.5.3 приведен пример анализа частично аморфизованных слоев в ионно-имплантированных структурах. Исследовались пластины кремния Si(001), имплантированные O^+ -ионами. Для расчета спектров таких структур обычно применяются специализированные программы, где в качестве параметров выступают деформация решетки и статистический фактор Дебая-Валера. Показана возможность использования в этой задаче общего алгоритма вычислений спектра многослойной эпитаксиальной структуры за счет задания профиля деформации через распределение подходящего по знаку деформации твердого раствора.

В подразделе 5.5.4 обсуждается область применимости рекуррентных формул динамической теории рассеяния. Рассмотрены некоторые из ограничений, часть из которых носит принципиальный характер. Большинство из них относится к случаям большого рассогласования периодов решетки слоя и подложки, или слоев между собой. Проблема состоит как в количественном вычислении правильной величины параметра смещения, так и в качественном понимании вопроса, на что в литературе обращается недостаточное внимание.

5.2. Особенности вычислительного алгоритма

5.2.1. Общее построение алгоритма

Поскольку вычислительный алгоритм расчета спектра многослойной гетеросистемы является основой анализа кривых качания совершенных эпитаксиальных структур, необходимо более подробно описать используемый

вариант его реализации.

При вычислении используется следующая последовательность действий [A59]:

- выбор экспериментального спектра для сравнения. Производится из базы данных по спектрам, где они хранятся (за все годы съемок) в специальном формате с шапкой, описывающей режим съемки и образец;
- задание исходной модели в виде последовательности слоев на подложке. Описание исходной модели задается в текстовом окне формы "Модель", выбирая из списков подложку, индексы поверхности образца и индексы дифракционного отражения. Далее выбираются из списка слои необходимого состава и тип градиента распределения состава. Слои включаются первоначально с некоторыми параметрами "по умолчанию", которые можно исправить, редактируя текст в окне;
- задание связей между изменяемыми параметрами слоев;
- варьирование отдельных параметров заданной модели до приемлемого совпадения вычисленного спектра с экспериментальным. Основной режим - пошаговая подгонка вычисленного спектра к экспериментальному с изменением одного параметра модели;
- запоминание результатов в форматах: текст с описанием модели, файл спектра, файл распределения состава, файл распределения деформации, изображение графического окна с экспериментальными и вычисленными спектрами, изображение графического окна с распределением состава.

Программа имеет обычное оформление для Microsoft Windows, с набором меню, окон, кнопок и движков*.

* Эта и другие описанные в работе программы не являются коммерческими, их полный текст можно получить у автора: drozdyu@ipm.sci-nnov.ru.

5.2.2. Задание гетероструктуры

Текст с описанием модели может выглядеть, например, так:

Модель: №698
Подложка: Si
Срез: (001)
Рефлекс: (004)
Период:
Число повторений: 5
Число слоев в периоде: 2
Слой 1: Si(1-x)Ge(x)
1 Тип: Однородный
1 RES%: 100
1 dFi[deg.]: 0
1 h[mkm]: 0.01073
Grad: 0
Sigma: 0
1 x(Ge)%: 20.00
Grad: 0.8
Sigma: 0
Слой 2: Si
2 Тип: Однородный
2 RES%: 100
2 dFi[deg.]: 0
2 h[mkm]: 0.02681
Grad: 0
Sigma: 0
Слой 3: Si
3 Тип: Однородный
3 RES%: 100
3 dFi[deg.]: 0
3 h[mkm]: 0.05896
END

Этот текст был скопирован в окне «Модель» и вставлен в настоящий документ с помощью стандартной кнопки «Вставить», поскольку копирование идет в буфер системы «Microsoft Windows». Смысл основных параметров понятен. Сам текст удобнее не набирать, а использовать в качестве заготовки

описание «по умолчанию», которое автоматически вставляется в текст при выборе подложки или слоя из списка.

Список веществ, из которых производится выбор, содержит чистые материалы: Si , Ge , $GaAs$, InP , $InAs$, $AlAs$ и твердые растворы: $Si_{1-x}Ge_x$, $Ge_{1-x}Si_x$, $Al_xGa_{1-x}As$; $In_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, GaP_xAs_{1-x} и другие.

Для подложки выбираются из списков: вещество, индексы отражающей плоскости $(hkl)_s$ и индексы плоскости поверхности $(hkl)_f$. Для слоя выбирается вещество или тип твердого раствора. Задаются: толщина, в случае твердого раствора - его концентрация x ; остаточная упругая деформация относительно несоответствия с подложкой (RES%); наклон слоя к подложке.

В расчетах использованы следующие цифровые данные:

- Длина волны по умолчанию задается $\lambda = 0,154059$ нм ($CuK\alpha_1$).
- "Список кристаллов": задан химический символ, номер структурного типа, химические символы отдельных сортов атомов в этом структурном типе, период кубической решетки a , упругие модули C_{11} , C_{22} , C_{44} , температура Дебая T_D , Средняя атомная масса атомов M_A . Используются численные данные [82].
- «Структурные типы»: для каждого задано: число типов эквивалентных атомных позиций n и "n" чисел - номера типов этих атомных позиций.
- «Типы эквивалентных атомных позиций»: заданы номера первой и последней атомной позиции для этого типа позиции структуры в их общем списке «атомных позиций».
- «Атомные позиции»: заданы координаты атома в элементарной ячейке (x,y,z) .

Такая логика учета симметрии кристалла использована потому, что структуры принадлежат к высокосимметричным группам кубической сингонии и

обычное задание матриц симметрии представляется нерациональным, т.к. атомы находятся в частных позициях и их число в ячейке невелико.

В ходе обработки заданной модели вычисляется структурная амплитуда:

$$F_{h_s, k_s, l_s} = T \sum_{j=1}^N \underbrace{f_j \exp(2\pi i(h_s x_j + k_s y_j + l_s z_j))}_{A+iB},$$

где h, k, l – индексы отражения, x_j, y_j, z_j координаты j -го атома,

f_j - атомная амплитуда рассеяния $f_n = f_n(\frac{\sin \theta}{\lambda}) + f' + if''$,

$f_n(\frac{\sin \theta}{\lambda})$ вычисляется через сумму экспонент:

$$f(s) = a_1 e^{-b_1 s^2} + a_2 e^{-b_2 s^2} + a_3 e^{-b_3 s^2} + a_4 e^{-b_4 s^2} + c.$$

Для каждого химического элемента строка данных: $a_1 b_1 a_2 b_2 a_3 b_3 a_4 b_4 c f' f''$ взята из [107].

Чистому веществу приписывается значение из таблиц, твердому раствору ставится в соответствие два вещества и концентрация x . По закону Вегарда (линейно) вычисляются a, C_{ij} .

Для подложки вычисляется угол между дифракционными плоскостями и поверхностью:

$$\varphi = \arccos \frac{(\overline{H}_{fase} \overline{H}_{sub})}{|\overline{H}_{fase}| \cdot |\overline{H}_{sub}|}.$$

Вычисляется брегговский угол:

$$2\theta = 2 \arcsin \left[\frac{\sqrt{H_s^2 + K_s^2 + L_s^2}}{2\alpha} \lambda \right],$$

косинусы углов падения и отражения:

$$\gamma_0 = \sin(\theta - \varphi)$$

$$|\gamma_H| = \sin(\theta + \varphi)$$

для случая "скользящего" падения. Если $\gamma_0 < 0$ или $\gamma_H < 0$ - рефлекс "затенен" – ошибка в задании данных.

Вычисляется температурный фактор Дебая-Валлера:

$$T = \exp\left\{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right\},$$

где B - общая тепловая поправка, которая вычисляется через T_D :

$$B = \frac{6h^2}{M_a k T_D} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right],$$

где M_a - атомная масса в атомных единицах,

$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с - постоянная Планка,

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана,

T_D - температура Дебая,

$\Phi(x)$ - функция Дебая от $X = T_D/T$, где T - измерена в градусах Кельвина.

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi - \text{вычисляется численно.}$$

Вычисляются четыре компоненты $F_{h_s k_s l_s}$, две, связанные с реальной частью атомной амплитуды $Re(f_n) = f(s) + f'$ и две, связанные с $Im(f_n) = f''$. Кроме того, две компоненты F_{000} , связанные с $f(0) + f'$ и f'' .

Вычисляются соответствующие им фурье-компоненты поляризуемости:

$$\chi_h = -F_h \cdot \frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{1}{V_c},$$

где $\frac{e^2}{mc^2} = 2.818 \cdot 10^{-6}$ нм (классический радиус электрона); $V_c = a^3$. Всего шесть

величин: две компоненты χ_{hr} , две компоненты χ_{hi} , две компоненты χ_0 .

Для твердых растворов шесть величин вычисляются в линейном приближении по концентрации x : $y = a \cdot x + a \cdot (1-x)$.

$$\text{Вычисляются также: длина экстинкции } l_{ext} = \frac{\lambda \cdot (\gamma_0 |\gamma_H|)^{1/2}}{c |\chi_h \chi_{\bar{h}}|^{1/2}},$$

$$\text{ширина столика Дарвина } \Delta\theta = 2 \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \frac{|\chi_h \chi_h|^{1/2}}{\sin 2\theta_B} \text{ и линейный коэффициент}$$

$$\text{поглощения } \mu = \frac{2\pi}{\lambda} \chi_{0i}.$$

$$\text{Здесь } |\chi_{hr}| = (\chi_{hrr}^2 + \chi_{hri}^2)^{1/2}$$

$$|\chi_{hi}| = (\chi_{hii}^2 + \chi_{hri}^2)^{1/2}$$

$$|\chi_h| = (|\chi_{hr}|^2 + |\chi_{hi}|^2)^{1/2}$$

$$|\chi_h \chi_{\bar{h}}| = \left(|\chi_{hr}|^2 - |\chi_{hi}|^2 \right)^2 + 4(\chi_{hrr} \chi_{hir} + \chi_{hri} \chi_{hii})^2 \Big)^{1/2}$$

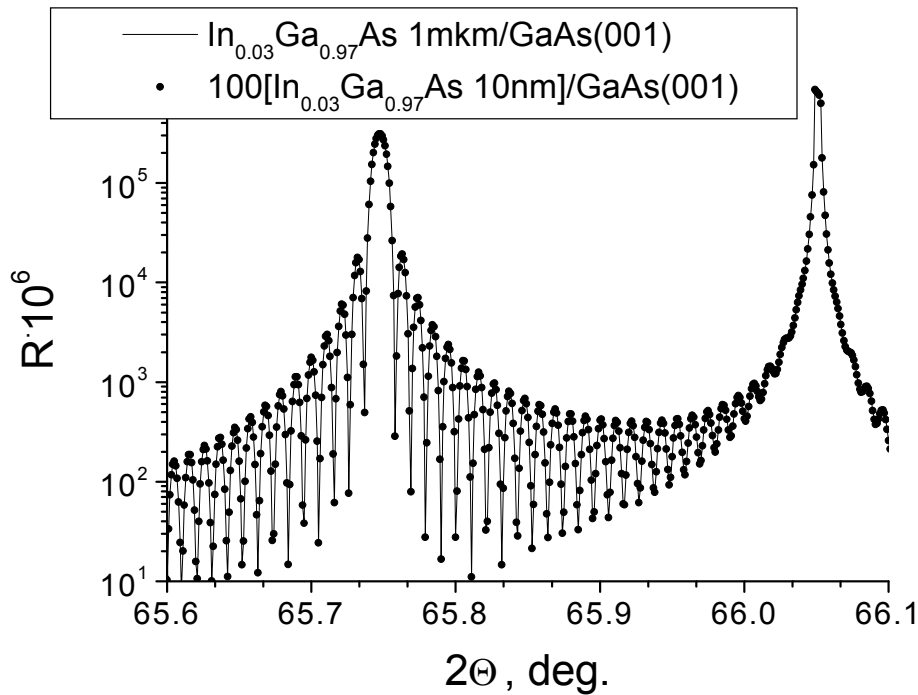


Рис. 5.1. Тест вычислительного алгоритма: "10 нм $\times$ 100 = 1 мкм."

(у $\chi_{\bar{h}}$ меняются знаки sin-частей т.е. знаки у величин χ_{ri} и χ_{ii})

Эти дополнительные данные при расчете доступны для просмотра, если открыть текстовое окно "Полное описание модели".

При вычислении спектра расшифровывается текстовое описание структуры, делается шаг по заданному параметру, учитываются связи параметров. В заданном интервале и с заданным шагом (по умолчанию – интервал и шаг экспериментального спектра) вычисляются амплитуды отражения подложки и рекуррентно – всех слоев структуры, по формулам, приведенным в главе 1. В графическом окне рисуются экспериментальный и вычисленный спектры.

5.2.3. Тестирование алгоритма и программной реализации

Можно предложить некоторый минимальный набор тестовых примеров,

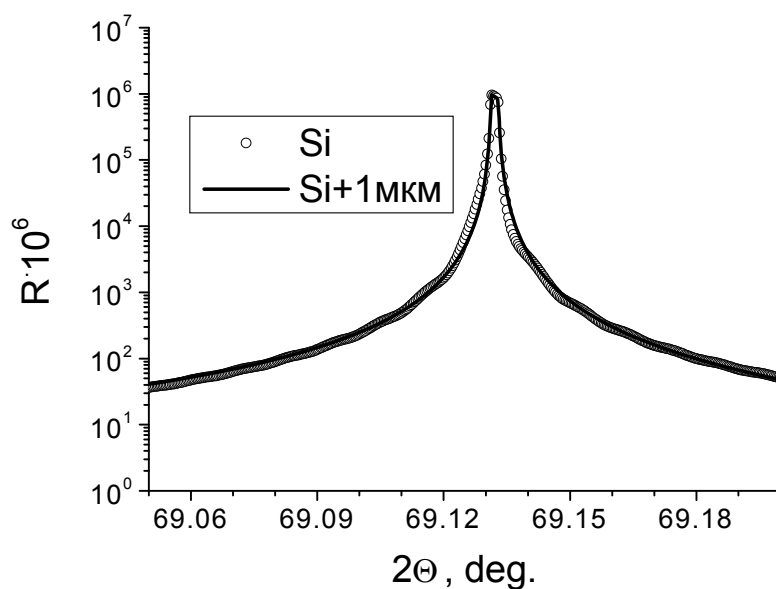


Рис. 5.2. Тест "Si+Si 1мкм = Si"

которые необходимы для проверки работы алгоритма вычисления спектра и его программной реализации. Их содержание достаточно тривиально, чтобы

“забраковать” программу, в которой они не выполняются.

Первый тест - для проверки работы рекуррентного алгоритма: спектр 100 слоев по 10 нм должен точно совпадать со спектром 1 слоя толщиной 1 мкм. На рис. 5.1 показаны результаты для 100 слоев $In_xGa_{1-x}As$, $x = 0,03$ на подложке $GaAs$, отражение (004). Видно, что спектр точно совпал со спектром одного слоя с суммарной толщиной.

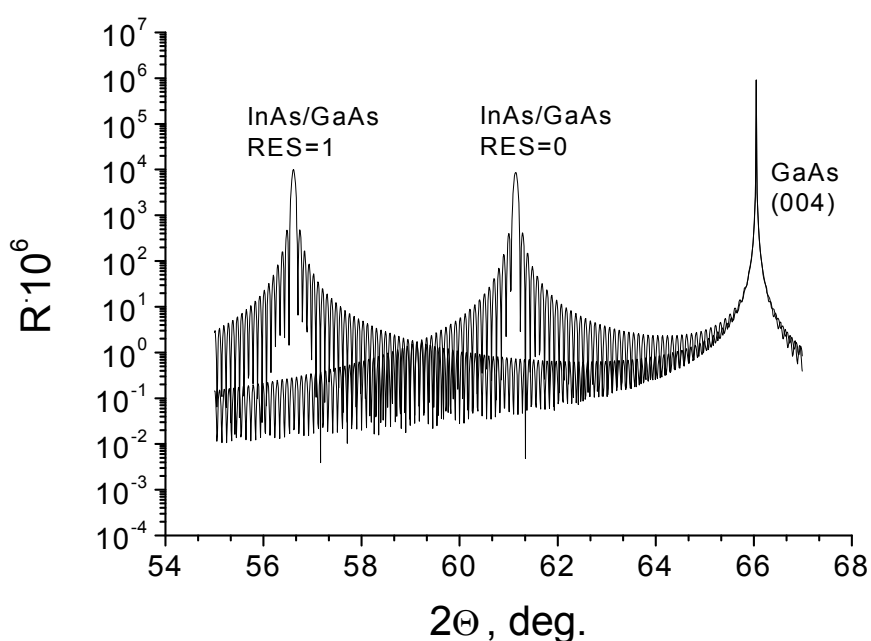


Рис. 5.3. Тест положения пика с учетом упругих напряжений. Вычислены спектры напряженного (RES=1) и релаксированного (RES=0) слоя $InAs$ толщиной 0,1 мкм на подложке $GaAs(001)$.

Следующий тест направлен на контроль корректности расчета динамического рассеяния. К подложке, которая представляет собой бесконечно толстый кристалл, добавляется достаточно толстый слой того же вещества. Спектр, естественно, не должен измениться. Такой тест продемонстрирован на рис 5.2 для подложки Si и слоя 1 мкм. Следует отметить, что численный

алгоритм вычисления по рекуррентной формуле в этом случае приводит к неопределенности типа "0/0", поэтому, был задан не слой чистого Si , а твердый раствор с малым содержанием примеси Ge : $Si_{1-x}Ge_x$ при $x = 0,01\%$. Из-за этого совпадение спектров не точное, но видно, что изменения очень небольшие.

Третий тест контролирует угловое положение пика слоя с учетом упругих напряжений. Вычислены спектры напряженного ($RES=1$) и релаксированного ($RES=0$) слоя $InAs$ толщиной 0,1 мкм на подложке $GaAs(001)$, рис 5.3. Положение пиков в вычисленных спектрах ($2\theta = 56,61^\circ$ и $2\theta = 61,14^\circ$ соответственно) совпадает с «напрямую» вычисленными значениями, приведенными в главе 3. Это подтверждает корректность вычисления параметра отклонения. Такой тест необходим также для всех типов веществ и твердых растворов, чтобы убедиться в корректности использованных в программе числовых данных.

5.3. Выбор параметров тестовых структур по максимуму информативности рентгенодифракционного спектра

В настоящем разделе контролируется не алгоритм, а параметры структур, т.е. параметры ростового процесса. Задача выращивания слоев заданного состава ($\pm 1\%$) и толщины ($\pm 1\%$) является очень сложной. Метод РД благодаря высокой чувствительности и информативности широко используется для целей контроля и нормировки приборов контроля процесса, таких как расходомеры газа, пролетные масс-спектрометры и т.д. Однако здесь должны быть спроектированы специальные структуры, на которых достигается максимальная информативность и надежность анализа.

Критерий надежности требует, чтобы каждому контролируемому параметру однозначно отвечал определенный параметр спектра. Для этого, каждому слою

структуры должен соответствовать свой дифракционный пик, позиция и форма которого надежно контролируется. Другое требование – когерентность решетки по всей толщине структуры, необходимое для того, чтобы подгонялись все побочные интерференционные максимумы. В отношении большинства систем, кроме пожалуй $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, эти два требования оказываются

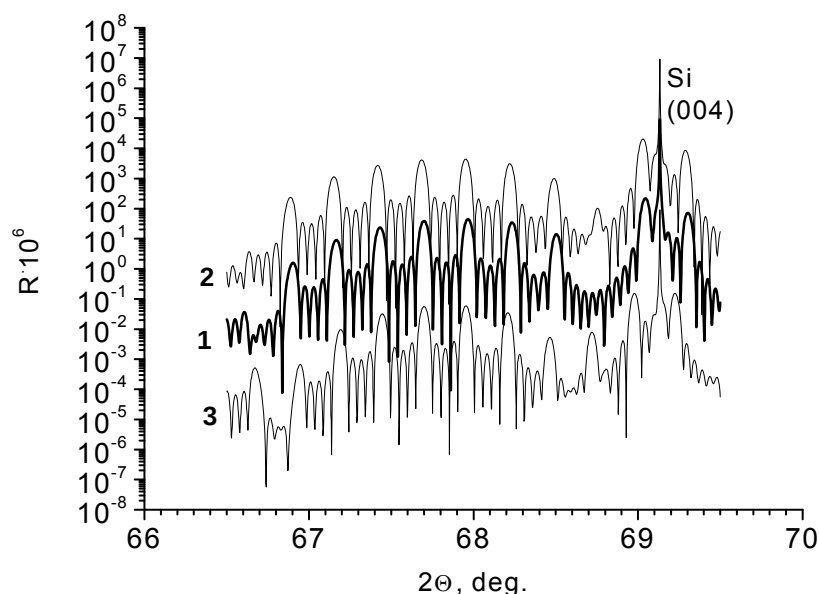


Рис. 5.4. Вычисленные спектры тестовых структур в системе $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$:

- 1- $5[Ge_{0.25}Si_{0.75} \text{ 10 нм/Si 30 нм}]/Si(001)$;
- 2- $5[Ge_{0.26}Si_{0.74} \text{ 10 нм/Si 30 нм}]/Si(001)$;
- 3- $5[Ge_{0.25}Si_{0.75} \text{ 12 нм/Si 30 нм}]/Si(001)$.

противоречивыми и приходится искать компромиссное решение. Это связано с тем, что для получения отдельного пика слоя, например, в системе $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ или Ge_xSi_{1-x}/Si , слой должен быть либо толстым, либо с высокой концентрацией твердого раствора. И то, и другое ограничено критической толщиной, при которой начинается образование дислокаций несоответствия.

На рис 5.4 показаны вычисленные спектры тестовой структуры, применяемой в системе $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$. Эта периодическая структура состоит из

5 периодов: $5[Ge_{0.25}Si_{0.75} \text{ 10 нм}/Si \text{ 30 нм}]/Si(001)$. Обоснование этому строению следующее. Слой толщиной 10 нм с 25% *Ge* не достигает критической толщины.

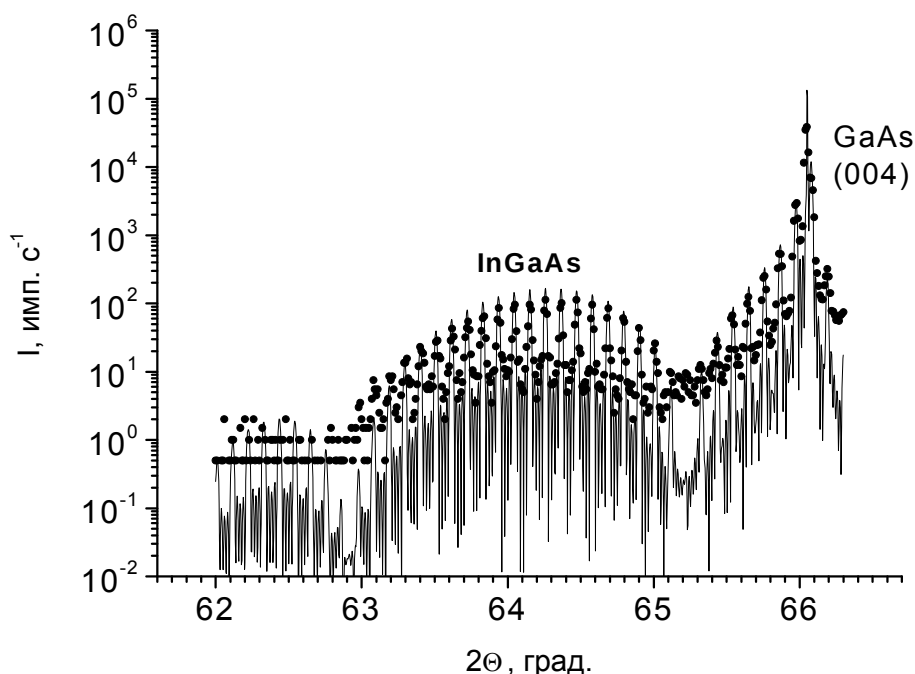


Рис. 5.5. Экспериментальный (точки) и вычисленный (линия) спектры для структуры $5[In_xGa_{1-x}As/GaAs]$.

Структура периодическая, чтобы повысить интенсивность отражения тонкого слоя $Ge_{0.25}Si_{0.75}$. Этот пик слоя виден как огибающая сателлитов. Форма фиксируется достаточно надежно, т.к. на пик приходится 7 сателлитов, что определяется толщиной прослойки *Si* в 30 нм. Повышение толщины прослойки увеличивает критическую толщину структуры в целом. Число периодов ограничено 5-ю, поскольку в этом случае удастся фиксировать побочные пики толщинного контраста между соседними сателлитами (3 шт.). Интенсивность побочных максимумов чувствительна к градиенту периода. Полный период сверхструктуры надежно контролирует сумму толщины слоев *GeSi* и *Si*. Чувствительность к сдвигу параметров продемонстрирована на рис. 5.4. Даже на

глаз, в грубом масштабе рисунка можно заметить изменение спектра при увеличении концентрации раствора на 1% или толщины на 2 нм. Реальная чувствительность примерно на порядок выше, а точность обычно ограничена неадекватностью модели из однородных по толщине и составу слоев.

Аналогичный пример для системы $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ приведен на рис. 5.5.

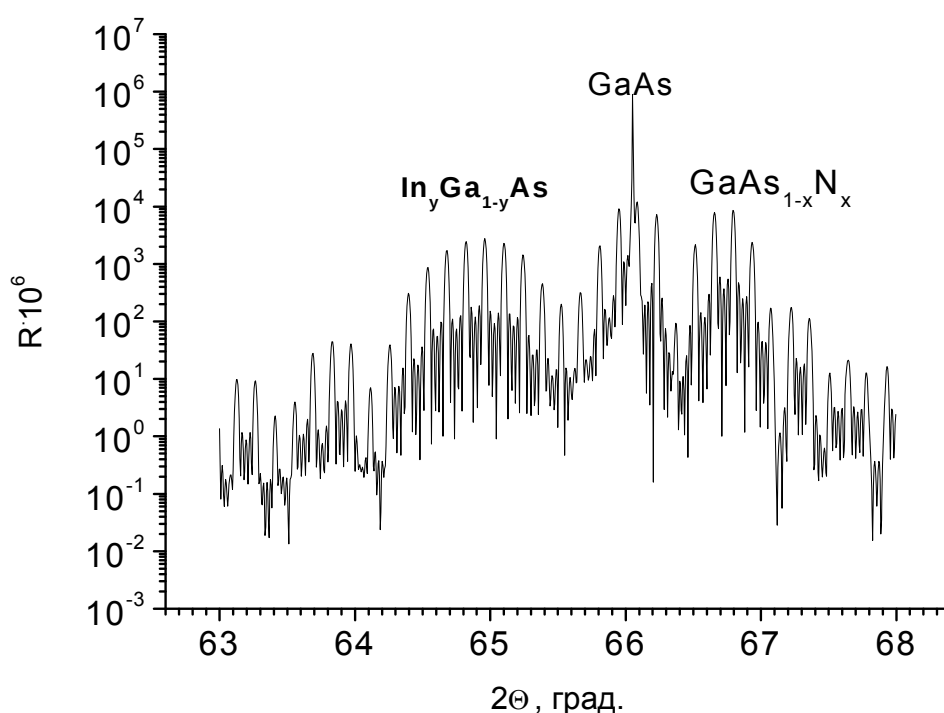


Рис. 5.6. Вычисленный спектр для периодической структуры с тремя слоями в периоде: $GaAs_{1-x}N_x/In_yGa_{1-y}As/GaAs$.

Периодическая структура содержит слои $In_xGa_{1-x}As$ толщиной 9 нм, $x=20\%$ и $GaAs$, 90 нм. Точками приведен экспериментальный спектр (структура E1048, В.М.Данильцев ИФМ РАН) а линия – вычисленный. Время накопления в точке было 3 с, поэтому нижняя линия точек отвечает зарегистрированному 1 кванту в точке. Особенности спектра близки к рассмотренному ранее.

Третий пример, рис.5.6, демонстрирует, что с помощью правильно

сконструированной структуры можно по одному спектру надежно определять параметры более чем двух слоев. Приведен вычисленный спектр для периодической структуры с тремя слоями в периоде: $GaAs_{1-x}N_x/In_yGa_{1-y}As/GaAs$. С его помощью уточняются скорости роста и состав слоев чистого $GaAs$ и двух слоев с твердыми растворами, где индий заменяет галлий, или азот заменяет мышьяк. Индий и азот противоположно деформируют решетку $GaAs$, поэтому пики слоев располагаются по разные стороны от пика $GaAs$ и надежно разрешаются.

На практике, реальные структуры бывают далеки от оптимальных, что снижает число надежно контролируемых параметров. Однако здесь может быть решена задача относительно некоторого сокращенного набора параметров. В частности, нами используются такие нестандартные уточняемые параметры как «масштаб толщины» и «масштаб концентрации» всех слоев структуры. Они оказались полезны при калибровке встроенного в реактор вакуумной эпитаксии масс-спектрометра пролетного типа. При осаждении Si и Ge прибор позволяет определить потоки атомов в процессе роста и нарисовать профиль структуры по глубине, но нуждается в периодической калибровке. Для калибровки вполне достаточны обобщенные параметры типа масштабов по двум осям профиля, которые надежно уточняются по спектру РД за счет сокращения числа переменных.

5.4. Моделирование кривых качания для некоторых типов дефектов

Настоящий раздел посвящен некоторым простым приемам расчета спектров неидеальных структур. Пользуясь возможностями численного рекуррентного алгоритма, оказалось возможным расширить набор параметров модели так,

чтобы та же программа позволяла вычислять спектр некоторых типов неидеальных структур.

5.4.1. Слои твердого раствора с градиентом состава

При моделировании спектров слоев с градиентом состава, например, в

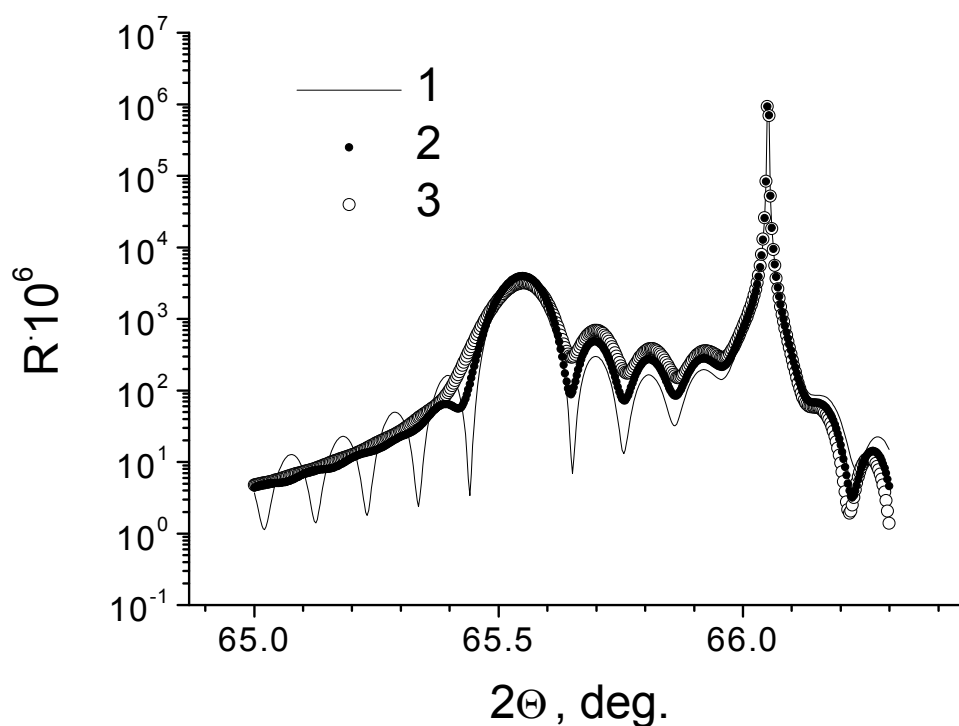


Рис. 5.7. Вычисленные спектры для однородного слоя *InGaAs* (1) и слоев с градиентом состава, (2) и (3). Толщина и состав слоев различаются, но положение центрального и сильных побочных пиков совпадают.

случае размытых гетерограниц, распределение задается некоторыми аналитическими функциями с небольшим числом подгоночных параметров, которые и включаются в уточнение. Сам слой разбивается при этом на однородные подслои. Изменение числа подслоев позволяет в каждом конкретном случае проконтролировать, начиная с какого числа решение становится

устойчивым и слабо зависящим от числа подслоев. Этот прием общеизвестен в

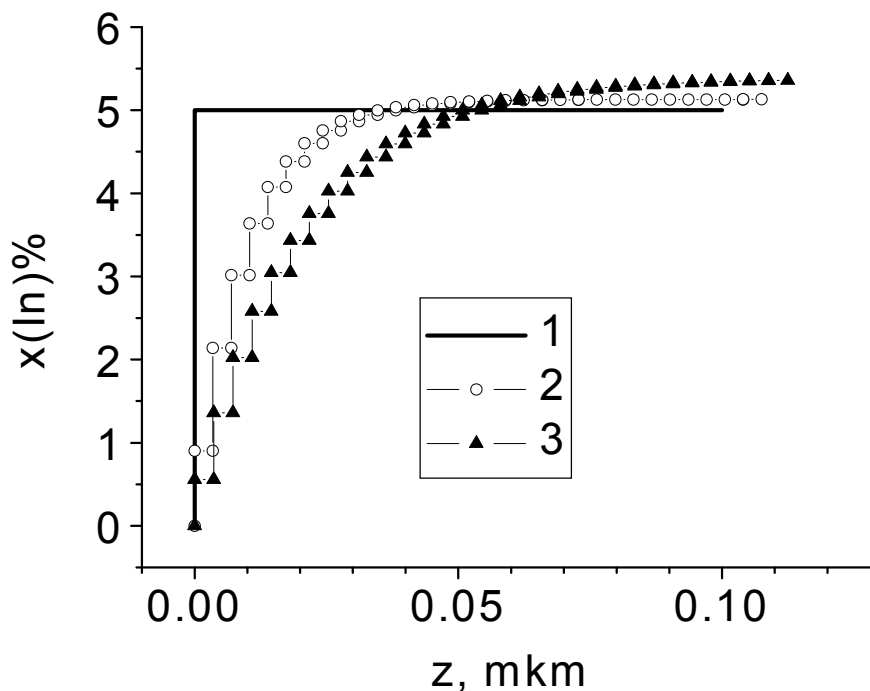


Рис. 5.8. Профиль состава трех слоев $In_xGa_{1-x}As$, спектры которых показаны на рис. 5.7. Неоднородные слои 2 и 3 разбиты на 31 однородный подслой.

литературе [4]. Для описания градиента состава в программе использован набор функций, включающий:

- прямую линию для описания линейного градиента от x_1 до x_2 с разбиением на N подслоев: $x = x_1 + (x_2 - x_1) \cdot (j - 0,5)/N$, где j - номер подслоя;
- экспоненту нарастающую (как на рис. 5.8) или спадающую:

$$x = x_{lim} + (x_1 - x_{lim}) \cdot \exp[-(j - 0,5) \cdot h/g],$$

где x_{lim} - предельное значение; h - толщина одного подслоя; g - характеристическая длина, на которой происходит изменение в e - раз. Используется и ряд других функций.

Представляет практический интерес определение характера погрешностей, возникающих при использовании приближения однородного слоя для анализа

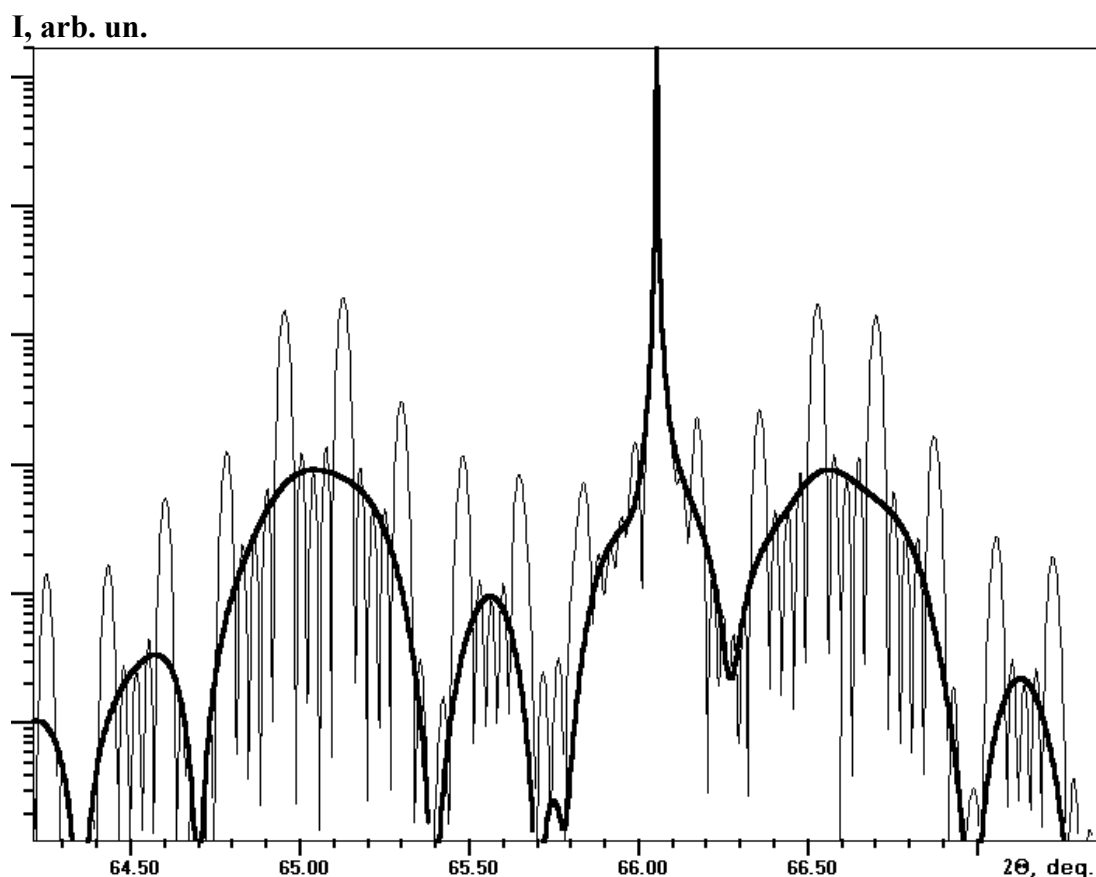


Рис. 5.9. Вычисленные спектры:

- структуры с двумя слоями $In_xGa_{1-x}As$, $x = 10\%$; $h = 30$ нм и GaN_xAs_{1-x} $x = 2\%$; $h = 30$ нм (жирная линия);
- идеальной периодической структуры $5[In_xGa_{1-x}As/GaN_xAs_{1-x}]$ в окрестности пика $(004)GaAs$ – тонкая линия.

слоя с градиентом состава. Вопрос обусловлен тем, что при небольшом градиенте спектр слоя близок к спектру однородного слоя. Вычисленный для модели однородного слоя спектр может быть подогнан к экспериментальному, где присутствует градиент. Такой случай продемонстрирован на рис. 5.7 на примере вычисленных спектров. Спектры трех различных слоев согласованы по положению центрального максимума и первого побочного пика: 1 - однородный слой $In_xGa_{1-x}As$, 0,1 мкм; $x = 5\%$; 2 - спектр с экспоненциальным нарастанием

концентрации, длина нарастания в е- раз $g = 10$ нм, полная толщина $t = 0,1075$ мкм предельная концентрация $x(\text{lim}) = 5,13\%$; 3 - $g = 20$ нм, $t = 0,1125$ мкм $x(\text{lim}) = 5,38\%$. Профили показаны на рис. 5.8, спектры - на рис. 5.7.

Этот модельный пример демонстрирует, что приближение однородного слоя при анализе слоя с градиентом состава приводит к некоторым эффективным

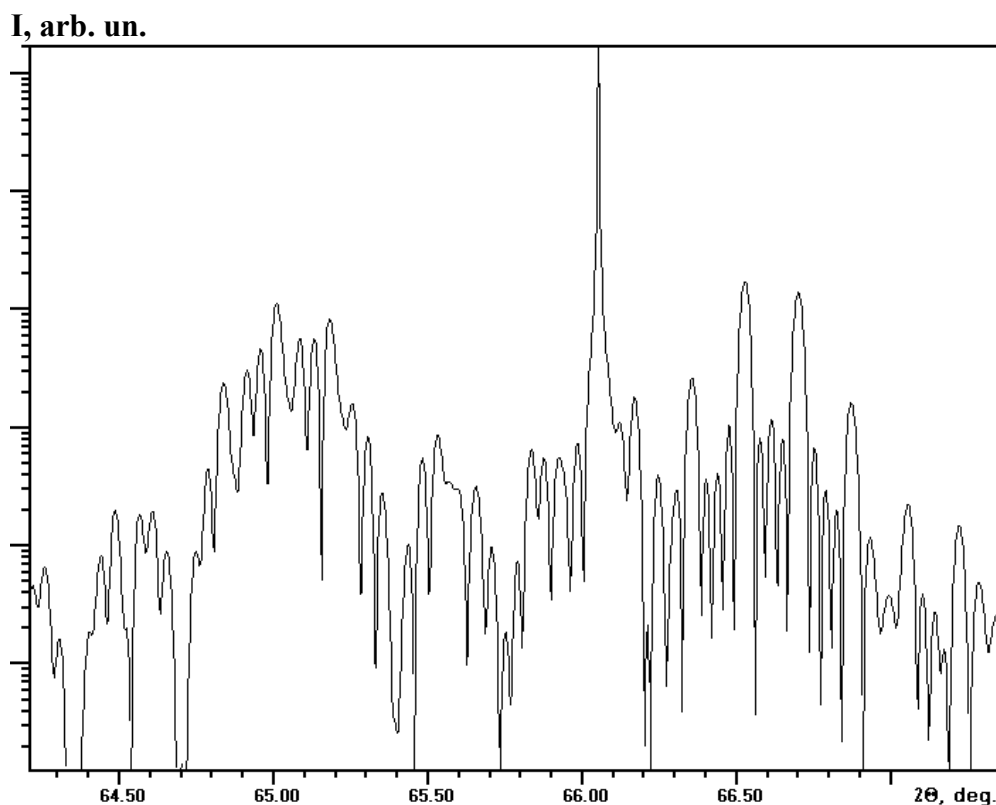


Рис. 5.10. Вычисленный спектр многослойной структуры с флуктуацией толщины слоя GaN_xAs_{1-x} , дисперсия 10%, $\sigma = 3$ нм.

значениям со сдвинутыми оценками параметров слоя. Оценки оказываются заниженными как для полной толщины слоя, так и для максимальной концентрации твердого раствора.

5.4.2. Многослойные структуры с нарушениями периодичности

Для расчета спектра многослойной структуры с монотонным нарушением периодичности мы использовали в описании периодической структуры

дополнительный численный параметр "градиент". Он относится к толщине или концентрации твердого раствора некоторого слоя, см. п. 5.2.2. Этот параметр задает шаг изменения толщины или состава слоя от периода к периоду.

Для моделирования спектров многослойных структур со случайными сбоями от периода к периоду толщины или состава слоя введен параметр "дисперсия". Толщина или состав слоя рассматриваются как случайная величина с нормальным распределением и заданными средним значением и дисперсией. Для каждого периода независимо вычисляется случайное значение величины. Каждый раз при вычислении спектра модель является случайной реализацией, одной из множества структур этого типа.

На рис. 5.9 и 5.10 показан пример влияния неоднородности толщины одного из слоев многослойной структуры $5[In_xGa_{1-x}As/GaN_xAs_{1-x}]/GaAs$. Рис. 5.9 для периодической структуры без градиента наглядно демонстрирует, что огибающая сателлитов визуализирует пики одиночных слоев (пропорционально усиленные) в точках максимумов сателлитных пиков. На рис. 5.10 показан спектр той же структуры, но с дисперсией толщины слоя GaN_xAs_{1-x} $\sigma = 3$ нм, т.е. 10% от толщины. Для расчета в описание модели после строки, задающей толщину слоя (см. п. 5.2.2), добавлена строка

Sigma: 0.003 .

Видно, что в спектре область пика слоя GaN_xAs_{1-x} очень слабо изменилась, в том числе, и побочные пики толщинного контраста. В то же время, область, отвечающая пику другого слоя на рис. 5.10, существенно искажена.

Эта особенность может быть использована как важный диагностический признак при решении обратной задачи, при определении типа нарушений в периодической структуре по виду спектра. Природа этой особенности спектра

была рассмотрена в главе 4. Сохранение интерференции слоев №1, несмотря на то, что эти слои имеют переменную толщину, объясняется тем, что сбой сверхпериода равен целому числу периодов слоя №1. Сбой интерференционной картины слоев №2 возникает из-за того, что сбой сверхпериода не кратен их периоду.

5.4.3. Слои с неоднородностью по площади

Параметр "дисперсия" применяется нами также для моделирования слоев с крупномасштабной неоднородностью по площади, когда складываются

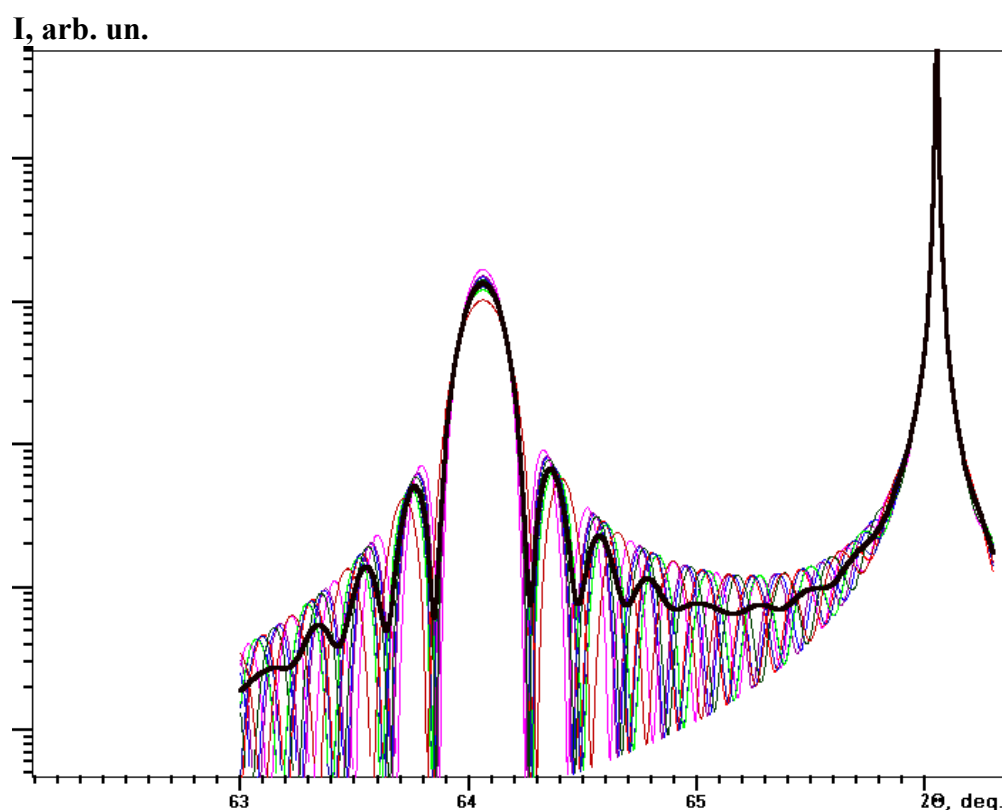


Рис 5.11. Вычисленные спектры для структуры $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Средняя толщина слоя 50 нм, $\sigma = 5$ нм, $x = 20\%$. 9 спектров – случайные выборки толщины слоя. Жирная линия - среднее по интенсивности значение.

интенсивности (а не амплитуды с фазами) рассеяния отдельными участками по

поверхности слоя. Для этого вычисляются спектры для набора реализаций структуры и складываются по интенсивности. Как и в двух предыдущих подразделах, важным для практики здесь является вопрос о влиянии нарушений на результаты решения обратной задачи - задачи анализа структуры по ее

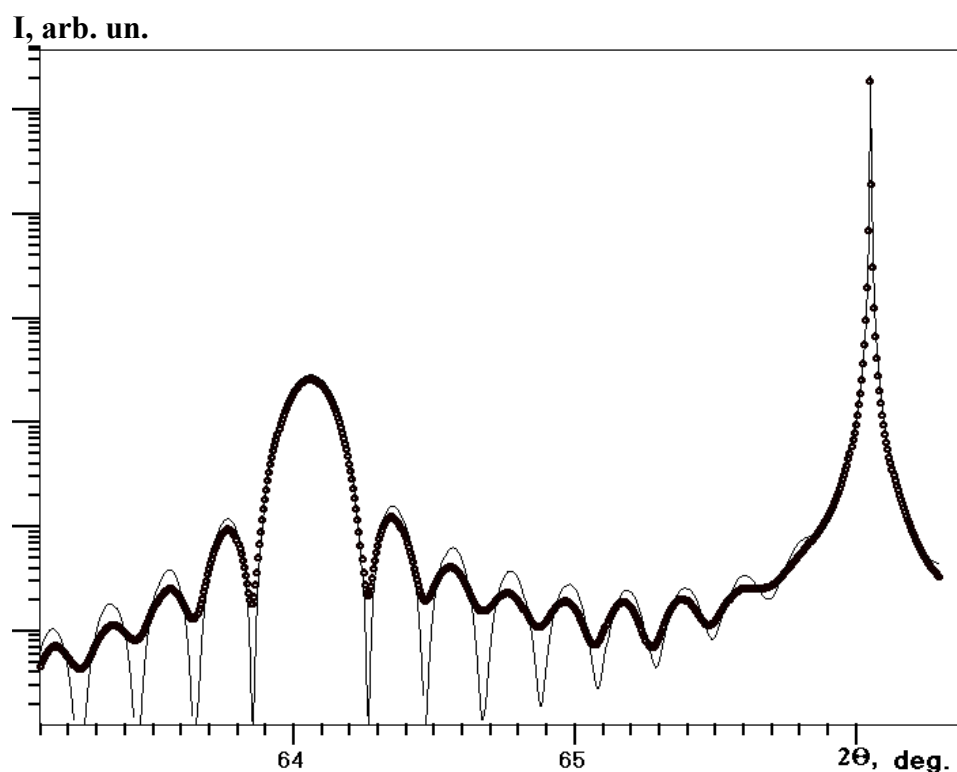


Рис. 5.12. Подгонка вычисленного спектра однородного слоя $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ (тонкая линия) к спектру неоднородного по толщине слоя, $\sigma = 10\%$.

спектру. Как и прежде, представим результаты машинного эксперимента, которые, после их формулировки, становятся достаточно очевидными и не требуют подтверждения на основе аналитических оценок.

На рис.5.11 представлены 9 спектров и усредненный (жирная линия) для структуры $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Средняя толщина слоя 50 нм, $\sigma = 5$ нм, $x = 20\%$. Видно, что результирующий спектр не смещен, поэтому оценка концентрации твердого раствора не смещена; ширина центрального максимума и положение

первых побочных интерференционных пиков толщинного контраста слабо изменились, значит, оценка средней толщины будет также несмещенной. Эффект

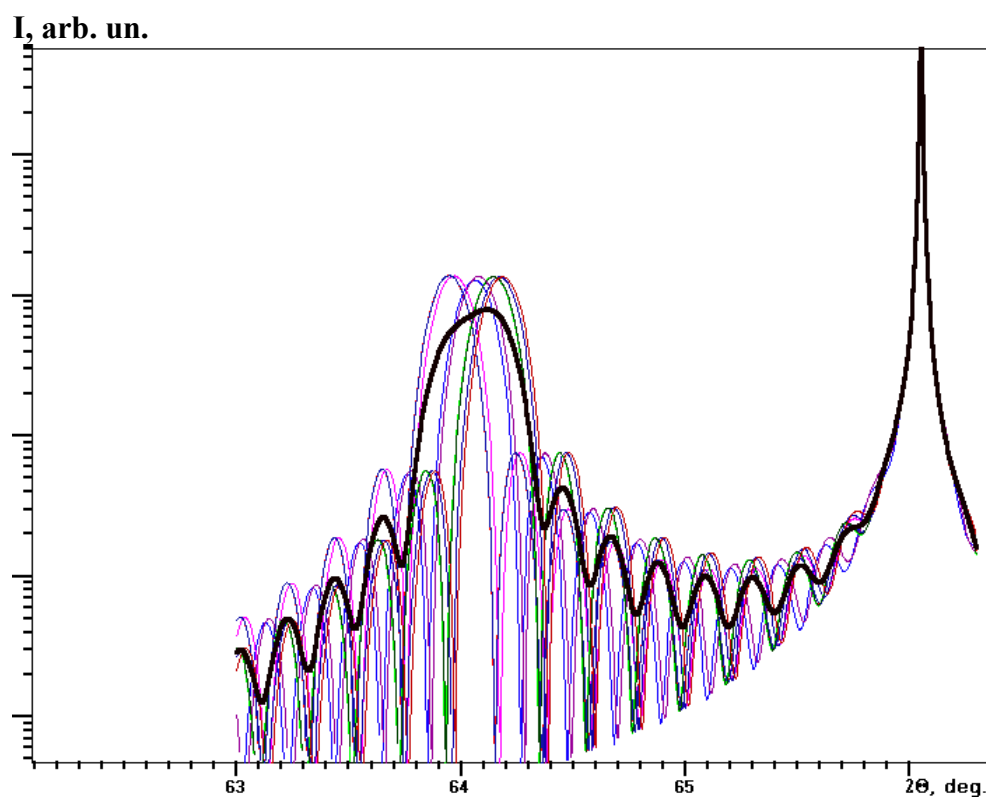


Рис 5.13. Вычисленные спектры для структуры $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. толщина слоя 50 нм; среднее значение $x = 0,2$; $\sigma = 0,01$.
9 спектров – случайные выборки состава слоя.
Жирная линия - среднее по интенсивности значение.

неоднородной толщины состоит в затухании толщинного контраста при удалении от главного пика. Причина этого также наглядно проявляется на рис. 5.11 – при удалении от центрального пика быстро “набегает” разность фаз волн толщинного контраста для областей разной толщины. При достижении величины $\pi/2$ волны складываются “максимум-на-минимум” и интерференция подавляется.

Количественно эффект смещения оценки легко проверить, взяв в качестве экспериментального усредненный спектр, и «подогнав» к нему спектр, вычисленный для однородного слоя.

На рис. 5.12 показан результат такой подгонки по положению центрального и первых побочных максимумов. Вычисленный спектр (линия) - для однородного слоя $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, толщина слоя 50 нм, $x = 20\%$. Точки - одна из реализаций суммы 9 спектров случайных по толщине слоев с дисперсией 10%. Видно, что совпадение хорошее, и оценки получаются несмещенными.

Отличный от этого результат получается для неоднородного по составу слоя. На рис. 5.13 показаны 9 спектров и усредненный (жирная линия) для структуры $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Толщина слоя 50 нм, средний состав $x = 0,20$; дисперсия $\sigma = 0,01$. Видно, что результирующий пик не смещен, оценка концентрации твердого раствора не смещена; но ширина центрального максимума заметно увеличилась, значит, оценка средней толщины по ширине пика будет заниженной. Эффект неоднородного по площади состава состоит в уширении главного пика, некотором подавлении толщинного контраста без увеличения эффекта подавления при удалении от главного пика. Причина этого ясна из рис. 5.13. Центральный пик меняет свое угловое положение, но наложение слегка сдвинутых дорожек толщинного контраста при постоянном периоде осцилляций одинаково размывает осцилляции по всей длине дорожки.

При одновременной неоднородности состава и толщины слоя, рассмотренные выше по отдельности эффекты накладываются. Оценка толщины по ширине центрального пика будет заниженной, оценка состава – не смещается. Сам спектр неоднородного слоя напоминает спектр частично релаксированного слоя, если снимать только кривую качания. Однако оцененная по положению двух пиков величина $RES=1$ будет свидетельствовать об отсутствии релаксации, см. главу 3.

5.5. Ограничения применимости рекуррентной формулы динамической теории рассеяния

5.5.1. Общие ограничения метода

Метод HRXRD имеет определенные ограничения по разрешению, чувствительности и информативности. Кроме того, алгоритм расчета спектра имеет ограниченную область применения, чему будет посвящен отдельный подраздел 5.5.4.

Говоря о наиболее важном, пространственном разрешении, мы должны ввести две разные величины: разрешение в прямом и в обратном пространстве. В первом приближении, разрешение в прямом пространстве связано с размером зарегистрированного спектра в обратном пространстве (угловой размер по брегговскому углу θ), а разрешение в обратном пространстве определяет максимальный размер области когерентного рассеяния $L_{\max}$, который можно оценить по этому спектру [16]. Если минимальная ширина регистрируемого дифракционного пика в используемой рентгенооптической схеме составляет $\Delta\theta = 12$ угл. с, то из оценки

$$L_{\max} = \lambda / (2\Delta\theta \cdot \cos\theta)$$

в области $\theta = 33^\circ$ получаем $L_{\max} \approx 1,6$ мкм. Вклад в дифракционную картину вносят и более толстые слои, но по ширине пика их толщину нельзя корректно оценить.

Если полная ширина спектра составляет $\Delta\theta = 5^\circ$, то по этой же формуле получаем оценку разрешения в прямом пространстве $L_{\min} \approx 1$ нм. Это значит, что получить на практике разрешение лучше 1 нм, не привлекая модельных

представлений, очень трудно, т.к. спектр шириной 10° по углу 2θ регистрируется редко.

Чувствительность по толщине слоя и по деформации связаны между собой, поскольку обычно пик эпитаксиально слоя располагается рядом с сильным пиком подложки. Пик слоя сливается с пиком подложки либо при слабом отличии периодов, либо при малой толщине слоя.

Кроме того, различаются чувствительность к тонким слоям по критерию наличия пика и по интерференционной чувствительности. Последняя на много более высокая, но менее информативная. Это отличие обсуждается в следующем подразделе.

Ограничение по информативности спектра РД становится существенным, когда мы пытаемся уточнить большое число независимых параметров по спектру. Например, структура состоит (ее модель составлена) из большого числа независимых слоев, как в случае полупроводникового каскадного лазера. Задача уточнения параметров всех слоев оказывается нереальной. То же происходит, когда мы пытаемся не учитывать период многослойной структуры, а уточнять все слои независимо. Реальное число независимых параметров спектра едва ли равно полному числу точек, скорее это должно быть минимальное число точек спектра, которые описывают все его особенности. К таким особенностям относятся максимумы, минимумы и асимметрия пиков. Дальнейшее увеличение числа точек путем уменьшения шага уменьшает статистические погрешности, но не увеличивает информативность. Вопрос имеет и практическое значение, он связан с выбираемым шагом сканирования. Практически этот вопрос решается достаточно просто: посмотрев на вычисленный спектр структуры всегда можно оценить шаг, достаточный для регистрации всех его качественных особенностей.

Поэтому и реальная информативность спектра связана с этим минимальным числом точек. При решении вопроса последовательно математически в методе наименьших квадратов необходимо анализировать величины вероятных погрешностей по диагональным членам ковариационной матрицы, и корреляцию отдельных параметров между собой - по недиагональным.

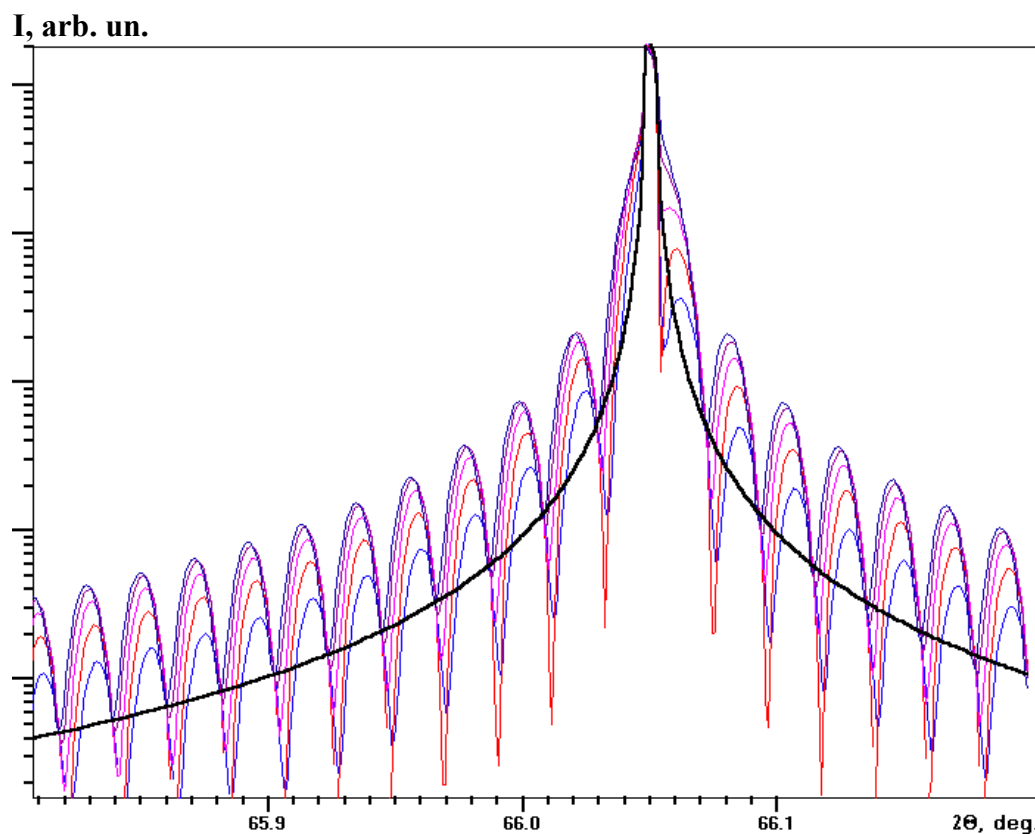


Рис.5.14. Расчетные спектры для гетеросистемы GaAs/InAs/GaAs, где верхний слой имеет толщину 0,5 мкм, нижняя часть – подложка, а тонкая прослойка InAs увеличивается в последовательности спектров от 0 до 0,5 нм с шагом 0,1 нм .

Отметим, что методы нелинейной регрессии несомненно полезны на последних шагах уточнения модели при подгонке вычисленного спектра к экспериментальному. Это продемонстрировано в работах А.М. Афанасьева с соавторами, см. например, [15], где применен χ^2 - критерий и использована статистическая погрешность каждой точки спектра.

Существует ряд трудностей в использовании такого типа способов анализа:

- Первая это сильная изрезанность функционала невязок, что приводит решение в один из локальных минимумов вместо глобального, если начальная модель не

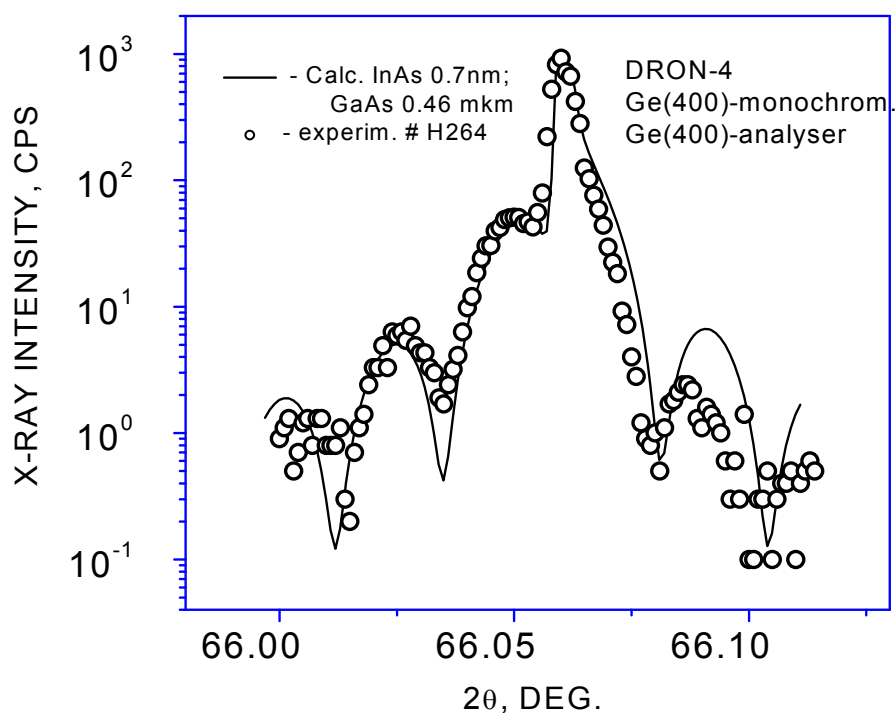


Рис.5.15. Экспериментальный спектр структуры H264 (точки) и вычисленный (линия) для гетеросистемы *GaAs/InAs/GaAs*, где верхний слой имеет толщину 0,46 мкм, нижняя часть – подложка, а тонкая прослойка имеет толщину 0,7 нм.

достаточно близка к правильному решению. Такое поведение функционала достаточно очевидно из вида спектра с обилием интерференционных осцилляций. Смещение одного из параметров модели может сдвинуть крайний пик сначала на соседний минимум, функционал при этом растёт, а затем на соседний максимум, функционал понижается, и возникает локальный минимум. В результате, формальная оценка вероятных погрешностей уточняемых параметров будет низкой, из-за "крутых стенок" в области локального минимума, но систематические погрешности могут на много превышать эти

оценки.

- Вторая трудность - несоразмерность по интенсивности сильных и слабых пиков спектра. Приходится использовать логарифмический масштаб в функционале невязок, который обычно применяется и на графиках спектров.
- Интенсивность и ширина узкого и сильного пика подложки заметно зависят от изгиба пластины, способа юстировки и крепления образца.
- Трудность для точной регистрации интенсивности создает также диффузный фон, корректный учет которого затруднен. В работе [4] описан, например, способ, когда диффузный фон описывается гауссианой с тремя дополнительными параметрами, включаемыми в уточнение.

Эти особенности понижают надежность подгонки спектров по интенсивности. Однако при наличии богатой интерференционной картины состав и толщина слоев определяются по положению максимумов и минимумов, а не по интенсивности. На практике в наших расчетах мы обычно останавливаемся на этапе визуального согласования спектров, поскольку достигаемая при этом точность оказывается достаточной для практических задач, а визуальный анализ особенностей спектра позволяет использовать опыт анализа структур с разнообразными по типу дефектами. Набор практических рекомендаций по выполнению такого анализа содержится, например, в пособии [4]. Можно упомянуть, в частности, следующую: подробно расспросить коллег-ростовиков об использованном ростовом процессе, о том, что планировали вырастить. "Правило второе: не верьте им..." Это, действительно, очень полезные рекомендации, поскольку основная трудность анализа состоит в задании адекватной начальной модели.

5.5.2. Интерференционная чувствительность к тонким прослойкам

Если под предельной чувствительностью спектра РД к тонким слоям понимать минимальную толщину слоя, при которой спектр изменяется, то она окажется сопоставимой с длиной волны, менее одного монослоя. Рисунок 5.14 иллюстрирует этот факт на примере слоя *InAs* внутри системы: толстый слой, "шапка", *GaAs*, тонкий слой *InAs*, подложка *GaAs*. Регистрируя в эксперименте подобный спектр, мы можем оценить толщину слоя *InAs*, см. рис. 5.15. Однако эта чувствительность связана со сдвигом фазы между волнами, отраженными подложкой и толстой шапкой. Поэтому возникает неопределенность, связанная с добавкой к фазе величины 2π . Кроме того, инвариантом, от которого зависит сдвиг фазы, является произведение толщины прослойки, h , на несоответствие периода решетки прослойки и окружающих слоев, ϵ_0 . Эта величина $h \cdot \epsilon_0$ одинакова, например, для чистого слоя *InAs* $h=0,2$ нм и слоя твердого раствора 50% с толщиной $2h$ и т.д.

В отличие от этого, более строгим требованием по чувствительности будет наличие отдельного пика слоя, по которому можно судить и о периоде решетки слоя и о его толщине. Этому требованию обычно удовлетворяют слои с толщиной более 5 нм, если пик подложки расположен далеко от пика слоя, или еще более толстые, если пик близко, см. рис. 3.1.

Тем не менее, интерференционная чувствительность, несомненно полезна, когда приходится исследовать тонкие слои. Приведем два примера.

Первым примером таких исследований служат многослойные структуры *InAs/GaAs* с мелкими (≈ 3 нм) квантовыми точками [A5], где мелкие островки не дают своего пика. Структуры выращены В.М. Данильцевым в ИФМ РАН. Тонкие смачивающие слои также не дают своего пика, но, будучи разделены

толстыми прослойками барьерных слоев *GaAs*, проявляются в виде сверхрешеточного спектра с набором спутников и нулевым пиком, показывающим некоторое среднее значение концентрации, рис. 5.16. Это позволяет оценить некоторые эффективные параметры смачивающего слоя и использовать их в дальнейшем для анализа покрывающих слоев твердого

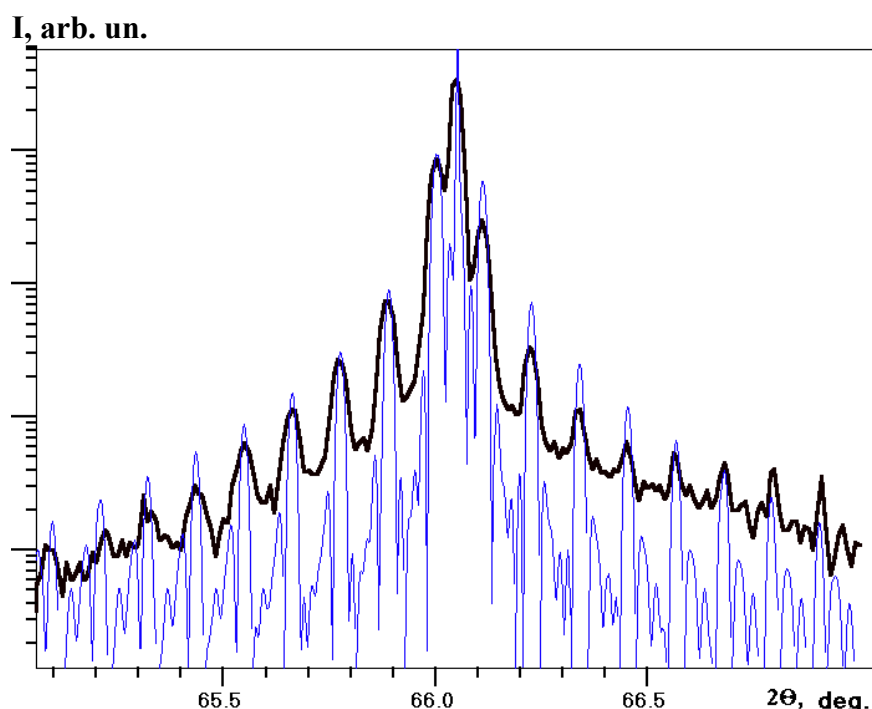


Рис. 5.16. Экспериментальный (структура E849, жирная линия) и вычисленный (тонкая линия) спектры структур с КТ *InAs*. Четко проявляется сверхструктура смачивающих слоев. Спектр вычислен для модели: $5[InAs\ 0,45\text{ нм}/GaAs\ 96\text{ нм}, \sigma=3\text{ нм}]$.

раствора.

В структурах, где КТ закрываются сверху тонким слоем *InGaAs*, в спектре появляется пик этого слоя, см. рис. 5.17, спектр 1. Определить параметры этого слоя по спектру можно, вводя в расчет "невидимый" смачивающий слой, в предположении, что его параметры неизменны. Такой подход позволил, в частности, выполнить анализ растворения крупных островков при повышении температуры подложки в газофазном реакторе [A5]. Материал из крупных островков при их растворении обогащает индием окружающую область за счет

диффузии по поверхности, в результате чего, должен образоваться некоторый вторичный слой *InGaAs*. Это предположение подтверждается рентгенодифракционными данными. На рис. 5.17 приведены РД-спектры ω -2 θ -

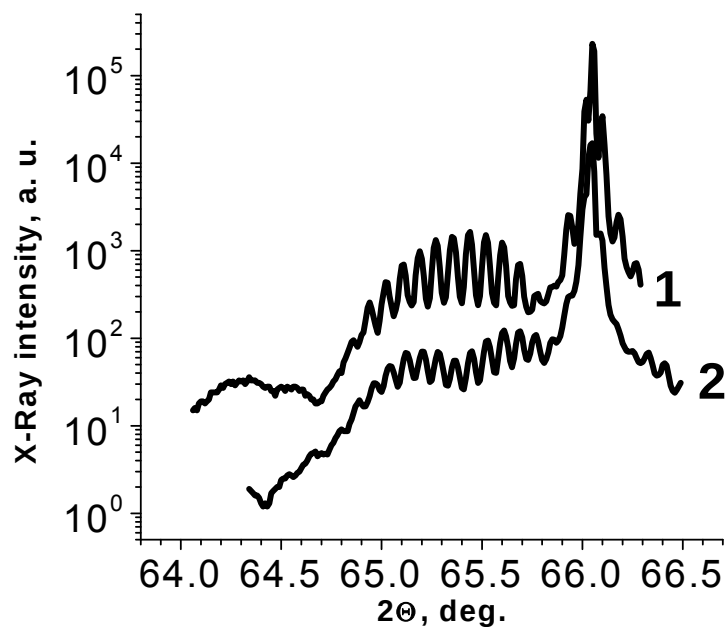


Рис. 5.17. Спектры рентгеновской дифракции для двухслойных структур с КТ *InAs(N)*: 1 - без тонкого покрывающего слоя *GaAs*; 2 - с таким слоем. Спектры разнесены по вертикали для наглядности.

сканирования двух структур, где два слоя КТ *InAs(N)* выращены в условиях, близких к оптимальным, при 510°C, каждый покрыт слоем *In_{0.12}Ga_{0.88}As*. После этого в процессе роста структуры №1 шла пауза с подъемом температуры и формирование толстого барьерного слоя *GaAs* при температуре 620°C. В структуре №2 пауза с подъемом температуры шла после роста тонкого слоя *GaAs* при температуре 510°C. Видно, что спектры заметно отличаются. Оба они содержат пик подложки *GaAs*(004), самый сильный пик, на $2\theta = 66.05^\circ$ и интерференционные осцилляции, которые тянутся в низкоугловую сторону. Природа этих осцилляций - интерференция двух слоев *InGaAs*, разделенных

толстым барьером *GaAs*. Здесь необходимо отметить, что в структуре всего два периода, но вид спектра уже соответствует многослойной периодической структуре. Огибающая осцилляций представляет собой дифракционный пик одного слоя *InGaAs*. Этот пик хорошо виден в спектре 1, но в спектре 2 он расщепляется на 2 пика, становится двумодовым, что свидетельствует о том, что в данном случае слой *InGaAs* нельзя представить как однородный, хотя отличие в ростовых процессах касалось лишь стадии, следующей по времени после формирования КТ и покровного *InGaAs* слоя. Двумодовый пик характерен для всех процессов с тонкой низкотемпературной прослойкой *GaAs*, поэтому было сделано предположение, что в таком виде проявляется вторичный слой *InGaAs*, образованный в результате растворения крупных островков. Подтверждением этой интерпретации служат данные для структур с уменьшением времени роста КТ до значений, когда точки только начинают образовываться. Пик становится одномодовым, несмотря на то, что остальные условия роста сохранены. При малом количестве высаженного материала, крупные островки не образуются, и дополнительный вторичный слой *InGaAs* не может возникнуть.

Таким способом было показано, что вид спектра рентгеновской дифракции может служить индикатором растворения крупных островков с образованием дополнительного слоя *InGaAs*.

Второй пример использования спектров РД в условиях, близких к чисто интерференционному контрасту относится также к тонким слоям *InGaAs* с толщиной около 1 нм.

Исследовали взаимодиффузию атомов *In-Ga* в квантовых ямах *InGaAs/GaAs*. Для этого была проведена серия отжигов специально выращенных структур [A32]. Анализ выполняли по спектрам РД. В работе сравнивали термический и

СВЧ- отжики, но в настоящем подразделе мы обсудим только методическую сторону анализа РД- спектров. Структуры были выращены методом газофазной эпитаксии О.И. Хрыкиным, ИФМ РАН. Отжики выполнялись в ИПФ РАН, Ю.В. Быковым.

Поскольку для экспериментов выращивали специальные структуры, была возможность оптимизации их строения. Целью оптимизации в описываемых опытах была максимальная чувствительность к взаимодиффузии *In-Ga*. Максимальной чувствительностью к расплыванию атомов индия обладают тонкие слои, где в ходе отжига быстро понижается пиковая концентрация твердого раствора. Однако интенсивность дифракции от одиночного тонкого слоя очень низкая, что сильно затрудняет применение рентгеновской дифракции. Ситуация улучшается при использовании периодических многослойных структур, для которых дифрагированная интенсивность концентрируется в

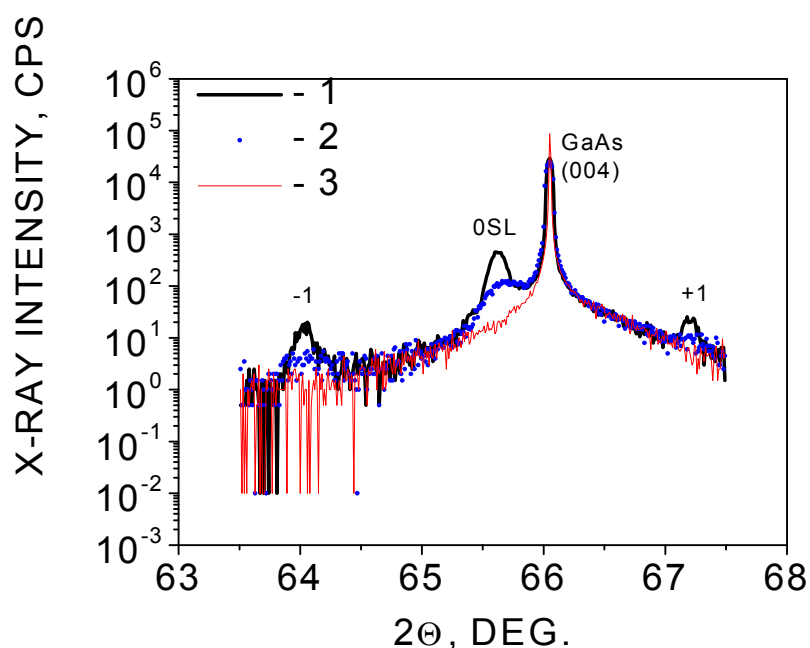


Рис. 5.18. Спектр РД образца H502/6 до (линия 1) и после (точки) отжига при 200°C в вакууме без защитного покрытия. Линия 3 – спектр после отжига при 450°C.

областях сателлитных отражений и легко регистрируется. Положение сателлитных пиков определяется сверхпериодом, а их интенсивность – профилем распределения рассеивающей плотности внутри одного периода. Решение обратной задачи позволяет судить о процессах диффузии, поэтому дифракция на многослойниках часто применяется в подобных задачах [15].

По типу чувствительности спектры таких структур в области центрального пика относятся к интерференционному контрасту, но область сателлитов отстоит более, чем на 1° от центрального пика, поэтому интенсивность сателлитов чувствительна к форме тонкого слоя и составу. В то же время, объем экспериментальной информации очень мал, фактически, это интенсивность в 3-х точках, 0SL; -1;+1, и положение этих пиков. Поэтому анализ проводится на базе заранее заложенной модели: гауссовой формы распределения состава в исходном слое *InGaAs*.

Моделирование картины дифракции показало, что из структур с одинаковым слоем *InGaAs* наибольшей чувствительностью обладают периодические структуры с минимальным периодом. Технически в условиях газофазной эпитаксии очень трудно получить слои толщиной менее 2 нм и периодом менее 5 нм. Такое задание и было заложено в параметры ростового процесса.

Были выращены структуры Н502 и Н539, О.И. Хрыкин ИФМ РАН, в обеих выращено по 15 периодов при температуре 500°C. Время роста слоя *InGaAs* – 5 с, *GaAs* – 25 с. Основное отличие – защитный слой 0.1 мкм *GaAs* сверху в Н539. Отсутствие такого слоя в Н502 позволило изучить деградацию приповерхностных слоев при отжиге. Каждая из структур была поделена на 15 пластин, которые снимались до и после отжигов.

РД- спектры регистрировали на дифрактометре ДРОН-4 в двухкристальной

схеме с монохроматором $Ge(400)$ на излучении $CuK\alpha_1$. Спектры снимали в окрестности пика $(004)GaAs$ с захватом сателлитных пиков $+1$ и -1 , связанных с искусственно созданным сверхпериодом, см. рис. 5.18.

Спектры РД содержали пик подложки $GaAs(400)$, пик усредненной дифракционной сверхрешетки 0SL и сателлитные пики $+1$ и -1 . В окрестности пика 0SL в спектрах H539 можно видеть интерференционные пики толщинного контраста, что говорит о когерентности структуры по всей толщине. Некоторые из этих спектров показаны ниже в сравнении с отожженными образцами.

Отжиг пластин серии H502 проводили в вакууме без защитного покрытия. Анализ показал, что изменения начинаются с температур около $200^\circ C$. Рис. 5.18 показывает, как изменился спектр РД пластины H502/6 после отжига при $200^\circ C$. Видно, что уменьшилась не только интенсивность сателлитных отражений, но и пик усредненной решетки. Это говорит о том, что частично нарушена кристалличность всего верхнего слоя. Опыты с отжигом при $450^\circ C$ приводили к

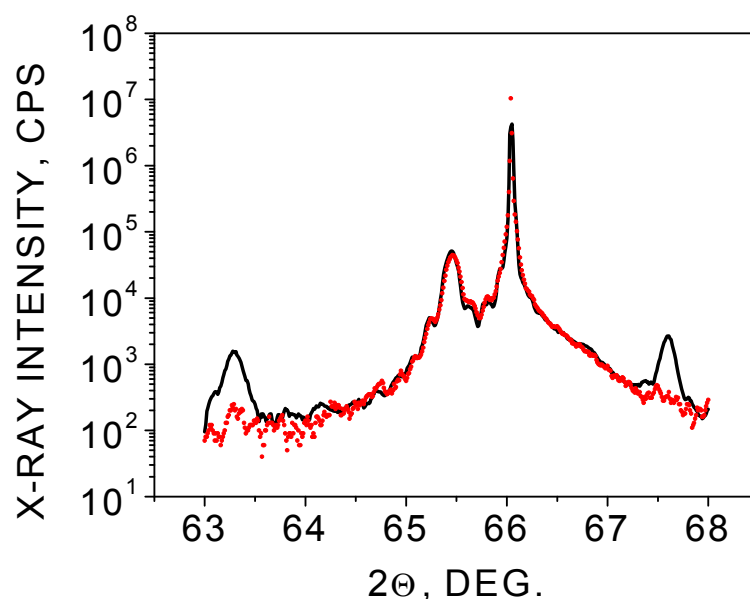


Рис. 5.19. Спектры РД исходной пластины H539/11 (линия) и после отжига 10 мин. при $700^\circ C$ (точки).

полной деградации верхнего слоя – пропадают и пики-сателлиты и пик усредненной решетки, см. рис. 5.18, линия 3. По литературным данным, быстрая деградация кристаллической структуры происходит из-за выхода атомов мышьяка.

Отжиг пластин серии H539 проводили в атмосфере азота, закрывая рабочую поверхность пластины кварцевым стеклом. Кроме того, сама структура включала защитный поверхностный слой GaAs 0.1 мкм, поэтому стало возможным наблюдать диффузию, не разрушая кристалл. В спектрах РД проявления диффузии стали заметны, начиная с 660°C при термическом отжиге в течение 10 минут, см. рис. 5.19. Видно, что сателлиты понижаются. Однако, в отличие от опытов с H502, РД- пик усредненного слоя сохранялся, видны даже

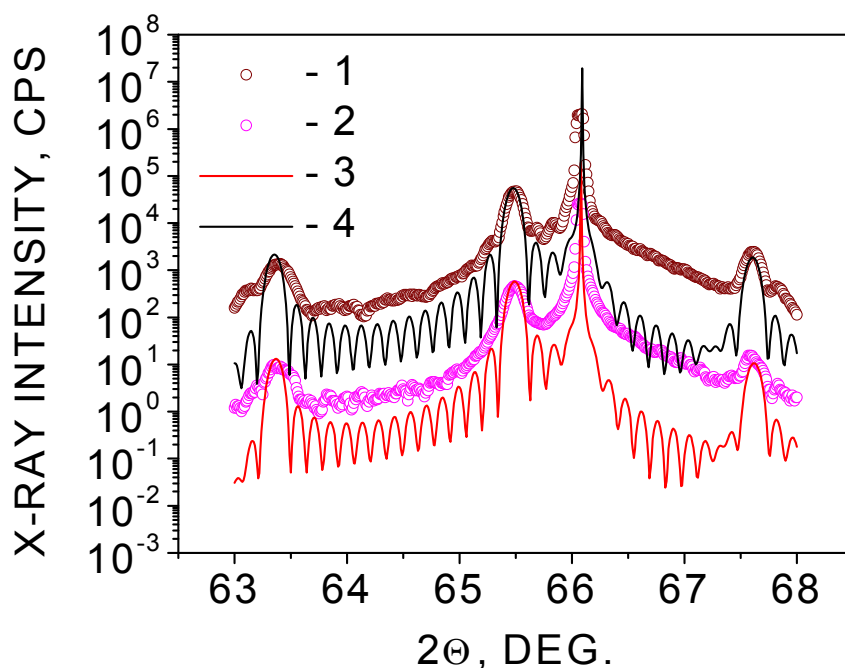


Рис. 5.20. Экспериментальные (точки) и вычисленные (линии) спектры РД для пластины H539/14 до отжига (1,4) и после отжига при 700°C, 10 мин. (2,3).

Спектры для наглядности разнесены по вертикали умножением на 100.

побочные пики толщинного контраста, т.е. кристаллическая структура не нарушена.

Количественный анализ спектров рентгеновской дифракции проводили подгонкой вычисленных спектров к экспериментальным. Использовали рекуррентные формулы динамической теории рассеяния рентгеновских лучей на многослойной структуре. С целью упростить последующее решение задачи диффузии индия, профиль распределения In в периодической структуре представляли как сумму периодически расположенных кривых Гаусса с одинаковыми значениями максимальной концентрации и дисперсии. Гауссианы разнесены на величину периода структуры. Для расчета период разбивали на 21 подслой с постоянной концентрацией индия внутри подслоя. Поскольку полный период около 5 нм, то более мелкое разбиение на слои не имеет физического смысла, т.к. монослой GaAs имеет толщину около 0,3 нм. Варьировали 3 параметра: толщина 1 слоя, максимум концентрации и дисперсия гауссианы. На рис. 5.20 показаны примеры вычисленных спектров после подгонки.

Известно, что для гауссовой формы исходного профиля концентрации атомов в слое, окруженном матрицей, диффузия приводит к новой кривой Гаусса с изменением дисперсии, см., например, [108]:

$$\sigma^2 - \sigma_0^2 = 2D\tau,$$

где D – коэффициент диффузии, τ – время отжига. Поскольку уравнения диффузии линейны относительно концентрации, концентрационный профиль можно описывать как сумму отдельных профилей, в нашем случае – кривых Гаусса. Результирующий профиль по глубине слоя будет суммой отдельных размытых диффузией профилей. Поэтому полученные из РД- спектров данные позволили рассчитать коэффициенты диффузии и затем энергии активации

процесса взаимодиффузии, см. [A32].

Поскольку у нас нет подтверждения гауссовой формы профиля и нет строгого учета диффузного фона при вычислении спектров, полученные значения имеют смысл численных оценок.

5.5.3. Аморфизация слоев

Особый тип образцов представляют собой ионно-имплантированные структуры. Имплантация приводит к искажению решетки вплоть до

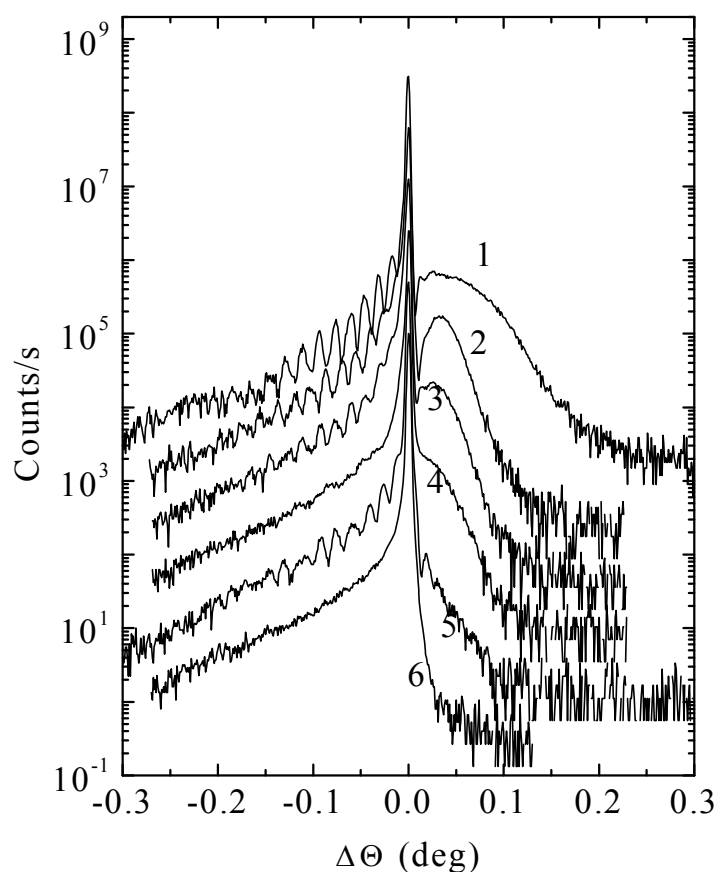


Рис. 5.21. Кривые качания структур SiO_2/Si имплантированных ионами $^{185}\text{O}^+$ при 250°C до дозы $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Толщина слоя окисла на поверхности: (1) 0 нм; (2) 50 нм; (3) 90 нм; (4) 140 нм; (5) 180 нм; (6) 230 нм.

аморфизации, к изменению среднего периода решетки матрицы как за счет высокой концентрации дефектов, так и за счет образования твердого раствора, а также к образованию новых химических соединений в объеме матрицы. Для

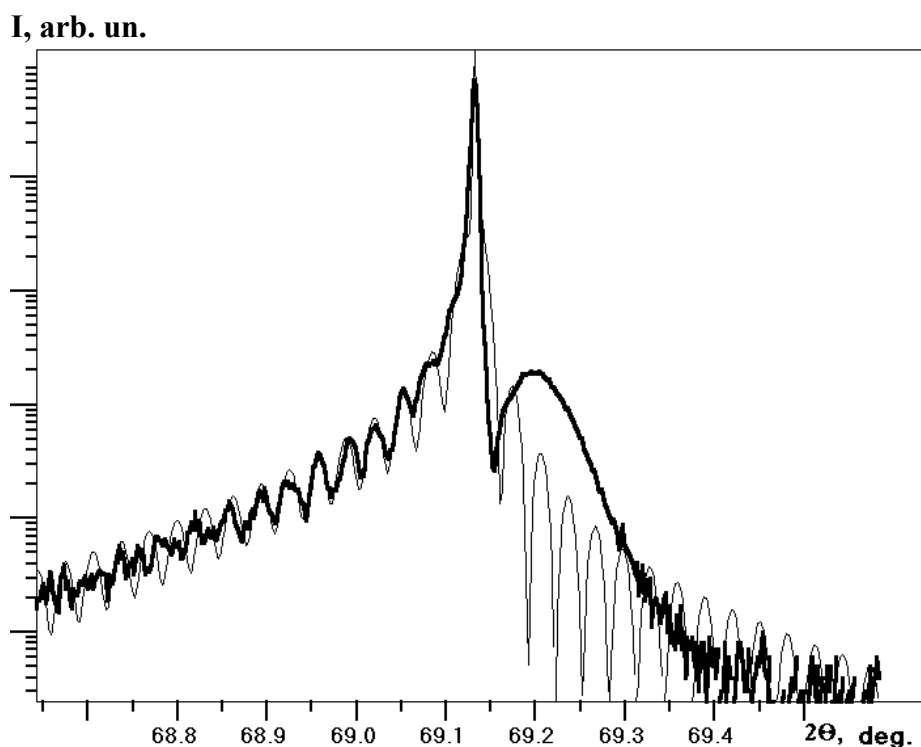


Рис. 5.22. Моделирование спектра имплантированного Si "по частям". Левая часть спектра отвечает градиентному слою с расширенной решеткой. Жирная линия - экспериментальный спектр - №3 с рис. 5.21. Тонкая - вычисленный спектр для слоя $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ с экспоненциальным спадом деформации при характерной длине $g = 10$ нм.

расчета спектров таких структур обычно применяются специализированные программы, где в качестве параметров выступают деформация решетки и статистический фактор Дебая-Валера [3]. Последний назван по аналогии с фактором тепловых колебаний T , который ослабляет интенсивность когерентного рассеяния

$$T = \exp\left\{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right\}.$$

Правомерность такого подхода понятна, поскольку рентгеновский квант при

тепловых колебаниях атомов взаимодействует с неподвижными атомами, сдвинутыми со своих позиций. Действительно, период тепловых колебаний $t \approx 10^{-13}$ с, а длительность когерентного рентгеновского излучения $t \approx 10^{-15}$ с. При

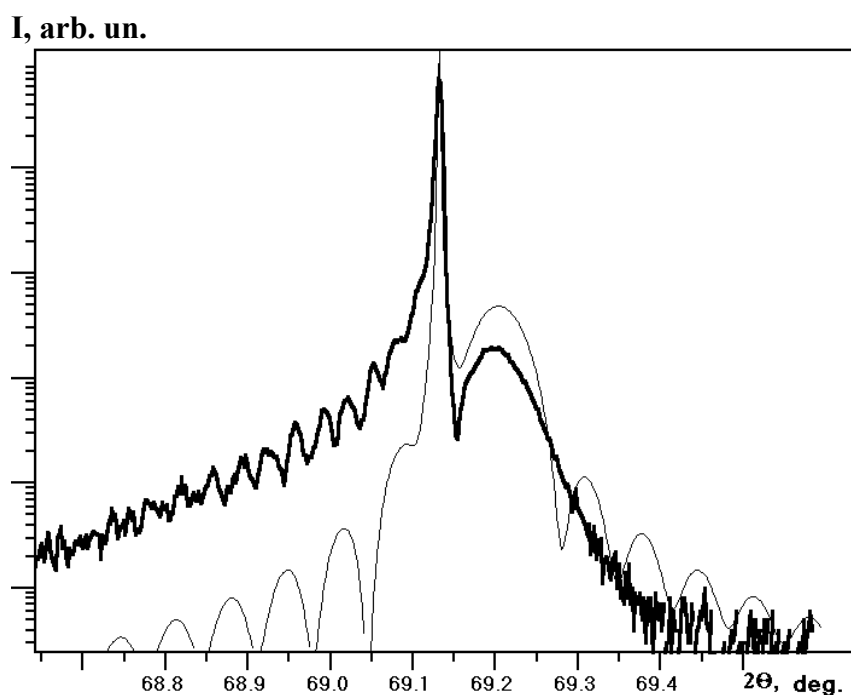


Рис. 5.23. Моделирование спектра имплантированного Si "по частям".
Жирная линия - экспериментальный спектр - №3 с рис. 5.21.
Тонкая - вычисленный спектр для слоя $Si_{1-x}C_x$ толщиной 0,16 мкм, $x = 0,0017$.

вычислении спектра в окрестности некоторого брегговского пика фактор T меняется слабо и может быть заменен постоянным множителем, на который домножается интенсивность. Как показал анализ [109], такой подход не применим лишь для слабо искаженного толстого кристалла, где может уменьшаться ширина пика, а не высота. Это связано с динамическим характером рассеяния и увеличением глубины экстинкции.

Мы приведем пример использования в этой задаче общего алгоритма вычислений спектра многослойной эпитаксиальной структуры без построения специализированной программы, [A11]. В данном случае это было связано с

единичным характером исследования имплантированных слоев в нашей

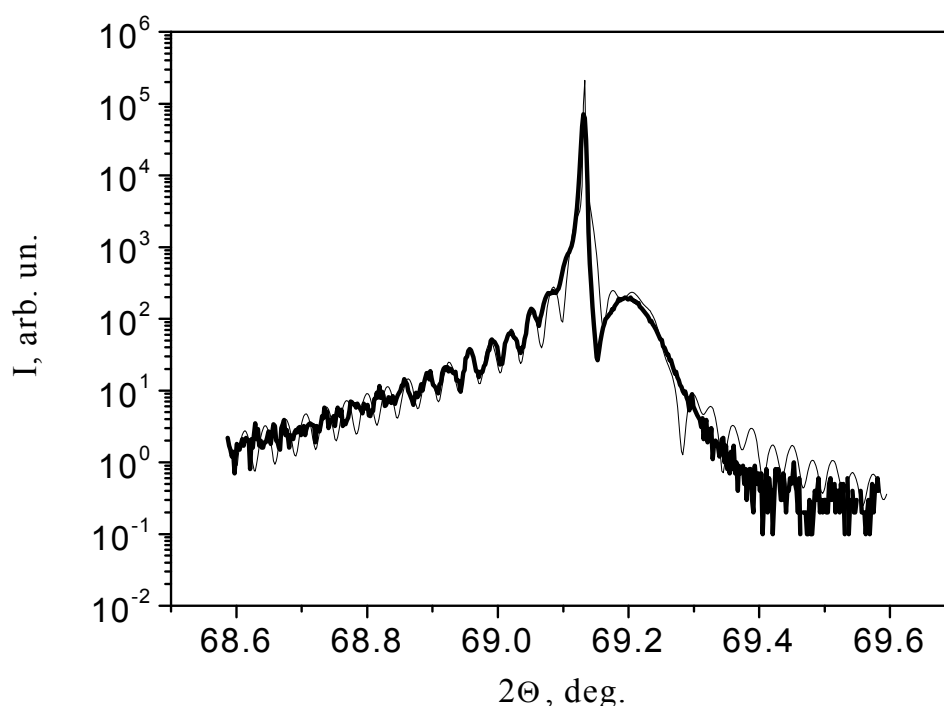


Рис. 5.24. Моделирование спектра имплантированного Si "по частям". Жирная линия - экспериментальный спектр - №3 с рис. 5.21. Тонкая - сумма вычисленных спектров для областей положительной и отрицательной деформации.

лаборатории.

Исследовались, в частности, пластины кремния Si(001), имплантированные O^+ -ионами с энергией 185 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при 250°C . На поверхности имелся слой окисла от 0 до 230 нм в серии пластин. Экспериментальные спектры РД показаны на рис. 5.21. Виден примерно линейный спад с периодическими осцилляциями в малоугловую сторону от пика $Si(004)$ и дополнительный пик в сторону больших углов. Это свидетельствует о наличии областей с положительной, $\varepsilon > 0$, и отрицательной, $\varepsilon < 0$, деформацией по глубине пластины.

В работе удалось привести прямые доказательства того, что область $\varepsilon > 0$ расположена в глубине пластины, а область $\varepsilon < 0$ - у поверхности. Для этого

использованы несколько различных пластин со слоями SiO_2 различной толщины на поверхности и в глубине пластины. Рис. 5.21 показывает, что с увеличением слоя аморфного окисла на поверхности, пик области $\epsilon < 0$ уменьшается и почти пропадает при толщине окисла 0,2 мкм. Это доказывает, что область с уменьшенным периодом решетки находится у поверхности. Предполагается, что это область с большой концентрацией вакансий атомов Si.

Количественное моделирование спектров было выполнено с помощью формальной замены областей деформированного Si на твердый раствор: в области сжатия, $\epsilon < 0$ - раствор $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, в области расширения, $\epsilon > 0$ - $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. Такой прием возможен, поскольку контраст обусловлен, в основном, деформацией, а не весом атомов. Вид спектров на рис. 5.21 говорит, что область расширения решетки существенно неоднородна, ее удастся представить как область (0,35 мкм) экспоненциального спада деформации по направлению к поверхности с характерной длиной $g = 10$ нм, см. рис. 5.22. Пик области сжатия близок по форме и положению к пику однородного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ толщиной 0,16 мкм, $x = 0,0017$, $(\Delta d/d)_\perp \approx -1,2 \times 10^{-3}$, см. рис. 5.23. Видно, что при близости пика по форме, вычисленный пик примерно в 2 раза выше экспериментального, что связано с аморфизацией верхней части пластины. Суммируя спектры по интенсивности, с учетом статического фактора Дебая-Валера (константа в окрестности пика), можно достаточно хорошо аппроксимировать экспериментальный спектр, см. рис. 5.24. Представленный прием вычисления спектров ионно-имплантированных слоев не может заменить специализированную программу, но демонстрирует широкие возможности использования рекуррентной формулы и в случае структур с большими нарушениями кристаллической матрицы.

5.5.4. Большие отклонения и релаксированные слои [A14]

Приведенные в предыдущих разделах примеры показывают, что вычисление кривых дифракционного отражения (КДО) по рекуррентным формулам динамической теории рассеяния используется как некий "универсальный

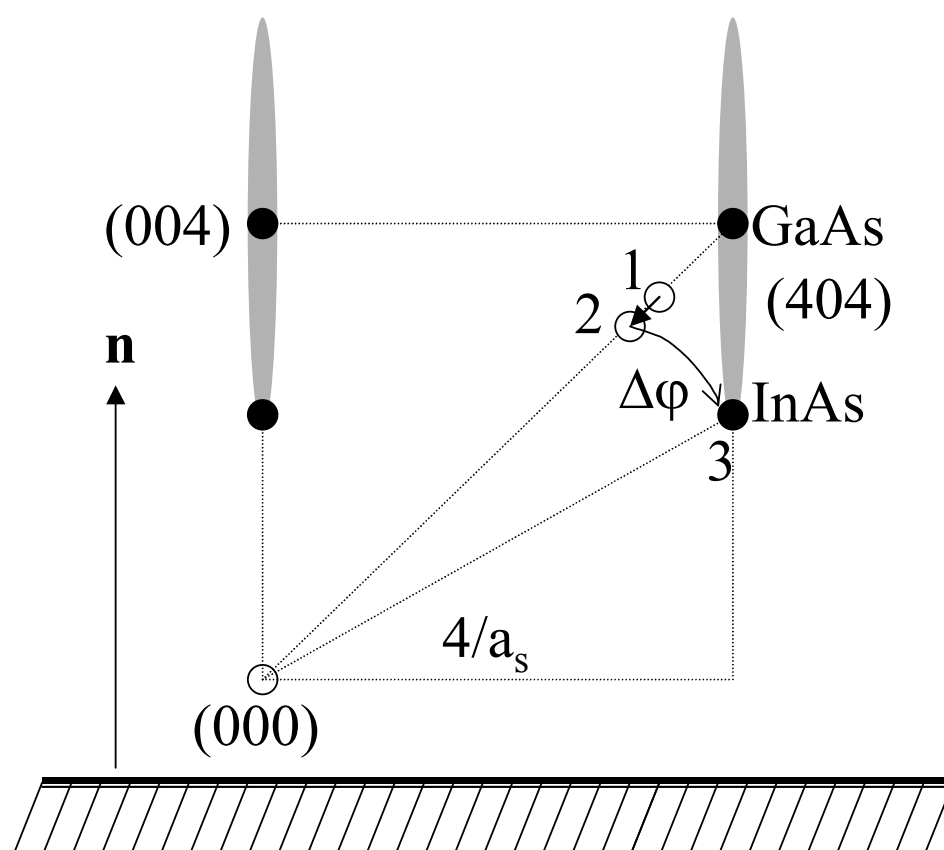


Рис. 5.25. К расчету параметра отклонения. Слой *InAs*- на подложке *GaAs*. Схема движения узла обратной решетки *InAs*(404) при последовательном двухшаговом учете упругой деформации. Переход 1-2 соответствует сдвигу брегговского угла. Переход 2-3 - наклону отражающей плоскости.

инструмент" при анализе спектров многослойных структур, однако, следует помнить об ограниченности области применимости этих формул. Рассмотрим некоторые из ограничений, часть из которых носит принципиальный характер. Все они относятся к случаям большого рассогласования периодов решетки слоя и подложки, или слоев между собой.

В начале более подробно рассмотрим, как происходит совмещение КДО различных по составу и упругой деформации слоев на общей КДО гетеросистемы.

На рис. 5.25, в качестве примера, в обратном пространстве схематично показаны узлы обратной решетки (004) и (404) подложки *GaAs* и слоя *InAs*. Размытые области вдоль нормали к поверхности обозначают линии динамического отражения гетеросистемы для симметричного (004) и асимметричного (404) отражений. КДО такого типа вдоль линии (004) показана на рис. 5.3 в качестве тестового примера. Рис. 5.25 показывает, каким должно быть смещение между КДО *InAs* и *GaAs* в случае асимметричного отражения (404), чтобы их наложение произошло корректно. Узел обратной решетки (404) недеформированного кубического кристалла *InAs* показан точкой 1. Если деформация учитывается последовательно изменением сначала брегговского угла $\Delta\theta$, а затем поворотом отражающей плоскости $\Delta\varphi$, то в обратном пространстве это соответствует сдвигам узла 1-2 и 2-3. Сдвиг 1-2 соответствует мысленной процедуре деформации кристалла *InAs* всесторонним сжатием, когда он остается кубическим, до величины, определяемой $\Delta\theta$. Сдвиг 2-3 отвечает переходу к тетрагонально деформированному слою, сопряженному по периоду с подложкой, когда отражающая плоскость поворачивается на угол $\Delta\varphi$. Узлы (404) слоя и подложки оказываются на одной линии, направленной по нормали к поверхности. Их КДО перекрываются на этой линии. Для симметричного отражения (004) $\Delta\varphi = 0$. Суммарная КДО гетеросистемы при этом правильно описывается рекуррентной формулой.

В приближении малых деформаций возможна следующая запись, [81]:

$$\Delta\theta = (\varepsilon_x \cdot \sin^2\varphi_s \pm \varepsilon_z \cdot \cos^2\varphi_s) \cdot \operatorname{tg}\theta_B;$$

$$\Delta\varphi = (\varepsilon_z - \varepsilon_x) \sin\varphi_s \cdot \cos\varphi_s;$$

$$\alpha = -(\Delta\omega + \Delta\theta \pm \Delta\varphi) \cdot \sin 2\theta_B$$

Здесь $\Delta\theta$ связано с полной деформацией слоя *InAs* относительно *GaAs*, узел 2 на рис. 5.25, $\Delta\varphi$ связано с упругой деформацией, а их сумма (или разность в “-”-геометрии) переход от узла *GaAs* к узлу 3,

По данным [81] именно эти формулы и используются в большинстве коммерческих программ, что ограничивает их область применимости малыми отклонениями $\Delta\theta < 0,2^\circ$. Проблема состоит как в количественном вычислении правильной величины смещения, так и в качественном понимании вопроса, на что в литературе обращается недостаточное внимание.

Продолжим рассмотрение нашего примера. Задача состоит в том, чтобы в точке 3 была правильно вычислена амплитуда и фаза КДО *GaAs*. Расстояние до береговского пика очень большое, более 2° , поэтому возникает вопрос о применимости рекуррентной формулы, полученной для близкой окрестности береговского пика *GaAs*(004).

Рассмотрим простейший пример – КДО в симметричном случае для тонкого слоя *GaAs*(001), где хорошо работает кинематическое приближение. Вычислим КДО при больших отклонениях угла, после чего, сравним результат с рекуррентной формулой. В кинематическом приближении прямым суммированием амплитуд отражения от *N* плоскостей с учетом сдвига по фазе при прохождении волны между соседними плоскостями (ξ) рассчитаем спектр вдоль всей линии (00*l*), см. (1.34):

$$\frac{A}{A_0} = -iq \frac{1 - e^{-iN2\xi}}{1 - e^{-iz\xi}}, \quad (5.1)$$

где $\xi = 2\pi a_{\text{GaAs}} \sin\theta / \lambda$ - изменяется непрерывно; θ - угол падения; $q(\theta)$ –

коэффициент отражения одной плоскости, $q(\theta) = \pi\chi(\theta)/2\sin(\theta)$; $\chi(\theta)$ - поляризуемость, которая здесь пересчитывается в каждой точке спектра.

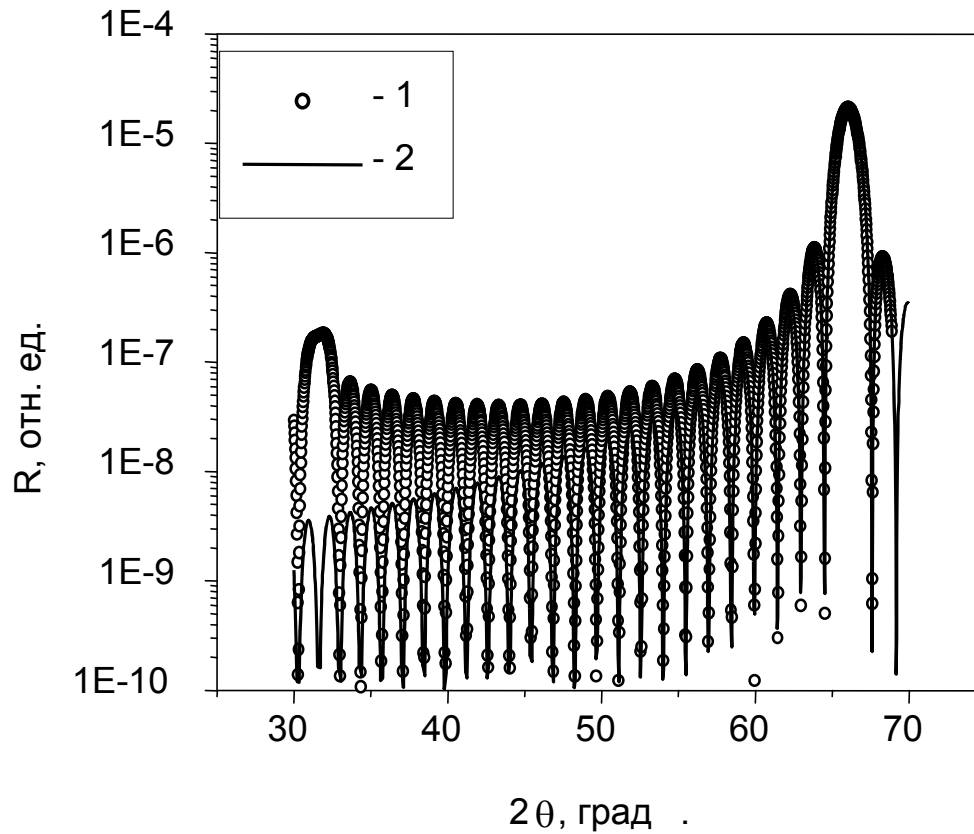


Рис. 5.26. 1 - спектр, вычисленный по кинематической формуле (5.1);
2 – по динамической формуле (5.3) в приближении (5.6).

Спектр 1 нормирован по интенсивности в точке максимума на спектр 2.

Соответствующий коэффициент отражения:

$$R(\theta) = I(\theta)/I_0 = |q(\theta)|^2 \sin^2(N\xi)/\sin^2\xi, \quad (5.2)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка.

Для расчета по динамической теории используем аналитические формулы, (1.51, 1.52):

$$X = \eta + \sqrt{\eta^2 - 1} \frac{(S_1 + S_2)}{(S_1 - S_2)}, \quad (5.3)$$

где η - нормированный параметр отклонения с учетом преломления (1.39). В случае симметричного отражения

$$\eta = (-\alpha - \chi_0)/(\chi_h \cdot \chi_{-h})^{1/2},$$

где χ - фурье-компоненты поляризуемости для $\theta = \theta_B$, α - параметр отклонения угла падения θ от брегговского угла θ_B . Простейшее приближение дает:

$$\alpha = \Delta \cdot \sin(2\theta_B), \quad (5.4)$$

где $\Delta = \theta - \theta_B$. Несколько более точное значение [5]:

$$\alpha = 2\sin(\Delta/2) \cdot \sin(2\theta_B). \quad (5.5)$$

Можно предложить простейший способ вывода приближения этого типа. Вернемся к точке, когда оно появилось в ходе вывода формул методом дарвиновского суммирования в главе 1. Набег разности фаз между двумя плоскостями был оценен приближенно, (1.33):

$$2\pi d(\sin\theta - \sin\theta_B)/\lambda \approx 2\pi d \cdot \Delta\theta \cdot \cos\theta_B/\lambda,$$

в то время как точное значение:

$$2\pi d(\sin\theta - \sin\theta_B)/\lambda = 2\pi d \cdot \sin\Delta\theta \cdot \cos[(\theta + \theta_B)/2]/\lambda.$$

Отсюда можно предложить способ «исправления» конечных выражений, содержащих величину $\Delta\theta$: заменить $\Delta\theta$ на выражение:

$$\sin\Delta\theta \cdot \cos[(\theta + \theta_B)/2] / \cos\theta_B.$$

Тогда вместо (5.4) получим (5.6)

$$\alpha = 4\sin(\Delta/2) \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\theta_B + \Delta/2), \quad (5.6)$$

которое должно быть несколько более точным, чем (5.5).

Интенсивность спектра рассчитывается через модуль величины $X(\theta)$:

$$R(\theta) = |X(\theta)|^2 \cdot |\chi_h|/|\chi_{-h}|. \quad (5.7)$$

На рис. 5.26, линия 1, приведен спектр для слоя *GaAs* толщиной $N=12$

периодов, вычисленный по кинематической формуле (5.1). Видно, что присутствуют пики (002), $2\theta \approx 31,62^\circ$ и (004), $2\theta \approx 66,05^\circ$. Пик (003) в области $2\theta \approx 48,2^\circ$ отсутствует, т.к. относится к погасаниям для структуры *GaAs*. Между пиками видны интерференционные осцилляции толщинного контраста.

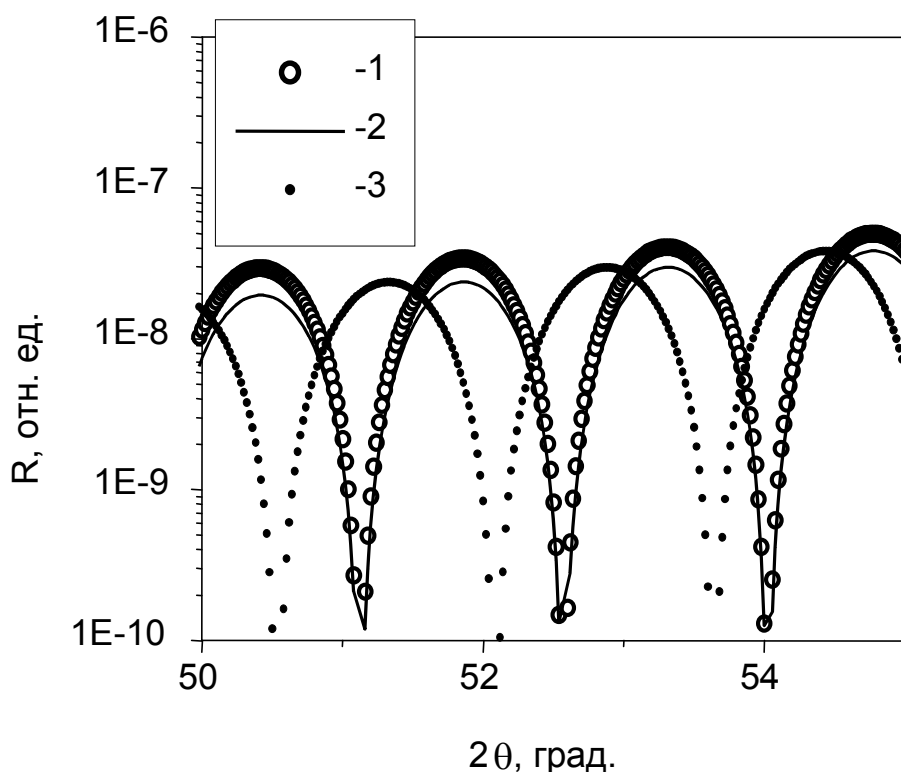


Рис. 5.27. Сравнение спектров в узком угловом интервале вдали от брегговского пика, от 50° до 55° .

- 1 – спектр, вычисленный по кинематической формуле (5.1);
- 2 – по формуле (5.3) в приближении (5.6);
- 3 – по формуле (5.3) в приближении (5.4).

Результаты сравнения кинематической и динамической формул с параметром α в нескольких видах показаны на рис.5.26, 5.27. Из сравнения следует, что в непосредственной окрестности пика (004) формула (5.3) хорошо описывает ход спектра, но приближенная формула (5.4), в отличие от (5.6) дает большую

погрешность в положении интерференционных минимумов по углу 2θ . Минимумы гораздо острее максимумов, поэтому сравнивать нужно именно их положение. Полученный результат неудивителен, поскольку (5.4) соответствует приближению «а» из п.3.3.4. Приближение (5.5) мало отличается от (5.4).

В более общем случае асимметричного отражения выражения для α приведены в работах [5] и [81].

С учетом результатов, представленных в разделе 3.3, следует указать еще и на другие ограничения. Деформация и повороты решетки слоя, вычисленные по формулам линейной теории упругости приводят к большим погрешностям в положении асимметричного пика. Это ограничивает точность расчетов в случае асимметричных отражений слоя на сингулярных плоскостях среза подложки. В случае вицинальных плоскостей среза само решение задачи о механически равновесном состоянии сильно деформированного слоя еще предстоит теоретически получить и экспериментально проверить его применимость, аналогично тому, как это было выполнено в разделе 3.2 для случая малых деформаций.

Сравнение также показывает, что в спектре, вычисленном по (5.3), присутствует лишь 1 пик $GaAs(004)$. Это отражает достаточно очевидный факт, что динамическое двухволновое решение является существенно приближенным. Оно получено только для окрестности одного брегговского максимума и может быть названо также «приближение одной щели» по аналогии с кинематическим приближением этого типа. Очевидным это становится при переходе от (5.3) к кинематическому пределу путем замены $(\eta^2 - 1)^{1/2}$ на η . Формула (5.3) переходит в (5.8):

$$X = [1 - \exp(-2i\eta Z)]/2\eta, \quad (5.8)$$

что совпадает с (1.42).

Спектр, вычисленный по (5.8), совпадает на рис.5.26, 5.27 со спектром 2 и по положению минимумов, и по интенсивности, как и должно быть для тонкого слоя, где многократное рассеяние пренебрежимо мало, но отличается по интенсивности от точного кинематического решения. Одну из причин можно видеть в том, что точное кинематическое выражение имеет вид (5.1), где, $q(\theta)$ и $\chi(\theta)$ должны пересчитываться в каждой точке спектра, в отличие от (5.3) и (5.8), где поляризуемость берется в точке брегговского пика, χ_h .

При более детальном рассмотрении можно показать, что формула (5.8) не просто является приближением (5.1), а может быть основана на другом исходном представлении рассеивающей плотности.

Рассмотрим одномерный кристалл с периодом $a = 1$ по оси x . Внутри периода M - атомов с координатами x_j . Рассеивающую плотность бесконечного кристалла обозначим $\rho_\infty(x)$, а кристалла, ограниченного N - периодами - $\rho(x)$. Ограниченный кристалл можно представить двумя способами, либо как сумму N - периодов, либо как часть бесконечного кристалла, вырезанную щелью шириной $L = N \cdot a$.

В первом случае амплитуда рассеяния в кинематическом приближении запишется как сумма по M атомам внутри периода и по N периодам:

$$A(u) = \sum_{k=-N/2}^{k=+N/2} \sum_{j=1}^M f_j(u) \cdot \exp[2\pi i u(x_j + k)] = F(u) \cdot \frac{\sin \pi N u}{\sin \pi u}, \quad (5.9)$$

где $F(u)$ по смыслу задачи пересчитывается в каждой точке спектра, а в точках $u = h$ является обычной структурной амплитудой бесконечного кристалла, $F(h)$.

Во втором случае:

$$\rho(x) = \rho_\infty(x) \cdot \Pi(x),$$

где функция щели $\Pi(x) = 1$, если $-L/2 < x < L/2$, и $\Pi(x) = 0$ за пределами щели. Тогда в фурье-сопряженном пространстве амплитуда отражения имеет вид свертки фурье-образа бесконечного кристалла и фурье-образа щели [18]:

$$A(u) = \left[\sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \delta(u-h) F_h \right] \otimes \frac{\sin \pi L u}{\pi u}, \quad (5.10)$$

где фурье-образ бесконечного кристалла представлен суммой δ - функций в позициях брегговских пиков ($u = h$) с весом, равным структурному фактору F_h . Свертка любой функции с δ -функцией имеет простой геометрический смысл – сдвиг начала координат функции в 0- точку δ - функции. Поэтому, представлению (5.10) отвечает сумма фурье-изображений щели, расположенных в позициях брегговских максимумов бесконечного кристалла. Несмотря на различную форму записи, выражения (5.9) и (5.10) математически эквивалентны.

“Однощелевое” приближение состоит в том, что для расчетов в окрестности одного брегговского максимума, h , оставили одно изображение щели, один член суммы (5.10).

$$A(u_h + \Delta u) = F_h \frac{\sin \pi L (\Delta u)}{\pi (\Delta u)}, \quad (5.11)$$

где F_h по-прежнему относится к положению брегговского пика бесконечного кристалла и не зависит от Δu . С этой точки зрения, полная кинематическая КДО (5.9) состоит из суммы КДО (5.11) для отдельных брегговских отражений, что отвечает многоволновому расчету в динамической теории, в то время как (5.10) отвечает двухволновому приближению, когда учитывается только одна из дифрагированных волн.

Прямой переход от (5.9) к (5.11) также возможен, поскольку в малой окрестности брегговского максимума можно ввести два приближения: $\sin(\pi u) \approx \pi \cdot \Delta u$, и $F(u) \approx F_h$. Однако при таком переходе возникает ошибочное

впечатление, что, отказавшись от второго приближения, т.е. пересчитывая $F(u)$ в каждой точке спектра, мы получим более точное решение, чем (5.11).

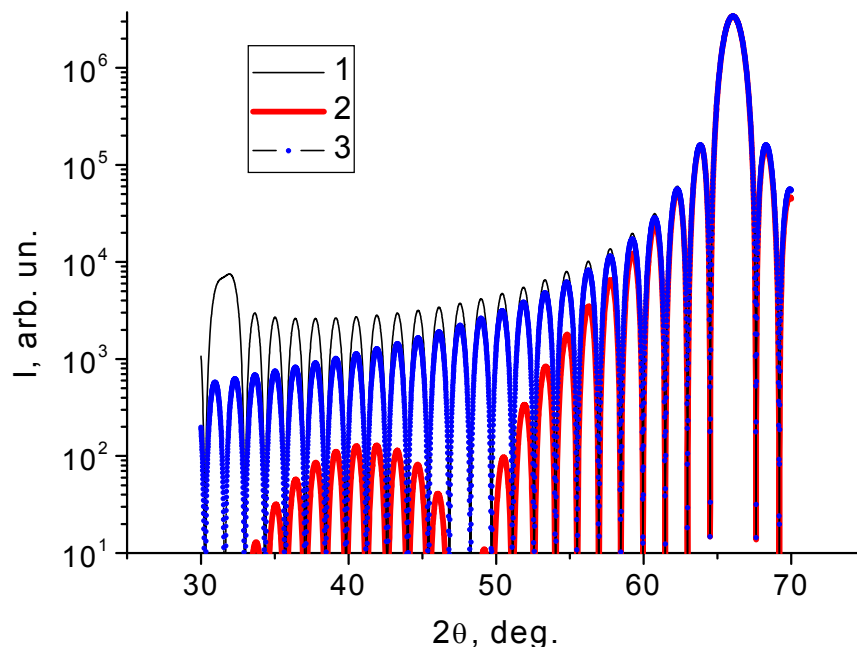


Рис 5.28. Спектры вдоль линии (00 l), вычисленные для пластины GaAs толщиной 12 периодов решетки:

- 1- по полной кинематической формуле;
- 2- в приближении малой окрестности с пересчетом $F(u)$;
- 3- в "однощелевом" приближении без пересчета F .

Этот факт легко продемонстрировать, если сравнить спектры, вычисленные с пересчетом и без пересчета величины F . На рис. 5.28 показаны спектры, вычисленные для пластинки *GaAs*, толщиной $N = 12$ периодов. Видно, что на больших расстояниях от брегговского пика (004) пересчет величины F не улучшает, а существенно ухудшает согласование с полным кинематическим расчетом.

Поскольку перекрытие КДО соседних отражений существенно сказывается

лишь на больших расстояниях от берегового максимума, т.е. в области слабых амплитуд, то, по-видимому, полную линию динамического отражения, включающую все рефлексы, можно получить по аналогии с кинематическим случаем, суммируя КДО, вычисленные по рекуррентной формуле динамического отражения для этих рефлексов. Известны и другие подходы к решению этой задачи. Бартельс [58] предложил полукинематическое приближение и показал, что оно хорошо работает, когда складываются амплитуды достаточно тонких слоев с коэффициентом отражения $R < 0,05$.

На практике, тем не менее, обычно пользуются неусовершенствованным двухволновым приближением, что объясняется, во многом, типом исследуемых образцов. Действительно, обычно исследуются структуры с небольшими периодами ячейки, когда береговые максимумы находятся далеко друг от друга. Кроме того, вдоль основных линий обратного пространства (001) и (111) рефлексы в структуре алмаза и сфалерита сильно "разрежены" погасаниями. Это объясняет слабое влияние соседних отражений. Однако, если возникнет необходимость рассчитать спектр пленки с периодом решетки 2 нм без погасаний, то в окрестности пика подложки окажутся несколько пиков слоя, и потребуется выйти за пределы двухволнового приближения.

Последующее рассмотрение покажет еще одну причину, почему подобные усовершенствования не находят широкого применения на практике.

Рис. 5.25 демонстрирует, что даже в малой окрестности берегового пика существуют серьезные проблемы с релаксированными слоями, поскольку складывать на одномерной проекции амплитуды КДО $GaAs(404)$ и $InAs$ в положении узла 1 нельзя, т.к. они не перекрываются в 3-х мерном обратном пространстве. Расчет КДО по рекуррентной формуле, фактически, всегда

предполагает сложение амплитуд с учетом фаз. Линия динамической дифракции в обратном пространстве направлена по нормали к поверхности, что связано с граничными условиями в геометрии Брегга. В кинематическом представлении этому отвечает условие равенства периодов решеток вдоль поверхности у всех слоев, т.е. условие гетерограницы без дефектов. Если слой частично релаксирован, линия его асимметричного отражения не пересечется с линией подложки. Применение рекуррентной формулы типа (5.3) здесь некорректно.

Аналогично этому, на вицинальной поверхности подложки (отклоненной от атомной) линия рефлексов даже симметричных отражений (нормаль к атомной плоскости) не совпадает с линиями динамической дифракции (нормаль к поверхности) для частично релаксированного слоя.

Эти ограничения следует учитывать при интерпретации экспериментальных спектров путем сравнения с интерференционными особенностями вычисленной КДО. Однако, если интерференция несущественна, и анализ идет только по положению пиков, то универсальная рекуррентная формула с корректным параметром отклонения приводит к правильному результату, поскольку дает правильное положение пиков всех слоев и подложки. При этом следует учитывать, что в параметре $\Delta\varphi$ кроме упругой появляется пластическая разориентация решеток слоя и подложки из-за нескомпенсированных в сумме положительных и отрицательных компонент векторов Бюргерса дислокаций несоответствия. Тем не менее, при их правильном учете, подгоняя одновременно пики вычисленных симметричного и асимметричного отражений к экспериментальным, мы фактически, решаем ту же задачу, что описана в главе 3.

5.6. Выводы по главе 5

1. Проведенное рассмотрение разнообразных применений рекуррентной формулы динамического рассеяния служит обоснованием использования этой формулы в “универсальном” алгоритме анализа спектров высокого разрешения многослойных структур.
2. Алгоритм вычисления полного спектра по динамической теории рассеяния поддается модификации для учета больших рассогласований, но в силу двухволнового приближения остается ограниченным окрестностью одного брегговского максимума.
3. Рекуррентная формула динамической дифракции не применима к анализу интерференционных особенностей кривых качания асимметричных рефлексов структур с частично релаксированными слоями, поскольку в 3-х мерном обратном пространстве нет перекрытия пиков слоя и подложки, нет интерференции, заложенной в формуле. По аналогичной причине возникают затруднения в случае симметричных рефлексов структур с частично релаксированными слоями на вицинальной поверхности подложки.
4. Рекуррентная формула с правильно выбранным параметром отклонения угла в случае неперекрывающихся пиков слоя и подложки приводит к правильному результату в анализе деформации и состава слоев. В то же время, этот случай хорошо описывается кинематическим приближением, поэтому легче анализируется по положению пиков в кинематическом приближении, как это было описано в главе 3.

Глава 6.

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЕВ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ

6.1. Введение

В настоящей главе описаны особенности анализа мультидоменных структур на рентгеновском дифрактометре и результаты анализа некоторых систем с использованием принципа Кюри. Трудность анализа мультидоменных структур на дифрактометре с “точечным” детектором состоит в том, что необходимы специальные типы сканирования, предусмотренные в специализированных текстур-гониометрах, но отсутствующие в дифрактометре общего назначения ДРОН.

Трудность интерпретации результатов, как правило, связана с поисками природы образования мультидоменной структуры именно того типа, какой наблюдается в эксперименте, а также причин отклонения от идеальной симметрии.

Под мультидоменными обычно понимают кристаллы, в которых нарушение кристаллической структуры связано с появлением кристаллитов нескольких, сильно различающихся ориентаций (структурные домены), которые связаны между собой некоторыми операциями симметрии. Мы не рассматриваем сродки крупных кристаллов, считаем, что по размерам это микрокристаллиты, не превосходящие нескольких микрометров. Это обеспечивает представительную статистику кристаллитов всех типов в рентгеновском пучке с площадью $0,1 \text{ мм}^2$. По этому параметру рассматриваемые структуры относятся к микродоменным. В

отличие от мозаичного монокристалла, микродомены разориентированы сильно, но разориентированы закономерно и число их типов ограничено. Закономерный характер и ограниченное число ориентаций отличает мультидоменную структуру от поликристалла, а дискретность набора – от текстуры.

Микродоменная структура может быть результатом микродвойникования в твердой фазе в ходе фазового перехода с понижением симметрии, как например, в кристаллах высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) при переходе от тетрагональной к ромбической сингонии во время охлаждения. «Утраченная» ось симметрии 4-го порядка сохраняются для микродоменной структуры в целом.

Другой вариант – эпитаксия слоя на подложку, симметрия которой выше симметрии слоя в плоскости сопряжения. В процессе массовой кристаллизации у микрокристаллитов появляется несколько симметрично эквивалентных вариантов расположения на поверхности подложки. В результате, симметрия микродоменной структуры (микроструктуры) слоя становится объединением симметрии слоя и подложки. Примеры этого варианта микродоменной структуры - эпитаксия слоев алюминия на $GaAs(001)$ и фуллерита на слюде.

Во всех рассматриваемых случаях наблюдались отклонения от идеальной априорной симметрии. В случае слоев YBCO на различных подложках наблюдалось различие в объеме 4-х типов доменов, которое удалось связать с симметрией тензора теплового расширения среза подложки, раздел 6.3. Анализ микродоменной структуры пленок YBCO толщиной менее 30 нм показал некоторые особенности, которые, возможно, определяют деградацию сверхпроводящих свойств тонких пленок YBCO.

В случае слоев $Al(110)$ на $GaAs(001)$ наблюдалась асимметрия объемов 2-х типов доменов. Удалось показать, что эта асимметрия связана с пониженной симметрией реальной поверхности $GaAs$, раздел 6.4.

Эпитаксия фуллерита на слюде интересна тем, что первый слой кубической плотнейшей упаковки (111) имеет симметрию оси 6-го порядка, как и поверхность слюды-мусковита. Образование "поворотных" микродоменов начинается со второго слоя. Но существует, кроме этого, несовпадение трансляционной симметрии слоя и подложки. Период повторения потенциальных ям на поверхности слюды примерно в 2 раза меньше, чем у фуллерита. В этом смысле симметрия подложки выше, что приводит к "трансляционным" микродоменам. Первый слой молекул фуллерена заполняет лишь $1/3$ потенциальных ям на (001) слюды, разные кристаллиты осуществляют выбор независимо и на их границах появляются дефекты упаковки см. раздел 6.5.

Интересен и альтернативный случай – эпитаксия слоя на подложку, симметрия которой ниже симметрии слоя в плоскости сопряжения, но является ее подгруппой. Все домены симметрично эквивалентны, структура слоя не относится к мультидоменной. Симметрия самого слоя понизиться не может, поскольку это устойчивая кристаллическая фаза, но мозаичная структура (микроструктура) может стать анизотропной, как это наблюдалось нами на слоях кубического оксида циркония на г-срезе сапфира, см. раздел 6.6.

6.2. Схема анализа кристаллического состояния слоя

В настоящем разделе описана методика экспериментальной диагностики состояния слоя (аморфное тело, поликристалл, осевая текстура, мультидоменная структура, мозаичный кристалл, идеальный монокристалл). Мы ограничиваемся

рассмотрением только осевой текстуры с осью по нормали к поверхности слоя, поскольку это типичная ситуация при высаживании слоев. На рис. 6.1 показана упрощенная схема анализа кристаллического состояния слоя на дифрактометре ДРОН. Считаем, что вещество и кристаллическая фаза заранее известны, или предполагаются таковыми, и эта гипотеза подлежит проверке в ходе анализа.

На первом этапе вычисляем брегговские углы, выбираем подходящее

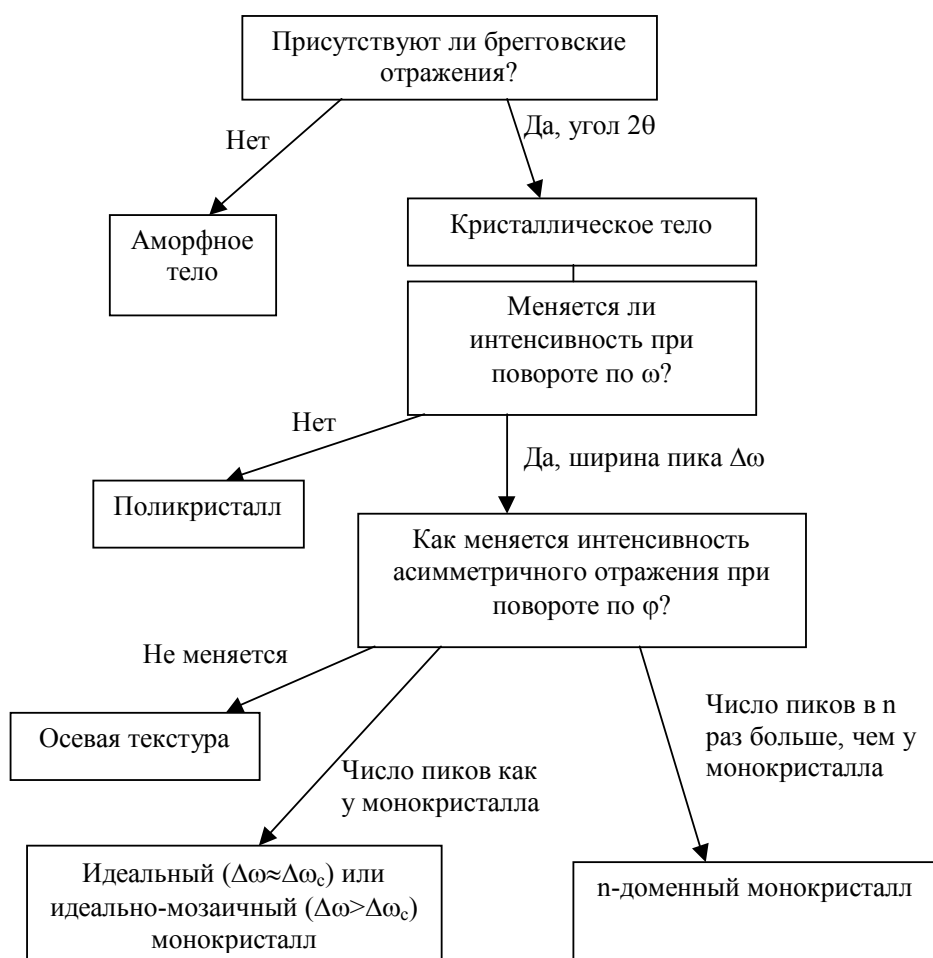


Рис. 6.1. Упрощенная схема анализа кристаллического состояния слоя на дифрактометре ДРОН

отражение, устанавливаем детектор на этот угол с широкой щелью, и при одновременном быстром вращении по ϕ и медленном сканировании по ω проводим поиск отражения, как это было описано в главе 2. Если отражение не

обнаружено, то либо это аморфное тело, либо ошибочна гипотеза о кристаллической фазе слоя. (Возможна также ситуация, когда перепутаны лицевая и обратная стороны образца.) Другой вариант выполнения первого этапа: находим симметричное отражение подложки, уточняем его, и далее проводим ω -2 θ - сканирование через этот пик с широкой щелью детектора. Будут обнаружены кристаллиты, отражающие плоскости которых примерно параллельны плоскости подложки.

Если отражение обнаружено, то это подтверждает наличие кристаллической фазы. На втором этапе определяем ширину кривой качания симметричного отражения по углу ω , $\Delta\omega$. Если вплоть до углов "затенения" ($0 < \omega < 2\theta$) интенсивность слабо спадает, то фаза идентифицируется как поликристаллическая, либо слабо текстурированная. Последние два варианта различаются путем сравнения интенсивности полного набора линий поликристалла с эталонным.

Если $\Delta\omega$ на полувысоте пика ограничена, то имеется преимущественная ориентация плоскости кристаллитов, параллельной поверхности. На третьем этапе проверяется ориентация кристаллитов в плоскости. Симметричное отражение выводим на ось φ , чтобы симметрично эквивалентные асимметричные плоскости были под одним углом к оси φ . Находим одно из асимметричных отражений (от плоскости, наклонной к поверхности) и сканированием по углу φ на 360° находим распределение интенсивности отражений этого типа. Подстройка по ω не нужна, поскольку симметричное отражение выведено на ось φ . Если интенсивность не зависит от поворота по φ , то это осевая текстура, а $\Delta\omega$ - ее угол рассеяния. Если число пиков в φ - спектре отвечает числу симметрично эквивалентных плоскостей монокристалла,

равнонаклонных к оси φ , то слой идентифицируется как монокристаллический. Сравнение $\Delta\omega$ с теоретически вычисленным показывает, на сколько он далек от идеального монокристалла. Если число пиков в n раз больше, чем должно быть у монокристалла, то это n - доменный кристалл.

Описанная процедура не претендует на уникальность, но легко реализуется в использованной схеме дифрактометра.

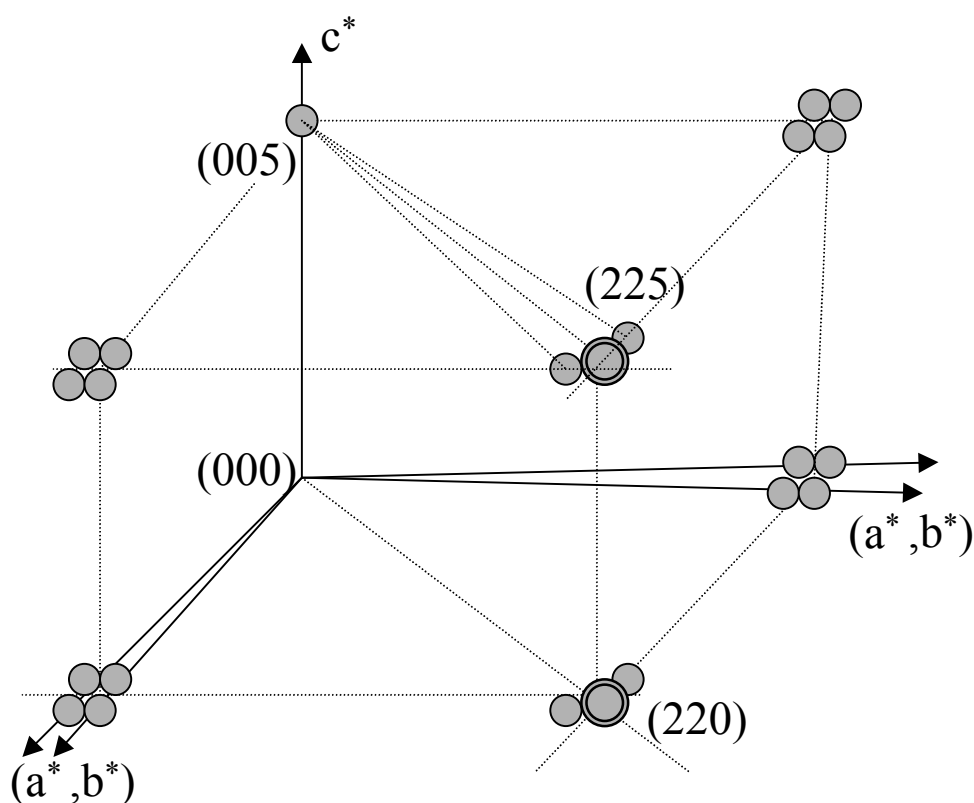


Рис. 6.2. Схема расщепления некоторых узлов обратной решетки при 4-х доменном микродвойниковании в YBCO.

6.3. Микродвойникование в слоях YBCO

Первый пример - исследование 4-х доменного микродвойникования у эпитаксиальных пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) на некоторых подложках: $SrTiO_3$,

$LaAlO_3$, $YAlO_3$, $NdGaO_3$, $\alpha-AlO_3$ с подслоем $(Zr,Y)O_3$, и других [A58,A60].

Двойникование возникает при твердофазном переходе из тетрагональной ($4/mmm$) в ромбическую (mmm) фазу во время охлаждения в атмосфере кислорода (650°C при 1 атм O_2), по два домена относительно двух плоскостей двойникования типа (110), что было ранее обнаружено и хорошо изучено для объемного материала высокотемпературного сверхпроводника YBCO [87]. Слои YBCO выращивают с ориентацией поверхности (001), поскольку длина когерентности сверхпроводящего состояния максимальна в плоскости ab . Анализ микродвойникования в слоях YBCO проводился по расщеплению триплетов отражений (225) при φ -сканировании на постоянном угле 2θ . Использование диагональных отражений (225) в сравнении с осевыми, например, (108) оказалось наиболее эффективным в данной задаче, поскольку квартет осевых отражений слабо разрешен в обратном пространстве, см. рис. 6.2, кроме того, две пары отражений в квартете имеют разные углы 2θ , что дополнительно затрудняет интерпретацию φ - спектра. Расщепление компонент триплета (225) связано с ромбическим искажением ячейки YBCO: $\Delta\varphi \approx (b-a)/b$ [87,110]. Для YBCO с осями $a=0.382$ нм, $b=0.388$ нм $(b-a)/b=0.0155$, $\Delta\varphi = 0.89^\circ$.

На рис. 6.3 приведены экспериментальные кривые триплетов (225)YBCO, полученные для слоев на различных подложках. Сканирование выполнялось по методике, описанной в главе 2. Для YBCO на $YAlO_3$ использованы литературные данные [111], остальные данные получены нами на образцах, выращенных в ИФМ РАН. Расщепление в пределах погрешности совпадает с рассчитанным. Ширина отдельного максимума триплета обычно близка к ширине кривой качания (005)YBCO по углу ω , т.е. разориентации блоков мозаики одинаковы в плоскости слоя и по нормали к нему, если иметь в виду 1 набор доменов.

По интенсивности разрешившихся пиков двух триплетов удастся

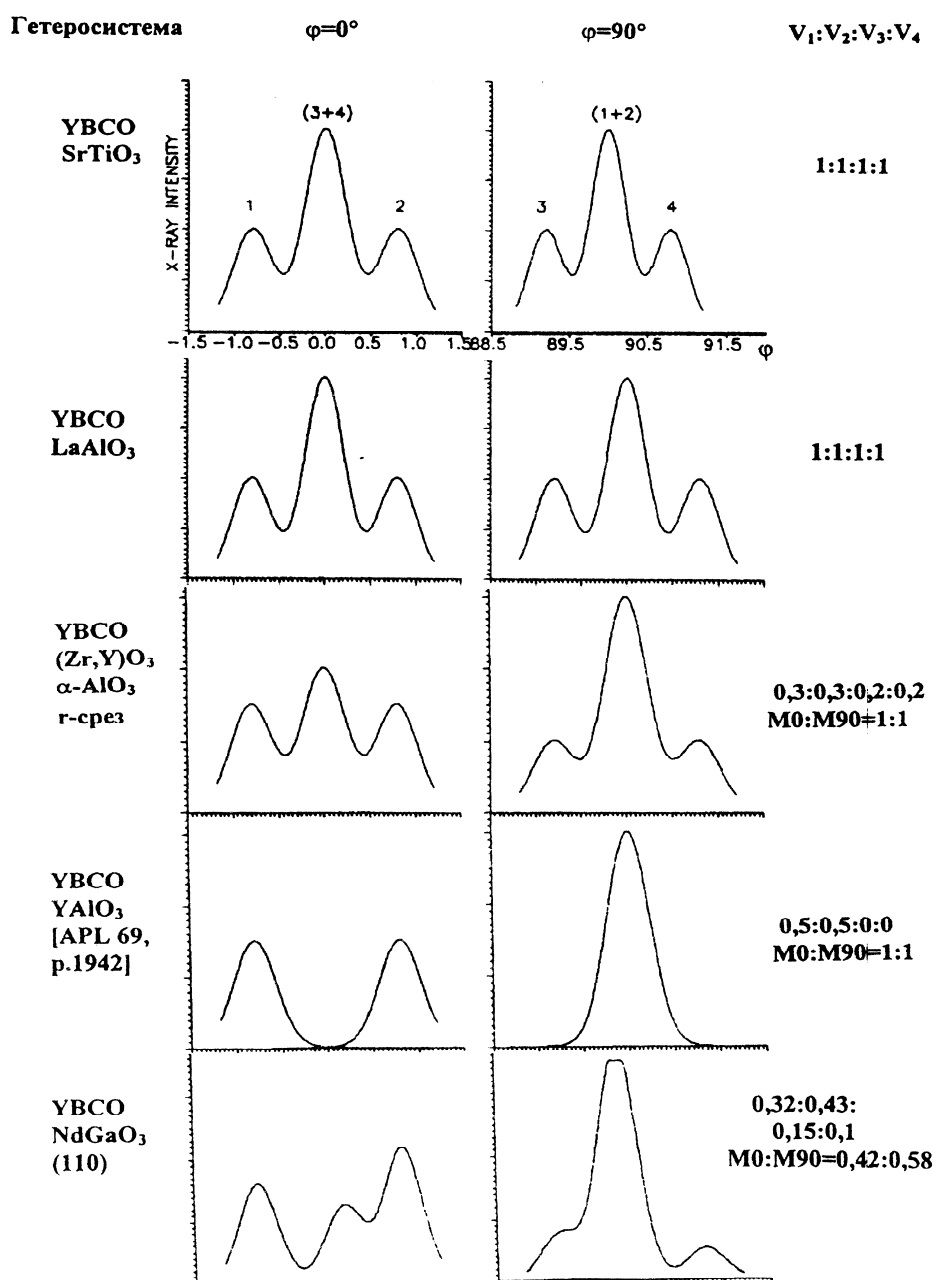


Рис. 6.3. Характерный вид φ - спектров (225) YBCO на нескольких типах подложек. По двум триплетам вблизи $\varphi=0$ и $\varphi=90^\circ$ определено соотношение весов отдельных микродоменов $V_1:V_2:V_3:V_4$. $M_0:M_{90}$ - соотношение a-b доменов $(V_1+V_3)/(V_2+V_4)$. Масштаб горизонтальной оси φ во всех спектрах одинаков.

количественно оценить соотношение объемов 4-х типов доменов. Домены 1 и 2 связаны одной плоскостью двойникования, а 3 и 4 - другой. Поэтому, триплет

(225), снятый в окрестности $\varphi = 0^\circ$ содержит отдельные пики доменов 1 и 2 (боковые) и удвоенный центральный (3+4). Для триплета в окрестности $\varphi = 90^\circ$ - пики доменов 3 и 4 (боковые) и удвоенный центральный (1+2). Эта связь позволяет из двух триплетов найти относительный вес каждого из 4-х доменов, что и показано на рис. 6.3. Хорошо разрешенный триплет (225) с равными по интенсивности боковыми максимумами и удвоенной интенсивностью среднего однозначно свидетельствует о 4-х доменном двойниковании в слое при равном количестве всех 4-х компонент [87,110].

Наши исследования и литературные данные показывают, что на таких подложках как $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$ двойникование идеальное - объем доменов всех 4-х типов одинаков. В слоях на г- срезе сапфира нарушается равенство "мощностей" двух плоскостей двойникования, общее же количество 90° - доменов в парах (1+3) и (2+4) остается равным, $M0:M90=1:1$. Эта условие отвечает ситуации, когда оси "a" и "b" - идеально перепутаны.

В отличие от этого, на $NdGaO_3$ различаются объемы двойников, связанных одной плоскостью и даже появляется разворот между самими плоскостями двойникования, см. рис. 6.3.

Движущая причина появления двойников - накопление упругих напряжений во время роста домена новой фазы в матрице старой при твердофазном переходе. Поэтому причины асимметрии следует искать в характере деформации слоев высокотемпературной proto-фазы во время перехода, 650°C при 1 атм O_2 , т.е. во время охлаждения выращенного слоя, примерно на 100° ниже температуры осаждения. Известно, что таких причин две - это различие периодов решетки слоя и подложки ("эпитаксиальная деформация") и различие термических коэффициентов расширения (термоупругая деформация) [112]. По литературным

данным, для объемного кристалла YBCO удастся создать монокристаллы

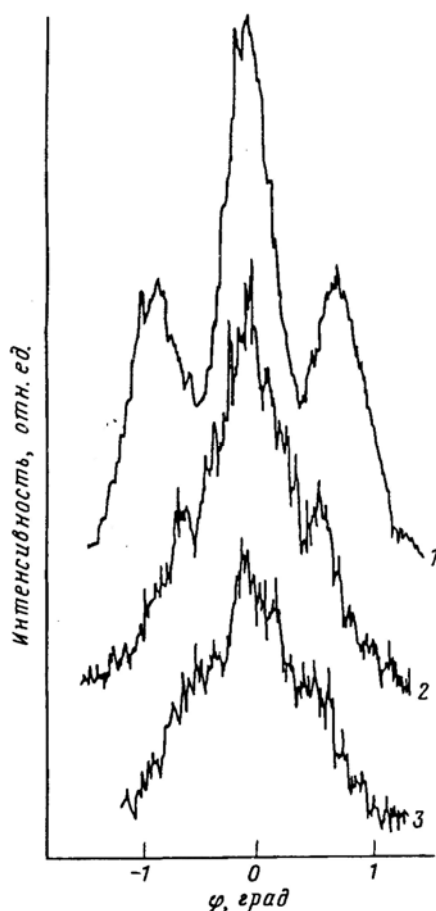


Рис.6.4. Триплеты отражений (225)YBCO для пленок толщиной:
1 - 200 нм; 2 - 22 нм; 3 - 13 нм.

образцы, упруго деформируя образец во время фазового перехода [113], но на эпитаксиальных слоях ситуация оказывается более сложной.

Что касается кубических подложек $SrTiO_3$ и фиаanita, то здесь и эпитаксиальные, и термоупругие деформации имеют круговую симметрию на поверхности подложки, что объясняет сохранение оси 4-го порядка в результирующей системе микродвойников. Для фиаanita, кубического оксида циркония, стабилизированного иттрием, $Zr(Y)O_2$ (YSZ), спектры не приведены, т.к. аналогичны случаю $SrTiO_3$.

К этому же типу относится $LaAlO_3$, который выше $435\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. во время тетра-орто перехода YBCO, также имеет кубическую структуру. Отсутствие асимметрии в системе YBCO/ $LaAlO_3$ подтверждает, что при температурах ниже $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ микродвойниковая структура уже не меняется даже при появлении упругих деформаций. Причиной асимметрии в этих системах могли бы быть отклонения среза подложки от кристаллографической плоскости, однако, в наших экспериментах такого эффекта не наблюдалось. По-видимому, это связано с малыми углами отклонения, $<0,5^{\circ}$, т.к. по литературным данным, при больших отклонениях двойниковая структура может меняться [114]. Термические коэффициенты расширения в плоскости поверхности подложек $\alpha-Al_2O_3$ (как и $YAlO_3$) одинаковы вдоль осей a и b YBCO - слоя, но различаются вдоль двух диагоналей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Это и делает неэквивалентными по мощности две системы плоскостей микродвойникового (110) и $(1\bar{1}0)$. В случае $YAlO_3$, где эффект сильнее, одна из плоскостей "подавлена" полностью, см. рис. 6.3.

Наличие буферного слоя кубического YSZ на сапфире ситуации с характером микродвойникового не меняет. Этот факт служит еще одним подтверждением того, что причина - дальнедействующая упругая деформация.

Наиболее сложна система YBCO/ $NdGaO_3(110)$, где термические коэффициенты расширения различаются вдоль осей a,b и не различаются вдоль диагоналей. Симметрия подложки Pbnm. Здесь же, в отличие от других систем, сказываются и эпитаксиальные деформации, поскольку периоды решетки очень близки к YBCO. Эти деформации различны вдоль осей a,b, однако, опыт показал, что количество a-доменов слабо отличается от b-доменов, в приведенном примере $M0:M90=0,42:0,58$. По данным [115], подложки $NdGaO_3$ не претерпевают фазовых превращений до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Диагональные для ячейки

YBCO направления в плоскости $(110)\text{NdGaO}_3$ не ортогональны $(90,13^\circ)$, но связаны плоскостью симметрии, поэтому причина различия мощностей двух плоскостей двойникового остается неясной. Возможно, что сказываются небольшие отклонения среза, но количественно эта причина пока не исследована. Интересно, что угол $90,13^\circ$ сохраняется и между плоскостями двойникового в структуре YBCO при охлаждении до комнатной температуры, что приводит к сдвигу центральных пиков триплетов (225) в этой системе, см. рис. 6.3. Сохранение направлений плоскостей двойникового при фазовом

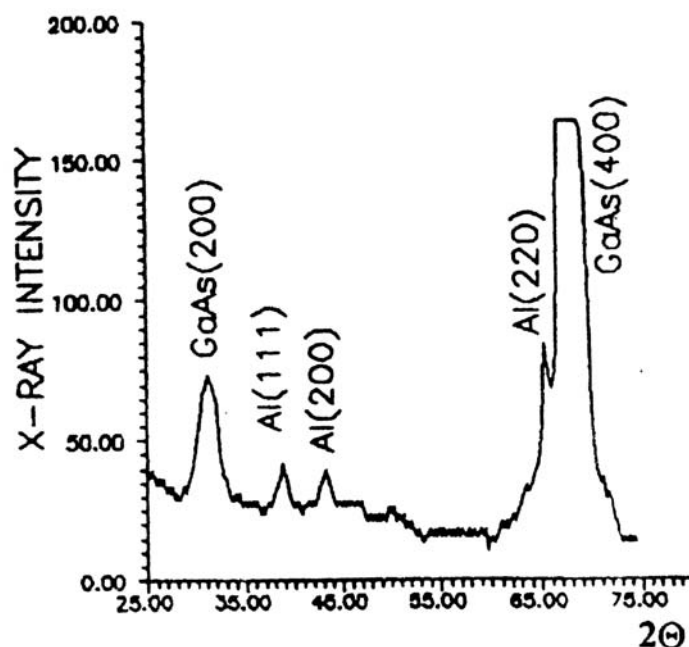


Рис 6.5. Спектр $(\omega-2\theta)$ - сканирования для слоя Al на GaAs(100). Сильный пик подложки GaAs(400) срезан.

переходе в слое YBCO на всех подложках говорит, в частности, о том, что зарождение новой фазы происходит именно на этой плоскости и одновременно образуются 2 домена. Иначе условия упругого равновесия домена новой фазы в

матрице старой привели бы к повороту этой диагональной плоскости. В частности, если бы монокристалл был ограничен плоскостями (100),(010),(001), то сохранялись бы осевые направления a, b . Видимо, это и объясняет особую чувствительность микродвойниковой структуры YBCO к диагональным деформациям.

Интересная особенность микродоменной структуры была выявлена при анализе тонких пленок YBCO/LaAlO₃ [A83]. Расщепление триплета (225) уменьшалось с уменьшением толщины пленки, начиная с 30 нм, см. рис. 6.4. Орторомбическое искажение решетки $(b-a)/b$ уменьшается с 0,015 для пленки 200 нм до 0,012 для пленки 22 нм. Уменьшение идет и далее, и для пленки 13 нм расщепление становится слишком слабым, чтобы его надежно оценить, см. рис. 6.4. Ромбическая по симметрии пленка приближается к тетрагональной. Природой этого может быть влияние квадратной по симметрии плоскости подложки, а возможным результатом - деградация сверхпроводимости в пленках толщиной менее 10 нм. Это исследование выполнено в рамках гранта РФФИ 96-02-16993 " Исследование структуры и транспортных свойств сверхтонких пленок высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-x}".

6.4. Микродомены в слоях Al(110) на GaAs(001)

Эпитаксиальные слои Al выращены на подложке GaAs(001) в процессе газопазовой эпитаксии из МОС (триметиламиналан) [A63] В.М. Данильцевым в ИФМ РАН. В идеальной решетке GaAs верхний атомный слой на (001)-срезе имеет ось симметрии 4-го порядка и период $a/\sqrt{2} \approx 0,40$ нм. Слой Al имеет хорошо согласованную по периодам решетки плоскость (100), $a = 0,404$ нм и несколько рассогласованную по периоду, но совпадающую по плотности атомов

- плоскость (110). Дифракционный эксперимент показал, см. рис. 6.5, что

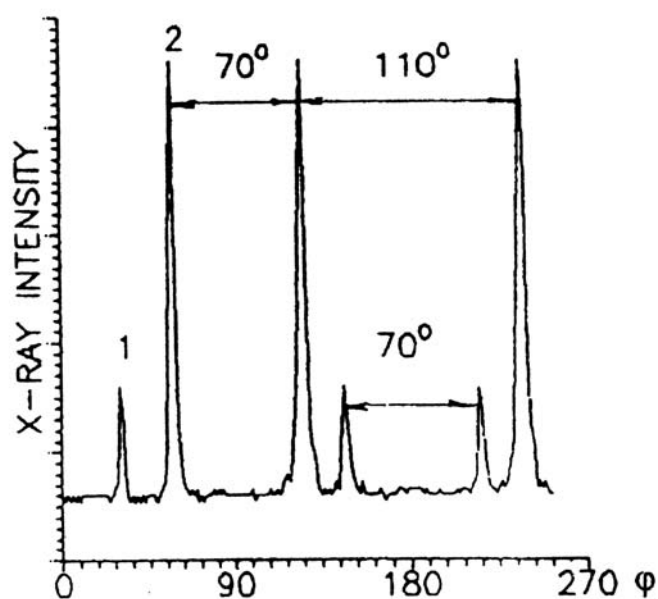


Рис. 6.6. Спектры ϕ -сканирования для зерен $Al(110)$ через пики типа (311), снятые вращением вокруг оси [110]. Помечены две системы пиков по 4 пика в каждой для двух типов, развернутых на 90° вокруг оси ϕ .

ориентировки (111) и (100) присутствуют лишь в небольшом количестве, а основной объем слоя - эпитаксиальный $Al(110)$ с микродоменами. Плоскость (110) слоя имеет ось симметрии 2-го порядка. Как и требует принцип сохранения симметрии, возникают микродомены, но оказалось, что суммарные объемы двух доменов существенно различаются. Спектры ϕ -сканирования, рис. 6.6, снимали для зерен $Al(110)$ через пики типа (311), т.е. вращением вокруг оси [110] с наклоном на угол $\angle(110),(311) = 31,5^\circ$. Спектры состояли из двух систем пиков по 4 пика в каждой, что отражало наличие двух типов зерен $Al(110)$, развернутых на 90° вокруг оси ϕ . Основная система с более сильными рефlekсами отвечала эпитаксиальной ориентации $(110)[001]Al \parallel (100)[011]GaAs$, а вторая -

$(110)[001]Al // (100)[01\bar{1}]GaAs$. Первая обычно обозначается в литературе $Al(110)R$. В качестве причины нарушения симметрии, т.е. неравноправности двух ориентаций зерен, нужно было предположить некоторые асимметричные факторы, влияющие на эпитаксию. По литературным данным, это могло быть либо отклонение среза подложки, либо перестройка поверхности $GaAs(001)$. Последнее более характерно для высоковакуумных процессов.

В нашем распоряжении были подложки с отклонением среза 3° в сторону $[011]$ и в сторону $[0\bar{1}1]$. Контроль этих направлений проведен по форме ямок травления в лаборатории В.А. Перевощикова, НИФТИ. Были проведены ростовые эксперименты №244-246 с одновременной закладкой двух типов подложек в одном ростовом цикле. Результаты приведены в табл. 6.1. Видно, что

Таблица 6.1. Результаты измерений на слоях $Al/GaAs(100)$ с 3° - отклонением среза подложки от (100) .

№ опыта	Тип подложки	$I(311)R/I(311)$	$FWHM_\omega$ (220)Al, град.
#244	$[0\bar{1}1]$	45	0.5
	$[011]$	13	0.7
#245	$[0\bar{1}1]$	6	1.0
	$[011]$	5	0.6
#246	$[0\bar{1}1]$	30	0.7
	$[011]$	17	0.7

Приведены:

Тип подложки - направление отклонения среза.

$I(311)R/I(311)$ - отношение интенсивностей рефлексов (311) двух типов зерен, $Al(110)R$ и $Al(110)$.

$FWHM_\omega$ (220)Al ширина кривой качания рефлекса (220) .

во всех случаях преимущественной по объему является ориентация $[001] Al // [110] GaAs$. Рис. 6.7 иллюстрирует предполагаемую схему процесса эпитаксии. После окончания роста эпитаксиального слоя $GaAs$ атмосфера реактора насыщена As -атомами и поэтому верхний заполненный слой - это атомы As , а Ga - позиции, т.е. верхний слой элементарной ячейки на рис. 6.7, - не заполнены.

Первый слой *Al* садится в эти позиции, поскольку существует устойчивое соединение *AlAs*, и слой еще "не знает", какие атомы поступят для формирования следующего атомного слоя. Выбор между вариантами ориентировок (100) и

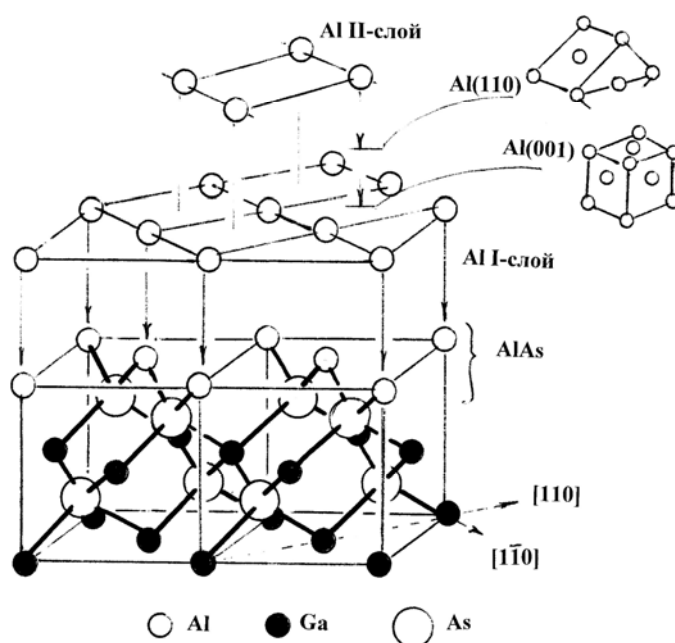


Рис. 6.7. Предполагаемые схемы сопряжения решеток *Al* и *GaAs*.

(110) также происходит при подаче последующих порций *Al*. Если атом *Al* имеет возможность "сесть" в центр квадратной ячейки слоя 1, то далее будет расти *Al*(100). В структуре *AlAs* такое положение будет дефектом внедрения, и видимо, появление ориентации (100) возможно лишь на "грязной" поверхности *GaAs*, где слой *AlAs* не образуется. Если атом *Al* останавливается выше уровня слоя 1, то конфигурация близка к *Al*(110). Этот атом находится в центре "ската крыши", см. рис. 6.7. Возникает несоответствие решеток в плоскости: 1/2 диагонали грани *AlAs* это 0,4 нм, а у *Al* - 0,3 нм, т.е. 4 атома слоя оказываются над 3-мя атомами *AlAs*. Можно предположить, что происходит обычная для A_3B_5 перестройка поверхности. В ряду $[110]AlAs$ каждый второй промежуток раздвигается и атом

As подтягивается к поверхности, связывая четвертый атом Al. Такая перестройка возможна только вдоль [110], при этом направление [100]Al параллельно [110]GaAs, и именно домены этой ориентации оказываются преобладающими по данным эксперимента.

Таким образом, анализ асимметрии микродоменной структуры подтверждает возможность создания бездефектного перехода Al - GaAs в газофазовом реакторе.

6.5. Слои фуллерита на сапфире и слюде

За годы, прошедшие после получения молекул C_{60} , проведены

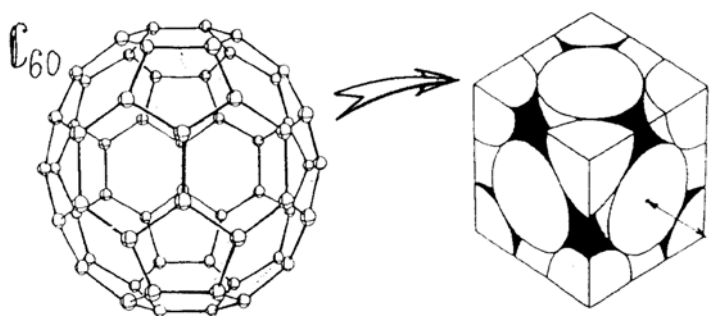


Рис. 6.8. Вид молекулы фуллерена C_{60} и плотнейшая кубическая упаковка таких молекул в структуре фуллерита.

многочисленные исследования свойств этого вещества, см., например, обзоры [116,117]. Установлено, что кристалл, получивший название фуллерита, при комнатной температуре представляет собой 3-слойную плотнейшую упаковку молекул C_{60} с периодом решетки $a = 1,41$ нм, рис. 6.8. Формфактор молекулы, определенный из рассеяния рентгеновских лучей, близок к идеальной сфере (см. [118]), т.е. положение молекул, представляющих собой усеченный икосаэдр, не фиксировано относительно осей кристалла. В нашей работе [A80] представлены результаты исследования структурных свойств пленок C_{60} на подложках из слюды и сапфира.

Пленки C_{60} получали термическим испарением в реакторе с горячими стенками, Л.А. Суслов, ИФМ РАН. В качестве реактора использовали кварцевую

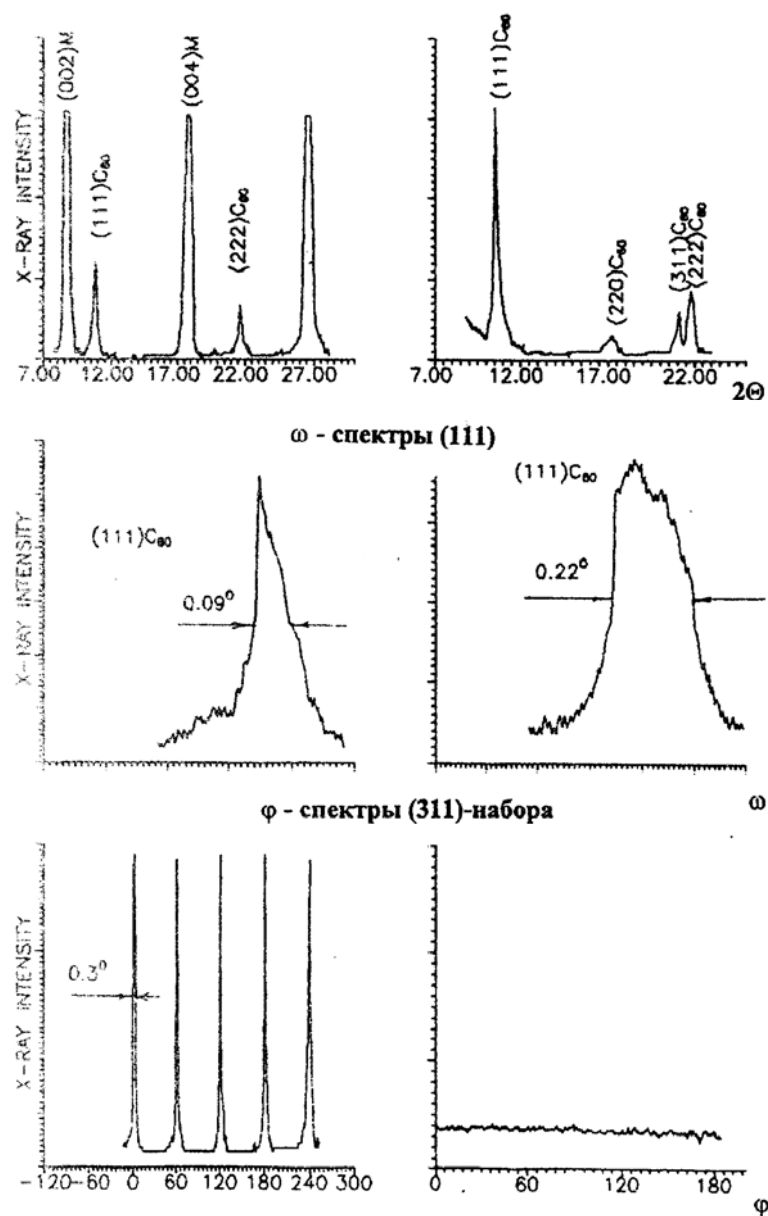


Рис. 6.9. Спектры (ω -2 θ)-, ω - и ϕ -сканирования слоев фуллерита на слюде (левая вертикальная колонка) и сапфире (правая колонка).

пробирку длиной около $l \approx 120$ мм и диаметром $d \approx 20$ мм, нижняя часть (зона испарения) которой выполнена в виде соска ($l \approx 15$ мм, $d \approx 3$ мм). Нагрев реактора осуществляли двухзонной печью с температурами в нижней и верхней

зонах 300 и 430 °С соответственно. Сверху реактор закрывался печкой, под которой располагалась подложка. Исходным материалом служил порошок C_{60} (98%), синтезированный в ИХМОС РАН (г. Н. Новгород).

На рис. 6.9 приведены экспериментальные спектры (ω -2 θ), ω и φ - сканирования слоев. (ω -2 θ)- спектры свидетельствуют о присутствии кристаллической фазы фуллерита C_{60} с периодом решетки $a=14,1$ нм. Для пленки на слюде регистрируются лишь отражения от плоскостей типа (111), на сапфире

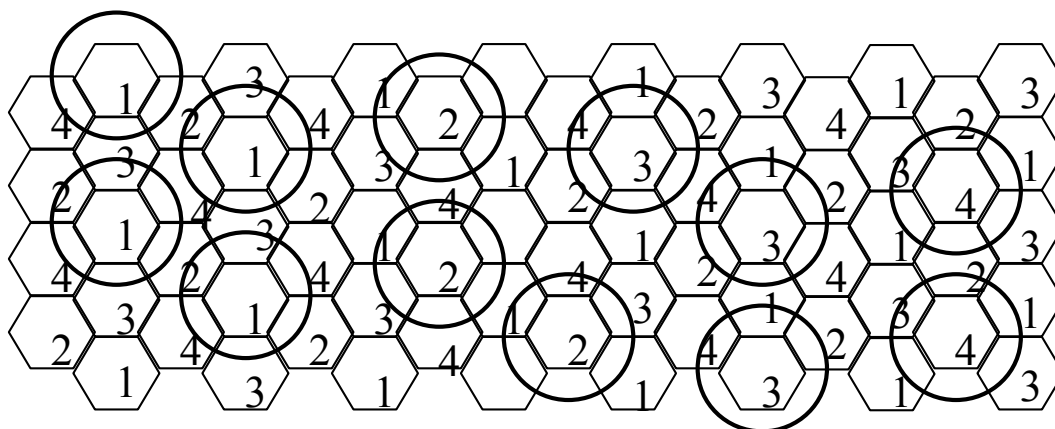


Рис. 6.10. Четыре домена в первом слое фуллерита на слюде. Гексагональная сетка - поверхность слюды, кругами показаны молекулы C_{60} .

- весь набор дифракционных пиков. По интенсивности превалирует пик (111), что говорит о текстурированном состоянии C_{60} с плотной упаковкой сфер на поверхности подложки. Разориентация плоскостей (111) в кристаллитах C_{60} оценивалась по ширине кривых качания (ω -спектры, рис. 6.9) на половине высоты (FWHM) пика (111) C_{60} . Величины FWHM - достаточно малы: 0,09° и 0,22°. Обычно это говорит о достаточно хорошей эпитаксии, однако, φ - спектры существенно различались, см. φ -спектры на рис. 6.9. На сапфире отсутствовали дискретные максимумы асимметричных рефлексов (311) C_{60} . Это дало основания считать, что основное структурное состояние пленки здесь - осевая текстура (111), несмотря на очень малый угол рассеяния оси. Для пленки на слюде

наблюдается набор пиков типа (311) примерно равной высоты с интервалом 60° по φ . Поскольку для структуры с ГЦК решеткой пики (311) при повороте вокруг оси (111) должны повторяться через 120° , то можно заключить, что рост пленки C_{60} на слюде происходит эпитаксиально с образованием микродоменной структуры. Микродомены различаются между собой поворотом на 60° (180°).

Полученный результат можно объяснить следующим образом. На слюде (001) слюды-мусковита имеется близкая к гексагональной сетка с расстоянием между ямами потенциального рельефа $a=0,52$ нм [117]. Однако в условиях массового зарождения кристаллитов должны появиться дефекты, обусловленные двумя причинами.

Во-первых, при независимом зарождении кристаллитов с плотнейшей кубической 3-х слойной упаковкой (abc abc ...) рост слоев b и c поверх первого слоя равновероятен. Результирующие кристаллиты развернуты на 60° (180°), что в сумме обеспечивает сохранение поворотной оси 6-го порядка, присутствовавшей в идеализированной верхней сетке подложки и первом слое молекул C_{60} , слой a. В отличие от обычной для эпитаксии ситуации, микродомены возникают не с I, а со II слоя.

Во-вторых, первый слой заполняет лишь $1/4$ потенциальных ям на (001) слюды, разные кристаллиты осуществляют выбор независимо и на их границах появляются дефекты упаковки. Удвоение обоих периодов сетки (111) фуллерита в сравнении с сеткой (0001) слюды ведет к появлению 4-х вариантов расположения зародышей фуллерита. На рис. 6.10 пронумерованы 4 системы позиций и нарисованы 4 домена структуры в первом слое C_{60} .

Указанные причины объясняют трудность получения монокристаллического слоя C_{60} на слюде. При этом разориентация плоскостей (111) C_{60} , параллельных

поверхности, может соответствовать совершенному кристаллу.

Сапфир в отношении эпитаксии менее благоприятен по сравнению со слюдой, хотя периоды 0,513 и 0,476 нм по $[\bar{1}011]$ и $[0100]$ кристаллической сетки на γ -срезе $(10\bar{1}2)$ близки к половине периода $a/\sqrt{2}$ квадратной кристаллической сетки на грани $(100)C_{60}$. По-видимому, требование плотной упаковки в данном случае оказывается более сильным, чем ориентирующее действие подложки, что неудивительно, учитывая слабую связь молекул C_{60} с подложкой. Все это приводит к тому, что слой C_{60} на γ -срезе сапфира растет в виде текстуры (111) , хотя угол рассеяния $0,22^\circ$ очень мал для состояния кристалла в виде текстуры.

6.6. Слои кубического оксида циркония на сапфире

Интересен случай эпитаксии слоя на подложку, симметрия которой ниже симметрии слоя в плоскости сопряжения, но является ее подгруппой. Все домены в этом случае становятся симметрично эквивалентными, поэтому структура слоя не относится к мультидоменной. По этой причине материал данного раздела не точно отвечает названию главы, но хорошо соответствует симметричному подходу, используемому в настоящей главе для анализа микроструктуры.

Симметрия одного микродомена понизиться не может, поскольку это устойчивая кристаллическая фаза, но микроструктура в целом может стать анизотропной, поскольку у нее имеется набор собственных параметров, не связанных с симметрией кристаллической решетки слоя. В частности, это параметры мозаичной структуры: разориентация блоков, микродеформации, размер блоков мозаики. Именно такой случай понижения симметрии микроструктуры мы наблюдали на слоях кубического оксида циркония,

стабилизированного иттрием $Zr(Y)O_2$ (YSZ) на подложках г-среза сапфира $\alpha-Al_2O_3$, [A91]. Рассогласование периодов по двум взаимно ортогональным направлениям составляет в такой гетеропаре 0,8% и 7%.

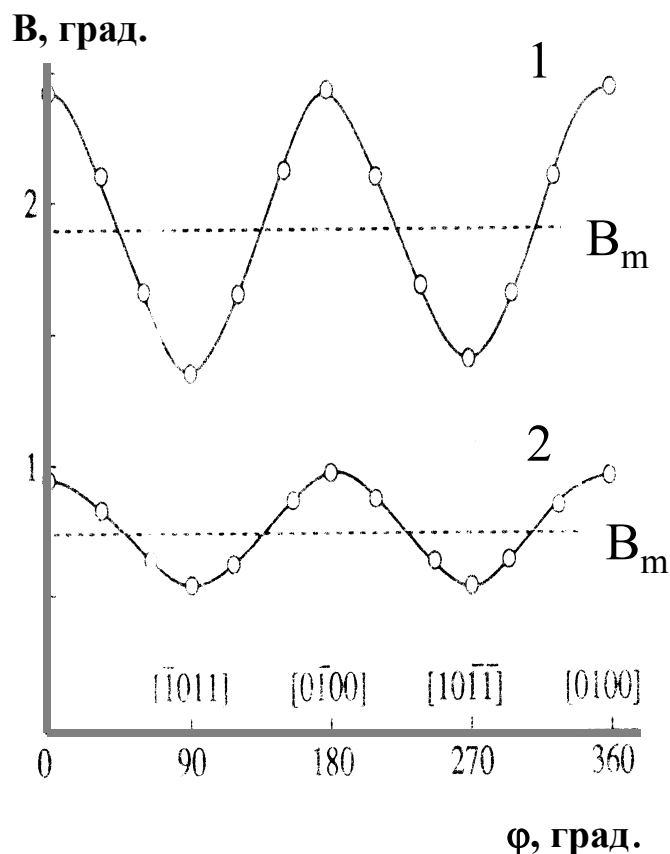


Рис. 6.11. Зависимость ширины кривых качания (002)YSZ от направления в плоскости слоя.

1 – лазерное распыление, толщина слоя 20 нм;

2 – электронно-лучевое распыление, толщина слоя 50 нм.

B_m - среднее значение. На шкале ϕ указаны соответствующие кристаллографические направления в подложке.

Эпитаксиальные слои YSZ выращивали параллельно двумя методами. Первый - распыление керамической мишени состава $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ с $x = 0,1$ излучением эксимерного лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс), С.А. Павлов и А.Е. Парафин в ИФМ РАН. Плотность энергии в импульсе 10 Дж/см^2 , частота повторения импульсов

50 Гц. Осаждение YSZ проводили на подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (ALO), нагретые до температуры от 700 до 900 °С в атмосфере кислорода при $p \approx 15$ Па. Скорость роста – около 0,04 нм на импульс. Второй метод - электронно-лучевое испарение мишени из монокристаллического YSZ на установке фирмы "Balzers", Б.А. Володин, ИФМ РАН. Осаждение YSZ проводилось при давлении $(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$ Па, со скоростью 6 нм/мин. Температура подложки от 700 до 750 °С. Выбор среза подложки по плоскости ромбоэдра (10 $\bar{1}$ 2) обусловлен тем, что прямоугольная плоская сетка с периодами 0,476 нм по [0100] и 0,513 нм по [$\bar{1}$ 011] решетки ALO допускает эпитаксиальное наращивание YSZ ($a = 0,516$ нм) плоскостью (001).

В дифракционном спектре обоих типов образцов при ω -2 θ -сканировании присутствовали лишь максимумы типа (00l)YSZ и пики подложки, что говорит об отсутствии поликристаллической составляющей в слое. Направления кристаллографических осей определялись по симметричным (002), (20 $\bar{2}$ 4) и асимметричным отражениям типов (024), (33 $\bar{6}$ 0) слоя и подложки соответственно. Максимумы на φ -кривой, при совмещении с осью φ оси [001]YSZ, были дискретными и подчинялись симметрии кристалла YSZ, что свидетельствует о монокристалличности слоя. Эпитаксиальные соотношения с подложкой: (001)YSZ// (10 $\bar{1}$ 2)ALO, [100]YSZ//[0100]ALO.

В качестве интегральной оценки структурного совершенства слоя использовалась ширина кривой качания симметричного отражения (002)YSZ на половине высоты, (FWHM). Известно, что на величину FWHM влияют разнообразные факторы [119], однако, полный анализ по [119] показал, что основной вклад в FWHM вносит в нашем случае разориентация блоков мозаики.

Отметим, что такой результат характерен для гетероэпитаксиальных слоев при большом несоответствии с подложкой по периоду решетки. Он обычно

связывается с островковым механизмом роста. Особенностью слоев оказалось то, что величина FWHM систематически изменялась при вращении образца в собственной плоскости (угол ϕ). На рис. 6.11 показан характерный вид такой зависимости для пленок, полученных как лазерным, так и электронно-лучевым распылением. Средняя величина ширины кривой качания заметно ниже в случае электронно-лучевого распыления, но и процесс роста здесь более длительный.

В полярных координатах распределение FWHM от ϕ представляет собой эллипс, причем большая ось эллипса во всех образцах была направлена по оси $[0100]$ подложки, а малая - по $[\bar{1}011]$. Это дает основания утверждать, что анизотропия мозаичности слоя связана в данном случае с существенным различием в несоответствии периодов решеток слоя и подложки в плоскости сопряжения по двум взаимно ортогональным направлениям: 8,4% по $[0100]$ и 0,6% по $[\bar{1}011]$.

Для сравнения укажем, что известна аналогичная по виду анизотропия мозаичности слоев $(In,Ga)As$ на подложке $GaAs(001)$ $[120]$ с главными осями по $[110]$ и $[\bar{1}10]$, где причиной являлось различие в интенсивности образования дислокаций несоответствия в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}10]$, на плоскости $(001)GaAs$. Разориентация решетки кристаллита относительно подложки связана здесь с нескомпенсированной алгебраической суммой проекций векторов Бюргерса дислокаций на нормаль к поверхности слоя. При увеличении плотности дислокаций растет и сама эта сумма и ее разброс в разных кристаллитах как дисперсия случайной величины. С точки зрения принципа Кюри, асимметрия в реальной структуре слоя $(In,Ga)As$ связана с отсутствием оси симметрии 4-го порядка в слое, в то время как в нашем случае понижение симметрии микроструктуры произошло за счет асимметричности внешнего

воздействия – эпитаксиальных упругих напряжений в плоскости гетерограницы.

Существенная анизотропия мозаичности подобных слоев требует, в частности, уточнения способа оценки структурного совершенства слоев по ширине кривой качания. Оказалось необходимым измерять обе величины, $FWHM_{min}$ и $FWHM_{max}$, поскольку они могут отличаться более чем в 2 раза. Характеризовать качество слоя можно либо самими этими величинами, либо их средним значением ($FWHM_{min} + FWHM_{max}$) и вариацией ($FWHM_{min} - FWHM_{max}$).

6.7. Использование принципа сохранения симметрии в задаче анализа

мультидоменных слоев

Во всех рассматриваемых случаях наблюдались некоторые отклонения от идеальной априорной симметрии микрокристаллической структуры. Было показано, что эти отклонения несут важную дополнительную информацию о процессах роста и переходах в твердой фазе.

В случае слоев YBCO на различных подложках различие в объеме 4-х типов доменов, удалось связать с симметрией тензора теплового расширения среза подложки. В случае слоев $Al(110)$ на $GaAs(001)$ удалось показать, что асимметрия объемов 2-х типов доменов связана с пониженной симметрией реальной поверхности $GaAs$. Анализ эпитаксии фуллерита на слюде показал природу затруднений, которые приходится преодолевать для получения бездефектного фуллерита на слюде. В случае, когда все домены симметрично-эквивалентны, структура слоя не относится к мультидоменной, но мозаичная структура может стать анизотропной, как это наблюдалось нами на слоях фианита на г-срезе сапфира.

Таким образом, выполненные исследования показывают конструктивный характер подхода, при котором отклонения от априорной симметрии микроструктуры рассматриваются как источник новой информации.

Глава 7.

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В КОМПЛЕКСЕ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

7.1. Постановка задачи

Рентгеновская дифрактометрия как один из методов исследования вещества имеет свою область применения и свои взаимоотношения с другими методами. В настоящей главе эти методологические вопросы рассматриваются как с общих позиций, так и на примере конкретных исследований, конкретных реализаций различных подходов.

Основываясь на собственной практике, выделим 3 типа комплексных исследований, представляющих методический интерес.

1. Первый тип это простейшее взаимодополнение информации, поставляемой независимо несколькими методами. Например, атомно-силовая микроскопия поставляет распределение неровностей на поверхности слоя, послойный элементный анализ методом Оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектроскопии – распределение состава по глубине. Рентгеновская дифрактометрия добавляет сюда кристаллографическую ориентацию подложки и слоев, их кристаллическое состояние и совершенство, точно измеряет периоды модуляции. Как пример такого подхода в разделе 7.2 приводятся результаты исследования перехода через критическую толщину (относительно зарождения дислокаций) квантовых ям *InGaAs* на *GaAs*(001). В разделе 7.3 описано, как из данных РД определялось соотношение объемов различных текстурных компонент в слоях алюминия, а из АСМ-изображений – вид отдельных зерен

текстуры. Отметим, что большое внимание к АСМ- методу связано в нашем изложении с периодом освоения этого нового метода, выяснением его возможностей. Согласованные результаты были получены при исследовании островков *GeSi/Si* методами рамановского рассеяния и РД [A41,A53], что подтверждало правомерность использованных приближений.

К этому же типу относятся задачи «калибровки» одних приборов по другим, «эталонным». Способы нормировки масштаба АСМ изображения, или Оже-профиля изложены в разделе 7.4. Следует также отметить другие важные задачи этого типа: определение скорости роста слоев в разнообразных реакторах по данным РД, т.е. калибровка расходомеров в реакторе газофазной эпитаксии, плотности энергии импульса на мишени при лазерном распылении, системы мониторинга потоков в установке молекулярно-пучковой эпитаксии. Такая задача обсуждалась ранее в разделе 5.3.

2. Второй тип - анализ в условиях противоречия в данных нескольких методов. Результаты различных методов могут не дополнять, а противоречить друг другу.

Примитивный случай, когда один из методов содержит погрешности, сводится к ранее рассмотренной нормировке. Может, однако, оказаться, что оба метода “правы”, эксперимент проведен корректно, и противоречие заложено в используемых моделях объекта. Противоречие в этом случае носит конструктивный характер, оно содержит некоторую дополнительную информацию об объекте. Такой случай мы рассмотрим в разделе 7.5, при сравнении данных РД и ФЛ в применении к квантовым ямам InGaAs.

В этой ситуации можно видеть и более фундаментальную причину: модель объекта может “не сложиться” из отдельных кусков, поставляемых различными

методами. Специалисты, исследующие объект каждый своим методом, становятся тогда похожими на трех слепцов из древней притчи, ощупавших слона с разных сторон. Они не могут прийти к общему заключению, что же это такое. Должна быть создана модель более высокого уровня. Противоречия в результатах различных методов анализа служат “движущей силой” на этом этапе при комплексном исследовании второго типа.

3. К третьему типу мы отнесли исследования, где сама процедура обработки данных организована более сложно, чем обычно. Здесь в процедуру обработки одновременно включаются данные нескольких методов и, возможно, параметры ростового процесса.

С точки зрения технолога, дополнительные исследования не нужны, когда процесс изготовления некоторой структуры и прибора в целом отработан и его параметры не меняются. Однако пространство параметров ростового процесса многомерно, поэтому на этапе отработки процесса оптимизация простейшим способом перебора всех параметров чаще всего нереальна, т.к. нельзя независимо, по отдельности, уточнить параметры - они связаны. Необходимо построение некоторой общей модели процесса с ограниченным числом неизвестных параметров. Пока этого нет, синтез структуры с заданными свойствами основывается на интуитивных представлениях экспериментатора, и в этом смысле, остается “искусством”.

Каждый из измерительных приборов также описываются некоторыми своими моделями “передаточной функции” с набором не точно известных параметров. Задача эксперимента, в широком смысле, – уточнение параметров не только объекта, но и моделей всех этих приборов. Можно сказать, что параллельно с реальными приборами в лаборатории должны быть созданы

“виртуальные” реакторы и приборы – математические модели реальных, и не только по отдельности, что стало обычной практикой, а и в целом, “виртуальная лаборатория”. Наш опыт исследования сегрегации атомов индия при росте квантовых ям *InGaAs* в газофазном реакторе, описанный в разделе 7.6, подтверждает возможность реализации такого подхода, хотя и является лишь простейшим примером этого типа.

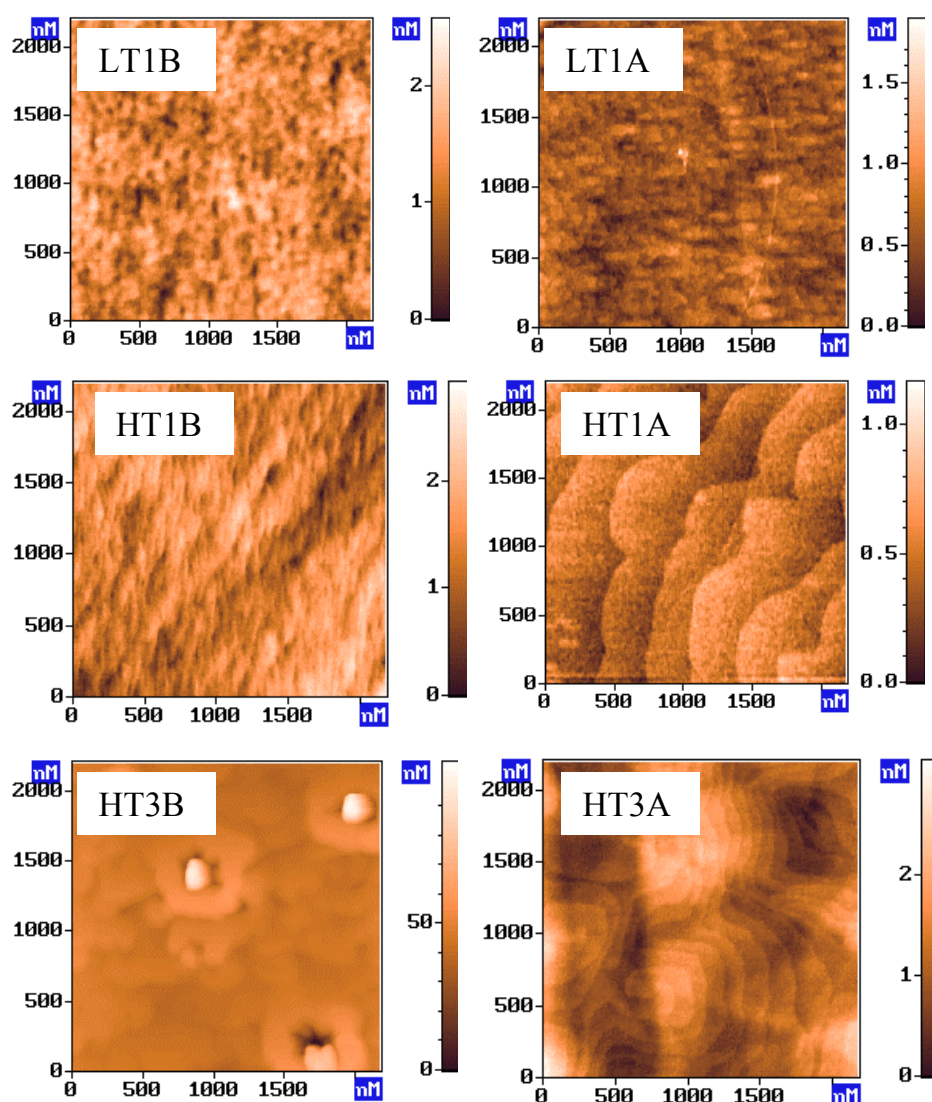


Рис. 7.1. Атомно-силовая микроскопия поверхности структур со шкалой высоты. Обозначения структур соответствуют табл. 7.1.

7.2. Исследование структур со сдвоенными слоями InGaAs вблизи перехода через критическую толщину

7.2.1. Цель исследования

В настоящем разделе описана работа, где исследовали структуры с двойными тонкими слоями (квантовыми ямами) *InGaAs*, выращенные методом газофазной эпитаксии на подложках *GaAs(100)* [A51]. При создании структур на основе твердого раствора $In_xGa_{1-x}As$ часто стоит задача достижения максимальной концентрации *In* и максимальной толщины слоя, но превышение некоторой концентрации при постоянной толщине, либо толщины при постоянной концентрации приводит к интенсивному дефектообразованию. В связи с этим, область составов вблизи перехода через критическую толщину слоя представляет практический интерес. Несмотря на обилие исследований критической толщины слоев *InGaAs* на подложках *GaAs(100)*, и теоретические оценки, и экспериментальные величины у разных авторов могут отличаться на порядок, см., например, обзор [121]. При этом, такой фактор как отклонение среза подложки от атомной плоскости только начинает обсуждаться. В частности, авторами [122] показано, что в случае слоев *InAs* критическая толщина на 3°-срезе выше, чем на неотклоненном.

Структурные и оптические свойства слоев *InGaAs* контролировали методами рентгеновской дифрактометрии и фотолюминесценции, а с помощью АСМ анализировали дефекты поверхности покрывающего слоя *GaAs*, связанные с толщиной отдельного внутреннего слоя *InGaAs*, с температурой роста и с отклонением среза подложки от (100).

7.2.2. Описание эксперимента

Эпитаксиальные слои выращивали методом металлоорганической газофазной эпитаксии из соединений $In(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$, и AsH_3 в вертикальном реакторе в потоке водорода при атмосферном давлении, О.А. Хрыкин, В.М. Данильцев, ИФМ РАН. Температура роста была $T_g=500^\circ\text{C}$ (LT - структуры) или 600°C (HT). Нагрев подложкодержателя - индукционный. Подложками служили пластины $GaAs(100)$ с отклонением $0,2^\circ$ либо 2° . Структуры состояли из последовательности слоев $GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs$ ($x \approx 0,35$). Промежуточный и покрывающий слои $GaAs$ имели толщину около 14 нм, а толщина двух одинаковых слоев $In_xGa_{1-x}As$ варьировалась. В ряде опытов, с целью повышения корректности сравнения, одновременно выращивали две

Таблица 7.1. Данные о структурах и результаты измерений

Структура	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\delta(100)$, град.	$h(\text{InGaAs})$, нм	R, нм	XRD - контраст	Пик PL, эВ
LT1A	500	0,2	9	0,15	+	1,118
LT1B	500	2	9	0,25	+	1,118
LT2A	500	0,2	12	0,6	+	-
LT3A	500	0,2	15	1,9	-	-
HT1A	600	0,2	4,5	0,11	+	1,196
HT1B	600	2	4,5	0,28	+	1,234
HT2A	600	0,2	6	0,19	+	1,17
HT2B	600	2	6	3,3	-	1,17
HT3A	600	0,2	8,5	0,39	+	1,16
HT3B	600	2	8,5	4,1	-	1,14

Примечания: T_g - температура роста; $\delta(100)$ - отклонение среза подложки; $h(\text{InGaAs})$ - толщина одного слоя $\text{In}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}$; R - шероховатость поверхности по данным АСМ; XRD-контраст - наличие интерференции между двумя слоями InGaAs в спектре рентгеновской дифракции; Пик PL - положение пика фотолуминесценции.

структуры: на подложке с отклонением $0,2^\circ$ - тип «А», и на подложке с 2° -срезом

- тип «В». Сводные данные о структурах приведены в Таблице 7.1.

Морфологию поверхности анализировали с помощью атомно-силового микроскопа *Solver-P4* (NT-MDT, Россия) на воздухе, Н.В. Востоков, ИФМ РАН. Рентгеновские дифракционные спектры регистрировали на дифрактометре ДРОН-4 в двухкристальной схеме с монохроматором *Ge(400)* на излучении

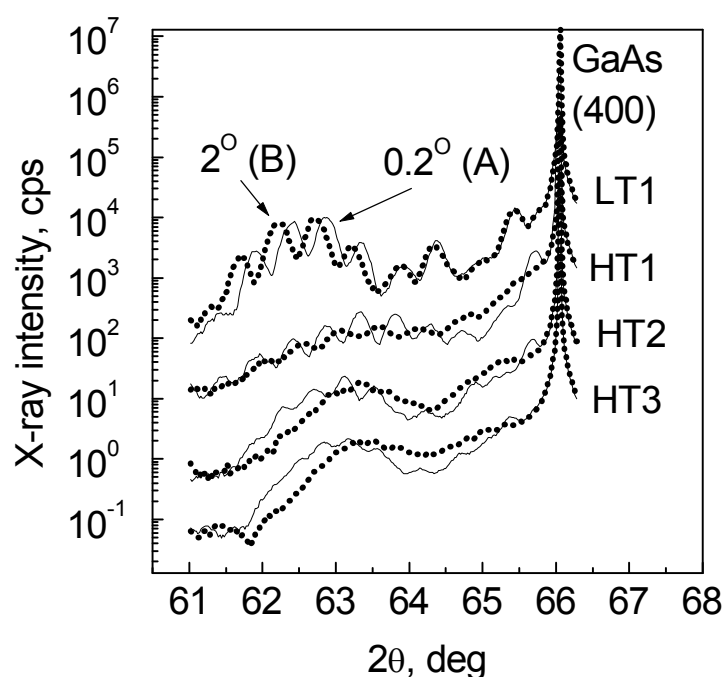


Рис. 7.2. Рентгеновские дифракционные кривые качания в окрестности пика *GaAs(400)*. Точками обозначены кривые для 2°-отклонения среза подложки от плоскости (001), сплошной линией - для 0,2°.

CuKα₁. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при 77К с *Ar* лазером ($\lambda = 514$ нм) в качестве источника света, Д.М. Гапонова ИФМ РАН.

7.2.3. Результаты анализа

На рис. 7.1 приведены АСМ-изображения поверхности шести структур со шкалой высоты. Видно, что перепад высот поверхности выше на сильно

отклоненном срезе по сравнению со слабо отклоненном и существенно (более, чем на порядок) возрастает при толщине слоя более 5 нм при температуре роста 600°C на 2°-срезе.

Величина шероховатости поверхности приведена в табл. 7.1. Мы используем определение шероховатости

$$R = \sum |h_i - h_{mid}| / N,$$

где N - полное число точек на АСМ-изображении, h_i - высота в i -й точке, h_{mid} - среднее по всем h_i . По своему строению сильно различаются поверхности на слабо и сильно отклоненном срезе, но лишь при температуре роста 600°C. На слабо отклоненной подложке видны широкие ростовые террасы, разделенные ступенями с высотой ступени около 0,3 нм. На сильно отклоненной - мелкий неоднородный рельеф и плюс высокие выросты в случае слоев *InGaAs* с толщиной более 5 нм. Не показанные на рисунке поверхности структур НТ2 «А» и «В» аналогичны соответственно НТ2А - НТ1А, НТ2В - НТ3В.

Характерные рентгеновские дифракционные кривые качания в окрестности пика *GaAs*(400) приведены на рис. 7.2. Тонкому слою *InGaAs* с периодом решетки больше, чем у *GaAs* соответствует слабый и широкий пик в сторону меньших брегговских углов от пика подложки. Наличие двух слоев, разделенных слоем *GaAs*, приводит к интерференционным осцилляциям, которые модулируют широкий пик одиночного слоя, если решетки слоев когерентны, см. спектры LT1, НТ1, НТ2А. Потеря когерентности приводит к пропаданию интерференционных осцилляций, что наблюдается для структур НТ2В, НТ3В, LT3А и частично для НТ3А, LT2А. Сравнение спектров нерелаксированных структур с вычисленными по динамической теории дало оценки концентрации индия и толщины слоев.

В спектрах фотолуминесценции наблюдается смещение пика в

длинноволновую область, см. табл. 7.1, в последовательности структур НТ1-3, ЛТ1, что связано с увеличением толщины квантовых ям. Для структур ЛТ2, ЛТ3

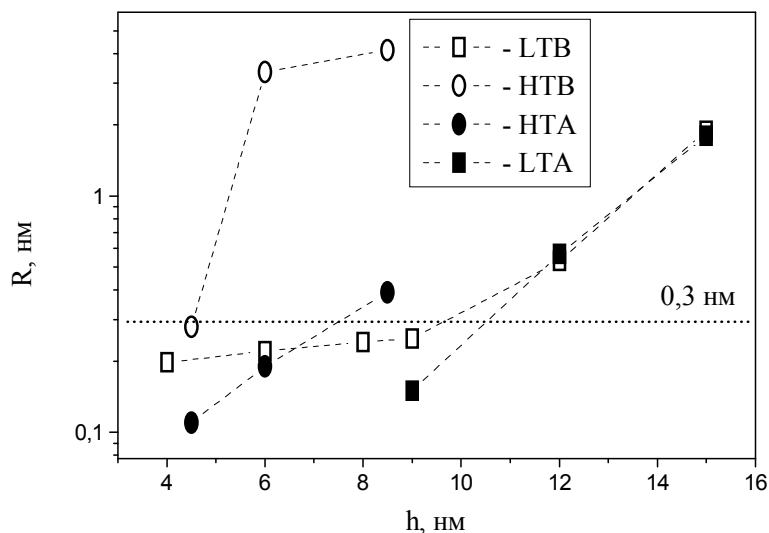


Рис. 7.3. Шероховатость поверхности структур (R) по данным атомно-силовой микроскопии в зависимости от толщины одиночного слоя $In_{0,35}Ga_{0,65}As$ (h). Нанесена линия $R=0,3$ нм, условно принятая за границу перехода через критическую толщину слоя.

пик люминесценции отсутствует.

7.2.4. Обсуждение результатов

Рис. 7.1 наглядно демонстрирует возможность наблюдения с помощью АСМ ступеней роста на поверхности $GaAs$ на воздухе, *ex-situ*, несмотря на окисление поверхности. Ступени связаны с вицинальным строением поверхности подложки [37], срезанной с некоторым отклонением (δ) от кристаллографической плоскости (100). Один монослой $GaAs$ на (100) имеет высоту $h \approx 0,28$ нм (половина периода решетки), поэтому ширина террасы (100) при монослойной ступени оценивается как $L_S = h/\sin\delta$ и составляет 80 нм для $0,2^\circ$ -среза и 8 нм для 2° . Наличие таких по длине террас на поверхности выращенных структур НТА

однозначно свидетельствует о послойно-ступенчатом характере роста, при котором атомы встраиваются в край ступени, и ступень в процессе роста движется по поверхности [37]. Послойно-ступенчатый рост для структур HT1A и HT2A сохранился до поверхности, т.е. на толщину более 100 монослоев *InGaAs* и *GaAs* без учета буферного слоя *GaAs*. В случае $\delta = 2^\circ$ ступени в наших условиях не регистрируются, хотя, по-видимому, характер роста и здесь послойно-ступенчатый.

При температуре роста 500°C ступени на поверхности отсутствуют, см. LT1A на рис. 7.1. Высота неровностей рельефа остается низкой, слои *InGaAs*, по данным рентгеновской дифракции, когерентны, поэтому можно предположить различие в характере роста при высокой и низкой температуре. При температуре 600°C длина поверхностной диффузии атомов (L_D) превышает ширину террасы, иначе невозможен был бы послойно-ступенчатый рост, а при 500°C , видимо, $L_D < L_S$, атомы встраиваются на плоскость террасы, не успевая дойти до края. Рост остается послойным, о чем свидетельствует низкая шероховатость поверхности структуры LT1A, но преимущественно атомарно-послойным, при котором добавление нового слоя происходит не столько за счет продвижения ступеней в сумме на всю ширину поверхности подложки, сколько за счет заполнения террасы атомами до 100%. Осциллирующий характер атомарно-послойного роста хорошо регистрируется в вакуумных установках эпитаксии по осцилляциям интенсивности рассеяния электронов и используется для определения параметров ростового процесса, см., например, [123]. В газофазных реакторах возможности диагностики процессов существенно ограничены. Именно поэтому *ex situ* наблюдения очень важны для понимания процессов при газофазной эпитаксии, хотя многие заключения для своего доказательства

нуждаются в более тщательном анализе.

Отклонение среза влияет на шероховатость поверхности структуры - во всех случаях на 2° -срезе шероховатость выше, см. табл. 7.1. Интересен вопрос, влияет ли вицинальность на скорость роста и соотношение коэффициентов встраивания атомов *In* и *Ga*. При послойно-ступенчатом механизме роста угол отклонения среза определяет число ступеней и скорость движения ступени по поверхности. При одинаковой скорости наращивания монослоя скорость движения ступени на $0,2^\circ$ -срезе должна быть в 10 раз больше, чем на 2° , и это может подавлять сегрегацию атомов *In*. По данным эксперимента при 500°C эффект, видимо, незначителен, поскольку пики фотолюминесценции структур LTA и LTB совпадают. Для 600°C эффект замечен только для самых тонких слоев HT1A, B.

Экспериментальные данные показывают, что критическая толщина одного слоя *InGaAs* существенно зависит и от температуры роста и от отклонения среза подложки. Известно, что в случае толстых слоев *InGaAs* превышение критической толщины приводит к сетке линий скольжения - штрихов на поверхности, обусловленных наличием вертикальной компоненты вектора Бюргерса 60° -дислокации несоответствия [121,122,37]. В наших структурах на релаксированной поверхности не наблюдается поперечных штрихов, но факт превышения слоев критической толщины регистрируется по резкому увеличению шероховатости, пропаданию интерференции в спектре рентгеновской дифракции и снижению интенсивности люминесценции. Отсутствие сетки дислокаций может быть связано с высоким содержанием индия, т.е. большим рассогласованием периодов решеток, либо с малой толщиной слоя. Подробные данные для низкотемпературного роста на отклоненных срезах приведены нами в [A54].

В количественном выражении переход наглядно можно представить на графике зависимости АСМ-шероховатости (R) от толщины одного слоя $InGaAs$, (h), см. рис. 7.3, где нанесены данные из табл. 7.1 и из работы [A54]. Точки одной серии условно соединены прямыми линиями, хотя в области перехода зависимость может быть существенно нелинейной. Если в качестве критерия перехода выбрать $R > 0,3$ нм (трехкратное превышение исходной шероховатости), то получим следующие оценки критической толщины слоя $In_{0,35}Ga_{0,65}As$ в двухслойной структуре: 5 нм для 600°C и $\delta=2^\circ$; 8 нм для 600°C и $\delta=0,2^\circ$; 10 нм для 500°C, $\delta=0,2^\circ$ и $\delta=2^\circ$. Эти значения несколько выше, чем приведенные в [124] 5 нм для структуры из двух слоев $In_{0,36}Ga_{0,64}As$ разделенных слоем $GaAs$ 18 нм. Видимо, из-за того, что структура сильно неравновесная, при молекулярно-пучковой эпитаксии релаксационные процессы становятся заметны при меньших толщинах.

Повышение критической толщины с понижением температуры - факт хорошо известный и легко объяснимый, поскольку процессы дефектообразования носят термоактивационный характер и имеют определенную энергию активации. Практическое использование таких структур, тем не менее, ограничено, в связи с ухудшением оптических свойств. В этих условиях использование слабоотклоненных срезов может предоставлять альтернативный путь увеличения толщины напряженного слоя $InGaAs$ высокого качества.

Критическая толщина слоев $InGaAs$ неоднократно исследовалась, см. обзор [121]. Наши результаты демонстрируют, что в этой задаче отклонение среза подложки является существенным фактором. В отличие от [122], наши данные говорят об увеличении критической толщины на слабоотклоненном срезе при температуре роста 600°C. Причиной этого может быть различие механизмов

перехода. Авторы [122] обсуждают дислокационный механизм: энергия образования дислокации на короткой ступени отклоненного среза повышается, что увеличивает энергетический барьер релаксации слоя, т.е. перехода через критическую толщину. Вместе с тем известно, что в сильно напряженных слоях возможны другие механизмы - образование поверхностной неоднородности концентрации (модуляция) и механизм резкого перехода с образованием островков Странского-Крастанова [37]. Оба этих механизма не сопровождаются образованием дислокаций, но приводят к нарушению планарности поверхности, и, как следствие, к изменению спектров дифракции и люминесценции.

В наших экспериментах содержание индия в слое (35%) было недостаточным для самоорганизации островков, но модуляция поверхности и постепенный переход к островковому росту возможны [121]. Сегрегация атомов индия в плоскости роста при движении ступени может способствовать модуляции, поскольку накопление избытка атомов индия на фронте кристаллизации может приводить к «сбросу» что создает автоколебания поверхностной концентрации индия. Кроме того, неоднородность, возникшая в одном n -ом слое будет создавать локальную деформацию решетки и искажать потенциальный рельеф поверхности при росте $(n+1)$ -го слоя. В эксперименте на поверхности структур типа LTA, выращенных при пониженной температуре на слабоотклоненном срезе, видны овальной формы островки. Островки видны уже на структуре LT1A, хотя, судя по картине дифракции, рис. 7.2, два слоя остаются когерентными. Такие же по форме, но более крупные островки видны на структурах LT2A и LT3A, где кроме них появляются крупные выросты. Начальную стадию перехода через критическую толщину можно, по-видимому, идентифицировать как переход от двумерных к трехмерным островкам.

Ступенчатость поверхности при островковом характере роста не должна оказывать сильного влияния на критическую толщину слоя, что и наблюдается в эксперименте, см. ход LTA и LTB на рис.7.3. В отличие от этого, в случае 600°C-структур начальная стадия перехода на слабоотклоненном срезе дает картину пирамид, см. НТ3А на рис.7.1, по типу закрученных пирамид при росте на винтовой дислокации [37]. Возможно, что поэтому, отклонение среза, т.е. ширина исходных террас, здесь оказывает существенное влияние на критическую толщину слоя.

С методической точки зрения, в проведенном исследовании данные РД, АСМ и ФЛ взаимно дополняют друг друга. Видно также, что объединить эти данные удастся в рамках модели ростового процесса. РД дает отклонение среза, АСМ- ширину террасы, высота ступени, рассчитанная из двух этих величин, хорошо совпадает с монослоем GaAs, что позволило, используя общие представления о моделях послойного роста, подтвердить послойно-ступенчатый механизм роста. Факт превышения слоем критической толщины регистрируется по резкому увеличению шероховатости, пропаданию интерференции в спектре рентгеновской дифракции и снижению интенсивности люминесценции.

Оценки критической толщины слоя $In_{0,35}Ga_{0,65}As$ в двухслойной структуре: 5 нм для 600°C и $\delta=2^\circ$; 8 нм для 600°C и $\delta=0,2^\circ$; 10 нм для 500°C, $\delta=0,2^\circ$ и $\delta=2^\circ$. Результаты показывают, что использование слабоотклоненных срезов может предоставлять альтернативный путь увеличения толщины напряженного слоя $InGaAs$.

7.3. Исследование текстур в слоях Al на GaAs

Второй пример [A73,A63] это слои металлического Al на поверхности

GaAs(100), выращенные В.М. Данильцевым в ИФМ РАН. Металл наносили сразу после слоя *GaAs* в том же процессе газофазной эпитаксии, поэтому поверхность подложки была чистой и могла оказывать ориентирующее действие на слой. Возникали различные эпитаксиальные ориентации и текстуры *Al/GaAs* в зависимости от условий роста. Эпитаксиальные слои *Al/GaAs*, возникающие при повышенных температурах подложки, обсуждались подробно в предыдущей главе. Здесь мы рассмотрим, как РД- данные по текстурам дополняются наглядными АСМ- изображениями.

Рентгенодифракционные спектры снимались методами (ω -2 Θ), ω и φ - сканирования. Спектры (ω -2 Θ) - сканирования содержали, кроме пиков подложки, пики *Al(111)*, *Al(200)* и *Al(220)*. Последний - слабо разрешенный с сильным пиком подложки *GaAs(400)*. Ширина пиков *Al(111)* и *Al(200)* в ω - спектрах была в пределах нескольких градусов, что определяет углы рассеяния осей текстур *Al(111)* и *Al(100)*. Положение этих пиков по углу ω оказалось сдвинутым относительно соответствующих значений $\Theta(111)$ и $\Theta(200)$ на 3°, что равно по величине и направлению отклонению среза подложки, т.е. зерна этих текстур «лежат» не на усредненной поверхности подложки, а на террасах, образованных кристаллографическими плоскостями *GaAs(100)* и разделенных ступенями. Такое поведение наблюдалось для слоев, начиная с самых низких температур роста, и это свидетельствует о том, что *Al* осаждается на чистую от загрязнений поверхность *GaAs*.

Спектры φ -сканирования снимали для зерен *Al(110)* через пики типа (311), т.е. вращением вокруг оси [110] с наклоном на угол $\angle(110),(311) = 31,5^\circ$. Спектры состояли из двух систем пиков по 4 пика в каждой, что отражало наличие двух типов зерен *Al(110)*, развернутых на 90° вокруг оси φ . Основная

система с более сильными рефлексами отвечала эпитаксиальной ориентации $(110)[001]Al // (100)[011]GaAs$, а вторая - $(110)[001]Al // (100)[0,1,-1]GaAs$. Первая обычно обозначается $Al(110)R$. Таким образом, мы имели для четырех типов зерен $Al(111)$, $Al(100)$, $Al(110)R$ и $Al(110)$ по одному отражению (111) , (200) , $(311)R$ и (311) .

Размер рентгеновского пучка на образце составлял около 2 мм^2 , поэтому относительные интенсивности отражений могут служить мерой (ненормированной) интегральных объемов зерен различных ориентаций в приближении, что углы рассеяния текстур остаются постоянными. На рис. 7.4

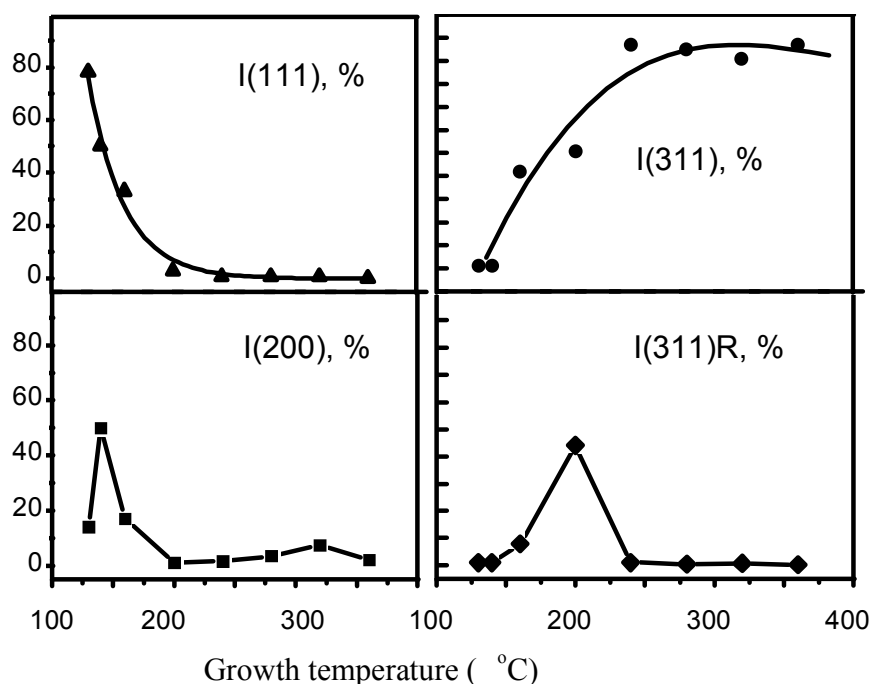


Рис. 7.4. Интенсивность рефлексов разных зерен в пленке Al на $GaAs$ в зависимости от температуры роста.

приведены относительные интенсивности типа $I(hkl)/[I(111) + I(200) + I(311)R + I(311)]$ в зависимости от температуры роста слоя. Видна последовательность температур, при которых каждая из ориентировок достигает своего максимума. Для $T_g < 140^\circ \text{C}$ доминирует текстура $Al(111)$, что согласуется с максимальной

плотностью атомов на плоскости (111), поскольку структура Al – кубическая плотнейшая упаковка. Доля $Al(100)$ - ориентированных зерен достигает своего максимума около $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет максимум $Al(110)$ - ориентировка, и далее превалирует эпитаксиальная ориентировка $Al(110)R$.

С точки зрения периодов кристаллических решеток плоскости $GaAs(100)$ и

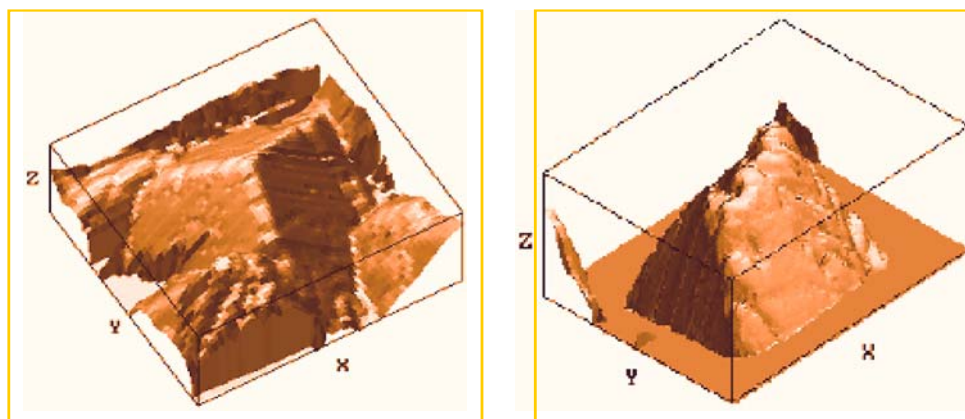


Рис. 7.5. Изображения двух островков Al в атомно-силовом микроскопе. (а) - пирамида $Al(111)$. (б) - $Al(110)$. Размер изображений 1×1 мкм.

повернутая на 45° $Al(100)$ - хорошо согласованы для эпитаксии, однако, плотности атомов существенно отличаются. Отношение поверхностных плотностей атомов As (или Ga) и Al равно $(0,565^2/0,404^2)$. Это отличие ведет к формированию ненасыщенных связей атомов Al в гетеропереходе и препятствует эпитаксии $Al(100)$ на чистой поверхности $GaAs(100)$.

С другой стороны, известно, что эпитаксиальная ориентировка $Al(110)R$ образуется в результате сильных ковалентных связей атомов Al на реконструированной поверхности $GaAs(100)$ или $AlAs(100)$. Тот факт, что в полученных в настоящей работе слоях при $T_g > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ доминируют зерна $Al(110)R$ свидетельствует об отсутствии промежуточных слоев на гетерогранице, кроме,

может быть, *AlAs*, как это обсуждалось в предыдущей главе.

Морфологию поверхности и толщину металла контролировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) *Solver-P4*, Н.В. Востоков, ИФМ РАН. Толщину измеряли с усреднением шероховатости поверхности слоя относительно уровня подложки, измеренного на участке со стравленным слоем. Было проведено более подробное сканирование отдельных зерен с целью анализа формы микрокристаллов. На рис. 7.5 приведены примеры пирамидальных образований в плёнке *Al* с эффективной толщиной 220 нм, $T_g = 360^\circ\text{C}$, где грани наиболее хорошо выражены.

Построение сечения пирамиды позволяет во многих случаях определить наклон грани к поверхности. Это делает анализ значительно более информативным, поскольку углы между гранями сохраняются при любых размерах отдельных граней кристалла. Значения углов для противоположащих граней усредняли с целью компенсации эффектов отклонения поверхности образца от плоскости сканирования и от кристаллографической плоскости. Для пирамиды изображенной на рис. 7.5(а), получили углы $33^\circ \pm 2^\circ$. Для широких скатов крыши рис. 7.5 (б) углы наклона $32^\circ \pm 2^\circ$, наклон узких граней $45^\circ \pm 1^\circ$.

Огранка кристаллов *Al* может быть предсказана для идеальных условий роста, исходя из поверхностных плотностей атомов. Наиболее энергетически выгодна плоскость (111) *Al*, $\rho = 1,4 \cdot 10^{15}$ ат/см², далее (100) *Al*, $\rho = 1,2 \cdot 10^{15}$ ат/см², и затем (110) *Al*, $\rho = 0,9 \cdot 10^{15}$ ат/см². Можно было предполагать, что в случае тригональной пирамиды, где плоскость (111) параллельна поверхности роста, боковые грани будут плоскостями (100). Однако сравнение вычисленных углов $\angle(111), (100) \approx 54,7^\circ$, $\angle(111), (110) \approx 35,3^\circ$ с экспериментальными 33° позволяет однозначно определить грани как (110). Видимо, более низкая пирамида с

гранями (110) имеет преимущество по сравнению с (100) за счет меньшей суммарной площади верхних граней при одинаковом основании. Отношение площадей ($\cos 35^\circ / \cos 55^\circ \approx 1,4$) практически компенсирует неравенство поверхностных плотностей атомов *Al*. Несколько заниженное экспериментальное значение угла наклона в сравнении с вычисленным может быть объяснено эшелонами ступеней, направленных снизу вверх.

Кристаллиты на рис. 7.5 (б) - эпитаксиальные островки (110)*Al* с осью 2-го порядка. Широкие грани - (111), поскольку экспериментальный угол близок к

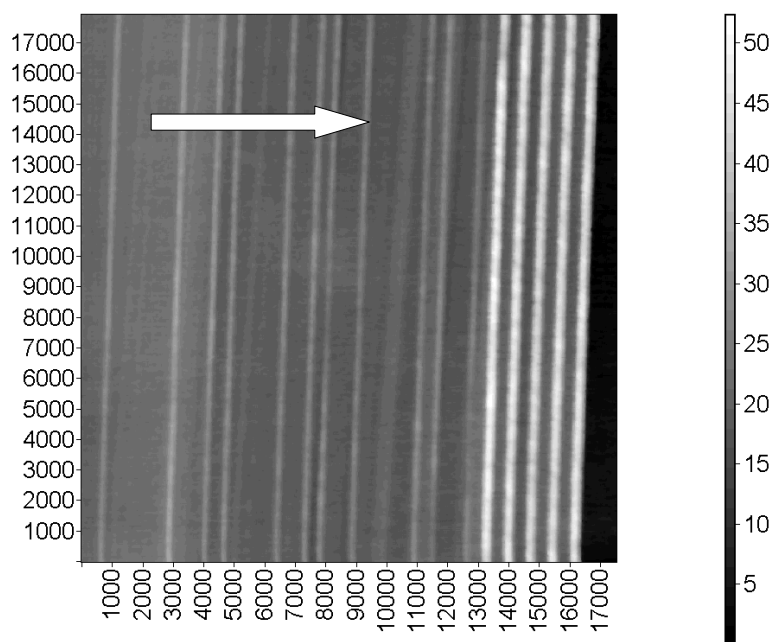


Рис. 7.6. АСМ- изображение поперечного скола структуры со слоями AlAs (светлые линии), разделенными слоями GaAs. Размеры указаны в ангстремах. Стрелка показывает направление роста структуры.

вычисленному $35,3^\circ$, а узкие - (100), угол 45° , что соответствует поверхностным плотностям атомов *Al*. Хорошо виден эшелон ступеней на широкой грани (111), который приводит к уменьшению экспериментального угла наклона грани к основанию по сравнению с вычисленным. Сравнение с вычисленными углами

показывает, что точность измерения углов микрокристаллов с помощью АСМ сопоставима с точностью прикладного гониометра в применении к крупным кристаллам. В отличие от интегральных данных РД, это дало возможность определить огранку и эпитаксиальные отношения для отдельных зерен, хотя РД работает и в случае зеркально гладких слоев.

Электрофизические исследования подтвердили возможность формирования барьера Шоттки высокого качества на границе $Al - GaAs$, либо омического контакта при введении дополнительных δ -слоев Si около поверхности $GaAs$. Наиболее качественные контакты получены на слоях с самой низкой кристалличностью, текстура (111), где минимален размер зерен и наиболее гладкая поверхность [А63].

7.4. Нормировка масштабов микроскопических изображений и оже-профилей по данными рентгеновской дифракции

В данном разделе описаны способы, использованные автором для нормировки масштаба АСМ изображений и Оже-профилей по РД- данным.

АСМ- изображение поперечного скола нормируется с помощью встроенного эталона – сверхрешетки, период которой точно измеряется методом РД. Оже-профиль нормируется с помощью более сложной процедуры, где вид профиля аппроксимирован некоторыми функциями, а вычисленный РД- спектр подгоняется к экспериментальному варьированием 2-х масштабов: по оси толщины и концентрации твердого раствора. Видно, что задачи относятся типу «калибровки» одних приборов по другим, «эталонным».

Может возникнуть вопрос, почему мы не восстанавливали профиль непосредственно по данным РД высокого разрешения. Преимущество оже-

профилирования в данном исследовании мы видим в 3-х аспектах: 1- прямое измерение профиля менее зависимо от моделей переходных слоев; 2- асимметрия фронтов, когда она появляется, также непосредственно регистрируется; 3- угловой размер спектра когерентного рассеяния обычно недостаточен для надежной оценки параметров переходного слоя. Имея высокое разрешение в обратном пространстве, они ограничены в угловых размерах за счет шумовой дорожки. Эта ограниченность не дает возможности надежно анализировать тонкий слой, см. оценки в главе 5.

Если рассматривается переходная граница толстого слоя, то оценка по формуле Шерера применима и к ней. Действительно, в простейшем случае линейного градиентного переходного слоя толщиной t , расположенного по обоим краям толстого слоя толщиной L , рассеивающую плотность можно математически представить как свертку плотностей Π -образных слоев t и L [18]. Фурье-образ такой рассеивающей плотности будет простым произведением Фурье-образов слоев t и L . Если не зарегистрирован спектр, соответствующий по размеру слою t , то параметры переходного слоя надежно определить невозможно.

Поэтому в данной задаче мы используем оже-профилирование высокого разрешения, где измеряется профиль состава слоя. "Высокое разрешение" здесь относится к разрешению по глубине, и составляет около 1 нм [A85].

7.4.1. Нормировка масштаба АСМ-изображения по данным рентгеновской дифрактометрии

Приводятся результаты исследования на АСМ поперечных сколов многослойных структур на основе *GaAs*. В качестве меток между слоями *GaAs*

введены тонкие прослойки *AlAs* (около 10 нм), что позволило наблюдать гетерограницу на АСМ изображении.

Слои *AlAs* хорошо подходят в качестве меток в данной задаче. Во-первых, в результате естественного окисления на воздухе материал слоя *AlAs* «разбухает»

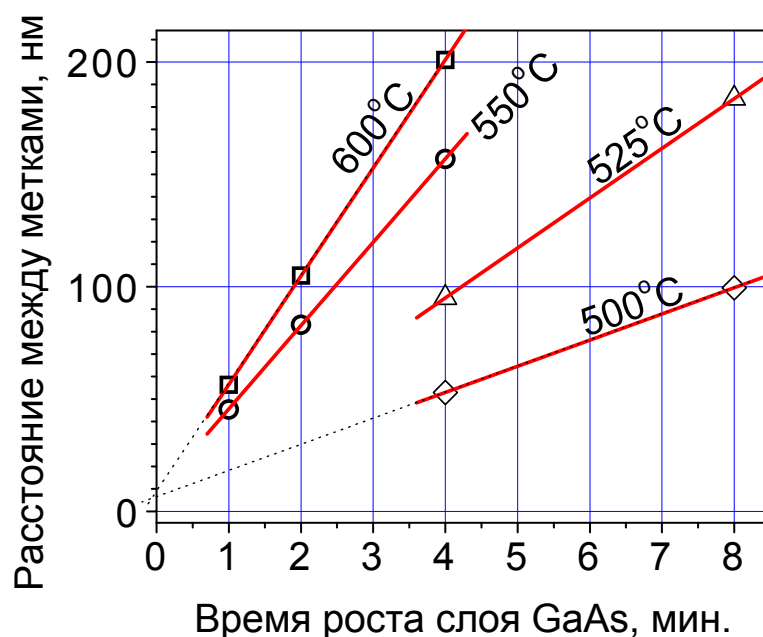


Рис. 7.7. Графики для определения скоростей роста слоев GaAs при различных температурах.

сильнее, чем *GaAs*, и становится хорошо заметным на сколе, см. рис. 7.6. Во-вторых, рассогласование решеток *GaAs* и *AlAs* при температуре роста незначительно, поэтому сохраняется послойный бездефектный рост. Кроме того, сам процесс изготовления скола выполняется очень просто, поскольку у кристаллов A^3B^5 имеется хорошая спайность по плоскостям (110), перпендикулярным поверхности (001). Поверхность скола часто получается атомарно гладкой по всей толщине структуры, включая подложку.

Целью исследования было точное измерение скорости роста слоев *GaAs* в

зависимости от температуры подложки в реакторе металло-органической газовой эпитаксии (МОГФЭ). Это было сделано с помощью одной структуры [A36]. Структура состояла из 16 слоев *GaAs*, выращенных при различной температуре. Рост проводился в горизонтальном реакторе МОГФЭ пониженного давления EPIQUIP VP-50RP В.М. Данильцевым в ИФМ РАН. В качестве источников использованы триметилгаллий, арсин и диметилэтиламин. В качестве газа-носителя служил водород. Температура для первых 3-х слоев была равна 600 °C (время роста 4, 2 и 1 мин, соответственно). Далее выращены 3 слоя при 550 °C (4, 2 и 1 мин), 2 слоя при 525 °C (4 и 8 мин) и 2 слоя при 500 °C (4 и 8 мин). В конце встроен внутренний эталон - пятипериодная структура 5[AlAs/GaAs]. Величина периода D_{XRD} достаточно точно измерялась по РД спектру в окрестности (002)GaAs обычным методом. Моделирование спектров показало, что аperiodическая нижележащая часть структуры слабо влияет на положение сателлитов.

Изготовление сколов и АСМ измерения выполнены Н.В. Востоковым, ИФМ РАН. Из рис. 7.6 видно, что ростовой фронт не искажен – метки *AlAs* представляют собой прямые линии. Величина периода D_{AFM} измерялась на АСМ изображении по расстоянию между вершинами меток в периодической структуре в 5-и различных сечениях перпендикулярно к метке. Коэффициент $M = D_{XRD} / D_{AFM}$ был затем использован как масштабный множитель к АСМ-изображению в направлении роста слоя. При шаге сканирования на изображении 2,5 нм среднеквадратичное отклонение в величине D_{AFM} составило 2 нм.

Толщины отдельных слоев *GaAs*, h_{GaAs} , непосредственно из изображения по расстоянию между соседними метками, D_i , измерить невозможно, поскольку

$$h_{GaAs} = D_i - h_{AlAs},$$

а толщина меток AlAs велика по сравнению с погрешностью измерений и зависит от температуры роста. Время роста меток было одинаковым. Использована следующая процедура: для каждой температуры строили зависимость расстояния между метками, окружающими i -ый слой GaAs, от времени роста этого слоя GaAs, $D_i(t)$, см. рис. 7.7. Зависимость аппроксимировали прямой линией и экстраполировали к $t = 0$, где $D_i(0) = h_{AlAs}$. Угол наклона прямой давал скорость роста GaAs при данной температуре. Для прямых, построенных на рис. 7.7 методом линейной регрессии,

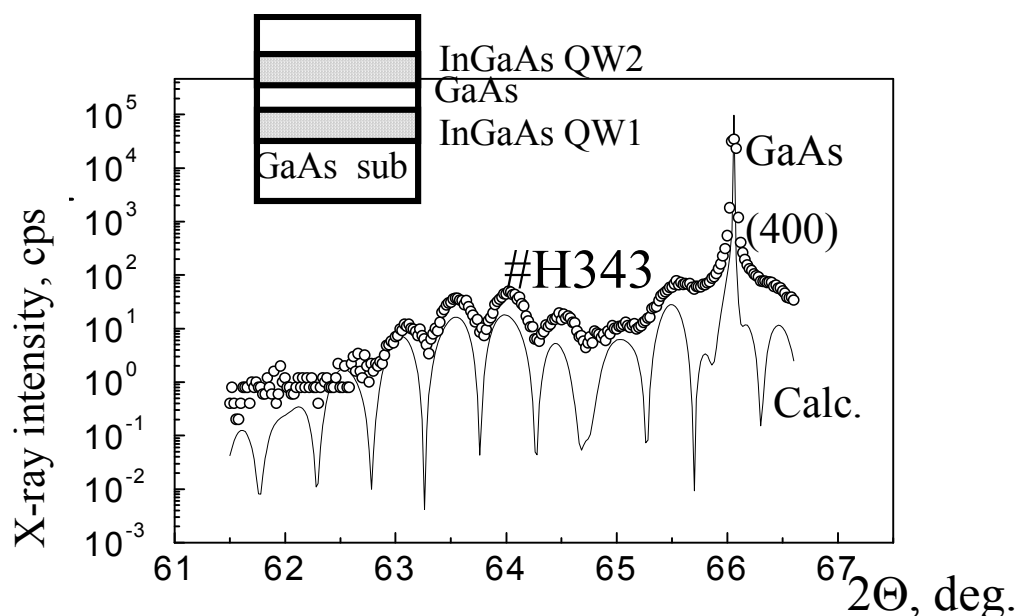


Рис. 7.8. Показана схема строения структур, экспериментальный и вычисленный спектры рентгеновской дифракции для структуры с двумя квантовыми ямами (H343) вблизи отражения GaAs(400).

среднеквадратичная погрешность измеренной скорости роста составила около 1 нм/мин.

Благодаря встроенному эталону, калиброванному по РД, на эту точность не влияет неточность масштаба АСМ изображения, связанная с измерением на

некоторой не точно фиксированной высоте, на которой закреплен скол.

7.4.2. Нормировка масштабов оже-профиля

Примером служат структуры с двумя слоями $In_xGa_{1-x}As$, выращенные методом газовой фазной эпитаксии на подложках GaAs(100)+3° О.И. Хрыкиным и В.М. Данильцевым в ИФМ РАН [A110,A117].

Свойства структуры зависят от кристаллического совершенства слоев и от профиля распределения атомов In по глубине $x(z)$. Задачей был анализ этого профиля с учетом переходных слоев.

Спектры РД снимались на дифрактометре ДРОН-4 в режиме 2-х кристалльного спектрометра с монохроматором $GaAs(400)$, см. пример на рис. 7.8. Такие спектры имеют высокое разрешение в обратном пространстве - хорошо видна интерференция между отдельными ямами. Это свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве структуры, но спектр не дает высокого разрешения в прямом пространстве. Слои тонкие, когерентное рассеяние слабое, спектр РД быстро затухает до уровня фона, и размер спектра ограничивает разрешение в прямом пространстве.

По этой причине, вид профиля определяли по интенсивности выхода оже-электронов In и Ga при послойном ионном травлении, М.Н. Дроздов, ИФМ РАН, где достигается разрешение 1 нм, см. рис. 7.9. Вычисление оже-профиля для заданного «истинного» распределения проводили аналогично работе [20] с учетом трех параметров процесса: w - глубина зоны атомного перемешивания, λ - информационная глубина выхода оже-электронов, шероховатость поверхности - гауссово распределение с дисперсией σ . Величину w оценили как длину пробега ионов Ar^+ (500 эВ) с учетом угла наклона пучка (60°), $w=1,0$ нм. Глубина

выхода оже-электронов с учетом их энергии и геометрии сбора оценена $\lambda=0,6$

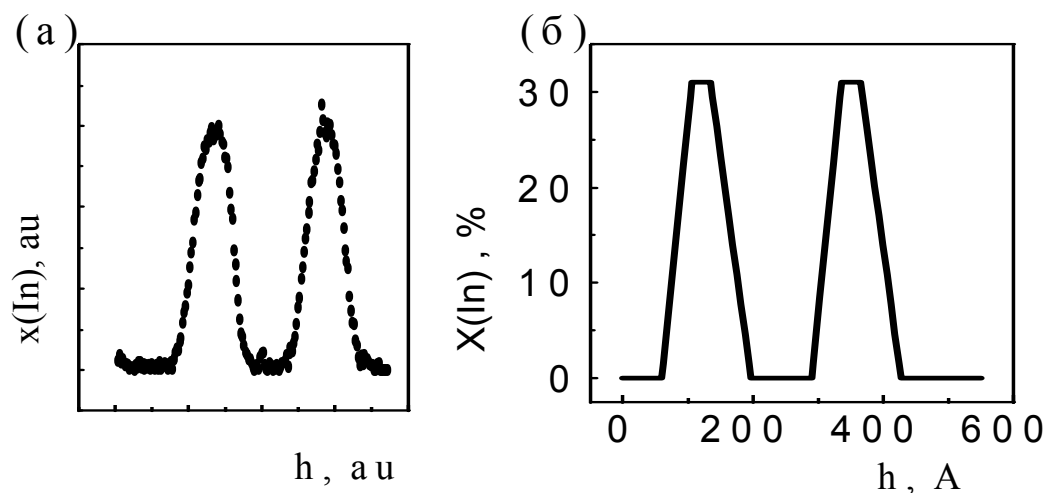


Рис. 7.9. (а) - профиль концентрации атомов *In* по глубине структуры H343 по данным оже-анализа; (б) - восстановленный профиль в приближении линейных градиентов с учетом нормировки по данным РД.

нм. Наведенную травлением шероховатость в зоне анализа (диаметр зоны 5 мкм) оценили по наиболее крутому экспериментальному склону при фиксации двух других параметров процесса оже-профилирования. В результате подгонки получили $\sigma=0,5$ нм. При моделировании эту величину варьировали, поскольку она включает индивидуальную шероховатость образца. Данные РД позволяли оценить кристаллическое совершенство и количественно определить интегральные характеристики слоев. Знание интегральных параметров дало возможность уточнить масштабы оже-профиля по осям. С этой целью оже-профиль «за вычетом» функции разрешения аппроксимировался набором аналитических функций с примерно заданными параметрами, а в программу расчета спектров РД по динамической теории дополнительно введено уточнение масштабов модели по осям глубины и концентрации твердого раствора.

На рис. 7.10 показана схема такого анализа. Путем сравнения с

экспериментом уточняются параметры модели структуры - профиль

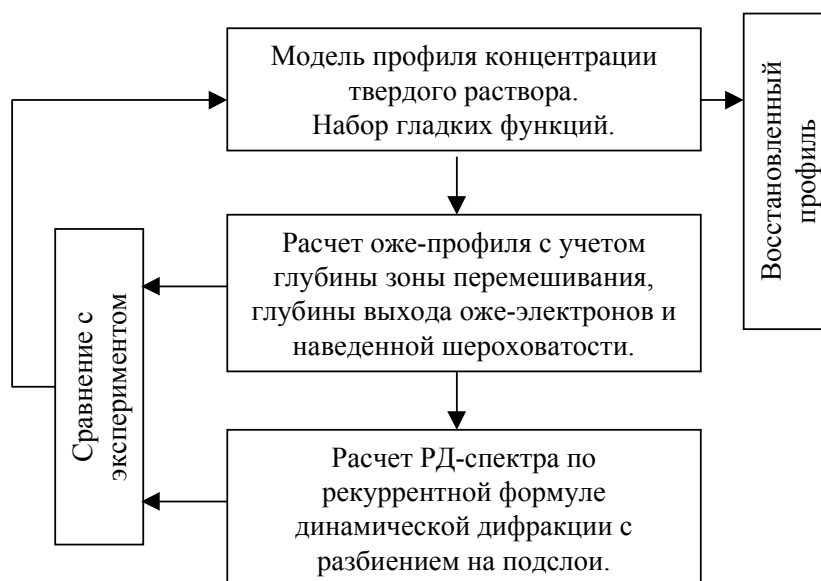


Рис. 7.10. Методика прецизионной нормировки масштабов оже-профилей по данным рентгеновской дифракции с учетом функции разрешения оже-спектрометра.

концентрации твердого раствора замещения. Для этого используется математическая модель послойного оже-анализа и модель динамической дифракции рентгеновских лучей на многослойной структуре. При более общем подходе мы должны были бы включить сюда модель процесса роста, а профиль получался бы как промежуточный результат, см. раздел 7.6.

7.4.3. Особенности задачи нормировки линейного масштаба по данным рентгеновской дифрактометрии

Приведенные примеры демонстрируют два различных подхода к задаче нормировки линейных масштабов по данным рентгеновской дифрактометрии. Наиболее эффективен способ с использованием тестовой периодической структуры типа сверхрешетки, поскольку искусственная периодичность, как и

природная, легко регистрируется дифракционным методом. По расстоянию между сателлитами период измеряется с высокой точностью, редко достигаемой другими методами. Этот период затем дает масштаб изображения на сколе, как в первом примере, или профилям элементного состава, снятым с травлением по глубине в случае периодической структуры.

Более сложным является общий случай непериодичной по строению структуры. Здесь процедура усложняется. Немасштабированный профиль состава структуры по глубине можно задать в качестве начального приближения при подгонке вычисленного дифракционного спектра к экспериментальному, как это сделано во втором примере. Поскольку уточняется всего 1 (линейный масштаб), или 2 параметра (линейный масштаб и масштаб концентрации твердого раствора), то процедура дает однозначное решение, не уступающее по точности первому варианту. Трудность состоит в том, что эти нестандартные уточняемые параметры, масштабы, должны быть введены в программу расчета спектров РД, как это было описано в главе 5.

7.5. Сравнение данных фотолюминесценции и рентгеновской дифрактометрии при анализе слоев InGaAs

7.5.1. Постановка задачи

Рассматривается случай, когда результаты различных методов анализа не дополняют, а противоречат друг другу. При этом оба метода “правы”, эксперимент проведен корректно, и противоречие заложено в используемых моделях объекта. Противоречие в этом случае носит конструктивный характер,

оно содержит некоторую дополнительную информацию об объекте. Такой случай мы рассмотрим в настоящем разделе на примере данных РД и ФЛ в применении к квантовым ямам и частично релаксированным слоям *InGaAs*.

Оба метода известны как высоко чувствительные, они применяются при определении параметров квантовых ям, предназначенных для оптоэлектронных устройств. Если результаты анализов согласуются, то положение пика ФЛ, вычисленное по данным РД, должно в пределах погрешностей совпадать с экспериментальным. Этому вопросу и посвящены два последующих подраздела.

При вычислении энергии основного оптического перехода, периоды решетки и упругие модули твердого раствора считали линейно зависящими от концентрации индия. Ширину запрещенной зоны недеформированного слоя ($T = 77\text{ K}$) описывали полиномом 2-го порядка $E_g[\text{эВ}] = 1,508 - 1,47x + 0,375 x^2$, где x – значение $x(\text{In})$ из РД-эксперимента. Зависимость от гидростатической компоненты давления: $dE_g/dP[\text{эВ/ГПа}] = 0,102 x + 0,115(1 - x)$. Сдвиговой деформационный потенциал: $\beta[\text{эВ}] = -(1,8x + (1-x)1,7)$, [125]. Вычисления уровней проводили методом матрицы переноса по программе В.Я. Алешкина, ИФМ РАН.

7.5.2. Структуры с двумя квантовыми ямами *In_xGa_{1-x}As*

Примером служат описанные в предыдущем разделе структуры с двумя квантоворазмерными слоями *In_xGa_{1-x}As*, выращенные методом газофазной эпитаксии на подложках GaAs(100)+3°. Профиль распределения состава был определен по оже-профилям, исправленным на аппаратную функцию и нормирован по РД- данным. Метод ФЛ благодаря высокой чувствительности может дать ответ на вопрос, согласуется ли этот профиль с положением

энергетических уровней размерного квантования в слое $In_xGa_{1-x}As$.

Структуры давали четкие линии фотолюминесценции, см. рис. 7.11. Расчет энергетических уровней электронов и дырок в яме по профилю $x(z)$ позволил

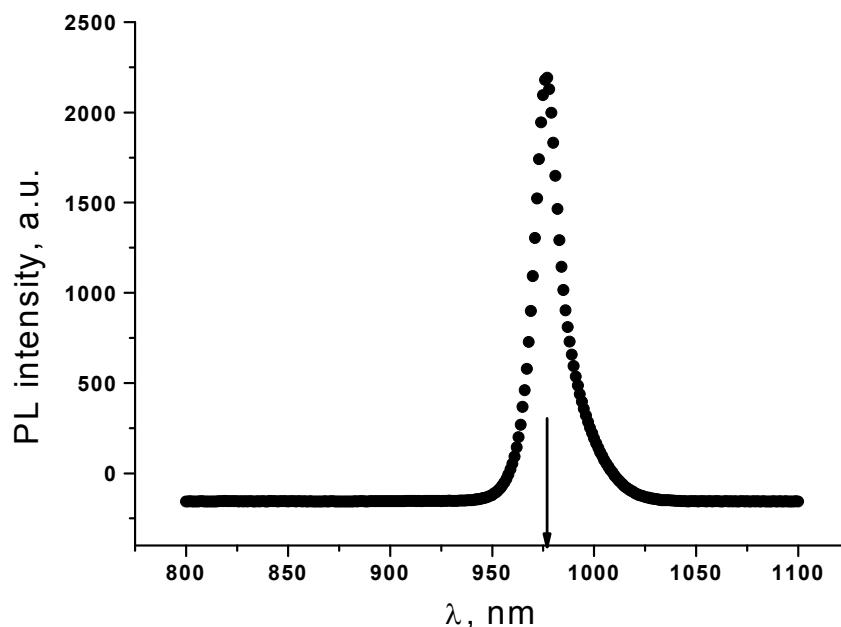


Рис. 7.11. Спектр фотолюминесценции структуры N343 и вычисленное положение пика.

вычислить энергию рекомбинации ($e1 - hh2$) и она для структуры N343 хорошо совпала с энергией люминесценции - в пределах нескольких миллиэлектронвольт. Такая согласованность дает уверенность в результатах анализа, а также дает основания считать достаточно точными и новую методику анализа профиля с высоким разрешением, и использованный алгоритм расчета энергетических уровней со всеми заложенными в нем приближениями и численными константами. Методика позволяет анализировать тонкие переходные слои и исследовать такие явления, как диффузия и сегрегация.

Структура N343 была выращена при достаточно высокой температуре 600 °C. На структурах, выращенных при пониженной температуре 480 °C подобного

совпадения мы не наблюдаем. Возникает вопрос, как рассматривать такую

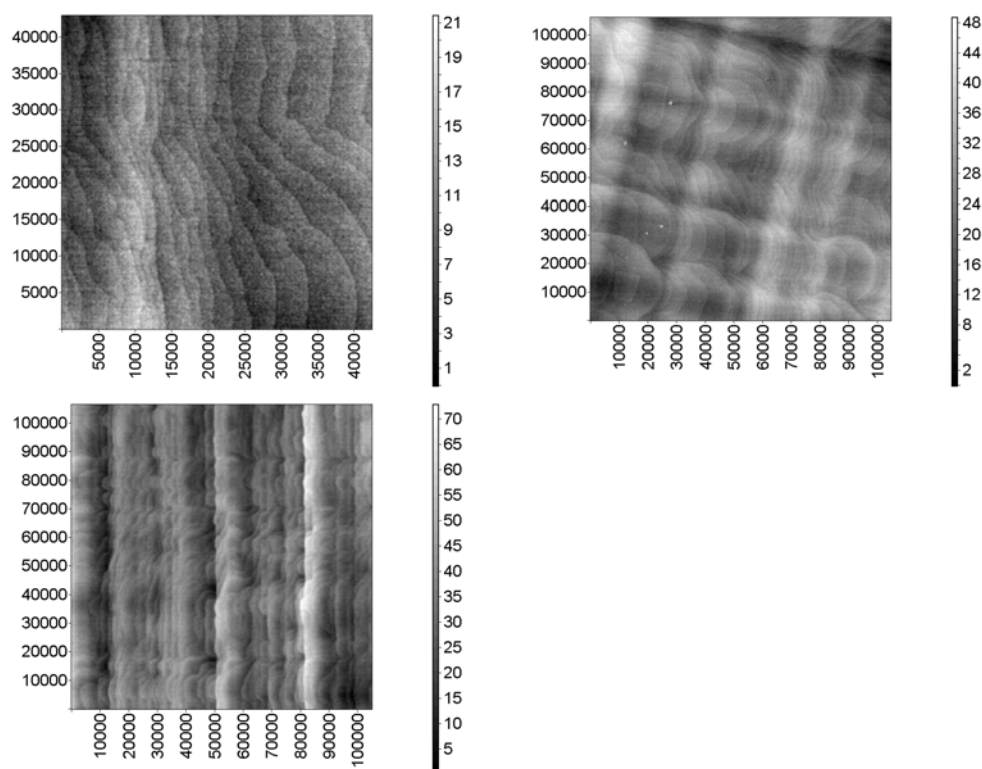


Рис.7.12. АСМ – изображения поверхности структур №3790 (а); №3791 (б); №3789 (в). Описание образцов см. в таблице 7.2. Шкалы – в ангстремах.

ситуацию. Сами по себе измерения остаются точными. Неадекватной становится используемая модель. Анализ показал, что наиболее вероятная причина - в различном характере усреднения данных РД и ФЛ.

В этом отношении структура с квантовыми точками $InGaAs/GaAs$ представляет собой ясный пример экстремально-неоднородной по составу квантовой ямы, где среднее содержание индия, оцененное по пику фотолюминесценции, много больше, чем определенное по пику рентгеновской дифракции. В неоднородной по составу системе $In_xGa_{1-x}As$ при комнатной температуре пик фотолюминесценции отвечает наиболее глубоким потенциальным ямам (островки с большим x), где скапливаются возбужденные носители заряда - электроны и дырки. Если по такому пику определять среднюю

концентрацию раствора "точки в яме", то она будет явно завышенной. При исследовании этой же системы методом рентгеновской дифракции, наоборот, островки не дают вклада в брегговский пик усредненной системы, т.к. они в этой структуре мелкие, и период решетки в них сильно отличается от окружающей матрицы, см. главу 5. Следует отметить, что кластер сам деформирует решетку-матрицу, поэтому, даже в случае мелких кластеров, когда от них нет собственного дифракционного пика, пик матрицы сдвинут, но не до истинного среднего значения. Поэтому, рентгеновская дифрактометрия дает заниженную оценку x . Этот экстремальный пример демонстрирует природу расхождений данных, получаемых двумя методами в случае неоднородной по составу среды, которая часто проявляется при большой концентрации твердого раствора.

7.5.3. Структуры с частично релаксированными слоями *InGaAs* [A28]

Толстые частично релаксированные слои часто используют, например, в качестве буферов. По своим свойствам они заметно отличаются и от идеальных тонких слоев, и от толстых полностью релаксированных. Специфическая особенность таких слоев – большая толщина, что дает возможность не учитывать размерное квантование при расчете положения пика фотолюминесценции (ФЛ). С другой стороны, упругая деформация не равна рассогласованию периодов решеток слоя и подложки. Не равна она и нулю, пока толщина не превысит критическую примерно в 200 раз [121], поэтому остаточную упругую деформацию (ϵ_r) необходимо независимо оценивать, либо измерять. Существуют многочисленные теории, описывающие процессы релаксации в слоях *InGaAs*, но анализ, проведенный в обзоре [121], показал, что они далеки от совершенства, и по надежности не превосходят простейшую оценку

$$\varepsilon_r \cdot h = 0.8, \quad (7.1)$$

где h – толщина слоя в нм. Более точно величину ε_r можно измерить методом РД

Таблица 7.2. Данные о структурах

№	Легир.	x(In), %	$\varepsilon_r \cdot 10^3$	RES, %	Выч. Ee1-Ehh1, эВ	пик ФЛ, эВ
3786	Te	4.6	2.9	88	1.459	1,456
3785	Te	9.8	4.0	58	1.392	1,378
3790	Si	5.1	3.2	87	1.455	1,450
3791	Si	9.7	4.2	60	1.395	1,368
3788	Si	9.6	4.1	60	1.397	1,373
3789	Si	15.4	4.6	42	1.316	1,286
3794	Zn	4.6	2.6	77	1.457	1,437
3793	Zn	4.6	2.9	89	1.459	1,431
3792	Zn	9.6	4.6	66	1.397	1,368
3796	Zn	9.8	4.2	60	1.392	1,358
3795	Zn	15.6	4.7	42	1.314	1,262

по деформации решетки в двух направлениях.

Целью настоящей работы было оценить из данных эксперимента возможность использования простейшей оценки (7.1) для расчета положения линии ФЛ, а также согласованность расчетов, сделанных по данным РД, с ФЛ - экспериментом.

Эпитаксиальные структуры выращивали в горизонтальном МОГФЭ реакторе в потоке водорода при атмосферном давлении (Б.Н. Звонков, НИФТИ при ННГУ). В качестве источников использовались триметилгаллий, триметилиндий и арсин. В качестве газа-носителя использовали водород. Температура роста 650°C.

Морфологию поверхности анализировали с помощью атомно-силового

микроскопа Solver-P4 (NT-MDT) на воздухе, Н.В. Востоков, ИФМ РАН. Рентгеновские дифракционные спектры регистрировали на дифрактометре ДРОН-4 в двухкристальной схеме с монохроматором Ge(400) на излучении $\text{CuK}\alpha_1$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при 77К с возбуждением He-Ne непрерывным лазером, монохроматор МДР-3, регистрация ФЭУ-62, Б.Н. Звонков, НИФТИ.

Было выращено 11 структур с концентрацией $x(\text{In}) = 5\%$; 10% и 15% при легировании примесями *Te*, *Si*, *Zn* (см. Табл.7.2). Слой *InGaAs* имел толщину $0,2$ мкм; покровный нелегированный слой *GaAs* – $0,05$ мкм.

Релаксация слоев четко проявляется на АСМ- изображениях поверхности, см. полосы на рис. 7.12(б,в). Для оценки критической толщины (h_c) слоя *In_xGa_{1-x}As/GaAs*, при которой начинается релаксация, можно использовать эмпирическую оценку [121]: $\varepsilon_0 h_c$ [нм] $\approx 0,2$; где ε_0 - несоответствие периодов решетки слоя и подложки. Выражая ε_0 через концентрацию $x(\text{In})$, получим: $h_c \approx 280/x$, где h_c - в нм, x – в %. Такая оценка приводит к $h_c = 0,06$ мкм для $x(\text{In}) = 5\%$. В структуре №3790 критическая толщина превышена не намного: на поверхности хорошо видны террасы и ступени, что говорит о сохранении, в основном, послойно-ступенчатого характера роста. На поверхности №3791 при $x(\text{In}) \approx 10\%$ четко видна сетка полос, и ступени сильно искривлены. Для №3789 $x(\text{In}) \approx 15\%$ эта сетка полос скольжения становится еще более грубой.

РД –пики слоев, см. рис. 7.13, с увеличением содержания индия сдвигаются от пика подложки в сторону малых углов и становятся более широкими. В табл. 7.2 приведены значения $x(\text{In})$, RES и ε_r , определенные по отражениям (400) и (440), где RES – это остаточная упругая деформация в процентах от несоответствия периодов слоя и подложки. Видно, что $\text{RES} < 100\%$ для слоев с $x(\text{In}) = 5\%$ и

монотонно спадает с увеличением содержания индия.

Пик ФЛ, см. рис. 7.14, сдвигается в сторону низких энергий при увеличении содержания индия в слое. Ширина на полувысоте – около 40 мэВ, что существенно больше, чем для идеальных нерелаксированных квантовых ям *InGaAs*. Положение пиков приведено в табл. 7.2.

При вычислении энергии перехода периоды решетки и упругие модули твердого раствора считали линейно зависящими от концентрации индия. Вычисленные энергии приведены в табл. 7.2.

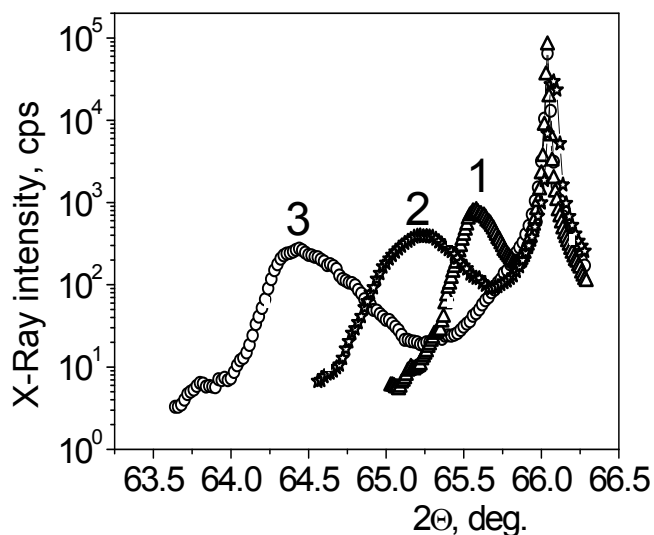


Рис. 7.13. Рентгенодифракционные спектры образцов №3790 – кривая 1, №3791 – 2 и №3789 – 3. В спектре видны пики GaAs (400) и InGaAs (400).

Вычисленная для слоя 0,2 мкм из формулы (7.1) величина остаточной упругой деформации $\varepsilon_r = 0,004$. Измеренные значения, см. табл. 7.2, хорошо совпадают с этой оценкой для слоев с $x(\text{In}) \approx 10\%$, хотя имеется заметный рост ε_r с увеличением $x(\text{In})$. По-видимому, оценка является приемлемой в качестве первого приближения, что позволяет из данных ФЛ оценить концентрацию твердого раствора.

Сравнение экспериментальных и вычисленных положений пиков ФЛ показывает, что при малой концентрации индия, $x \approx 5\%$, и донорном легировании (Te, Si) наблюдается совпадение в пределах 5 мэВ. Известно, что глубокий акцептор Zn создает уровень вблизи потолка валентной зоны. Это понижает энергию ФЛ-перехода на величину энергии ионизации Zn в *InGaAs* (E_i). Если использовать значение $E_i = 24$ эВ, известное для *GaAs* [126], то и в случае легирования Zn совпадение будет в пределах 5 мэВ. Отсутствие сдвига линии ФЛ, связанного с *Te*- и *Si*- легированием, объясняется тем, что это очень мелкие доноры [126].

Отличия экспериментальных и вычисленных положений пиков ФЛ становятся

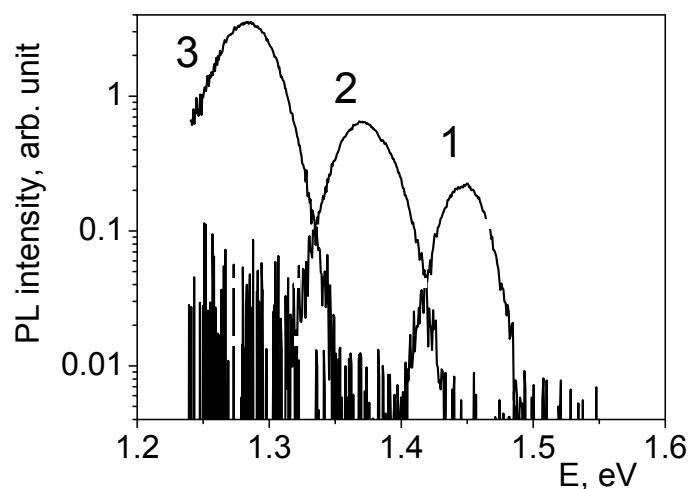


Рис.7.14. Спектры фотолюминесценции образцов: №3790 – кривая 1, №3791 – 2 и №3789 – 3.

заметны при $x \approx 10\%$, и возрастают при $x \approx 15\%$, табл. 7.2. Если сравнить эти результаты с данными для тонких нерелаксированных слоев *InGaAs* [A110], см. 7.5.2, то там отличия наблюдались при $x > 20\%$, либо при пониженных температурах роста (< 550 °C). В качестве причины было высказано

предположение о различии в характере усреднения при послойном анализе и при фотолюминесценции в условиях неоднородного распределения индия в слое. Действительно, дифракционные данные усреднены в плоскости отражения. При люминесценции возбужденные носители накапливаются в наиболее глубоких потенциальных ямах, т.е. в областях с максимальной концентрацией индия, поэтому положение линии не отвечает среднему содержанию. Возможно, что и в случае исследованных в настоящем подразделе релаксированных слоев рассогласование имеет ту же причину. Неоднородности здесь могут развиваться раньше, поскольку существует неоднородное поле упругой деформации в области дислокаций несоответствия. Другим объяснением могла бы быть неоднородность остаточной упругой деформации, но для некоторых образцов даже снижая ε_r до нуля, не удастся согласовать вычисленные энергии с экспериментальными, что говорит о недостаточности такого варианта объяснения.

7.5.4. Обсуждение причин рассогласования

Сравнение энергии ФЛ-перехода с вычисленной по данным оже-профилирования плюс РД показывает, что в области малых концентраций и высоких температур роста наблюдается хорошее согласие.

Расхождение при $x(\text{In}) > 5\%$ может быть связано с неоднородностью распределения индия в слое, как и в слоях *InGaAs* без релаксации. По сравнению с нерелаксированными слоями неоднородность в частично релаксированных слоях проявляется, начиная с меньших концентраций, и распространяется на нормальные температуры роста.

Согласованность данных двух методов может, по-видимому, служить

признаком однородности раствора.

7.6. Сегрегация индия при выращивании квантовых ям InGaAs/GaAs в условиях газофазной эпитаксии [A38]

В настоящем исследовании уточнялись параметры ростового процесса по результатам послойного анализа выращенных структур. Послойный анализ выполняли методом Оже-спектроскопии, калиброванной по данным рентгеновской дифракции. Уточняемыми параметрами были: скорости осаждения отдельных компонент (*GaAs* и *InAs*), из которых формируется слой, и энергия активации процесса сегрегации атомов индия ростовой поверхностью слоя *InGaAs*. Трудность решения задачи состоит в том, что экспериментально измеряемый профиль распределения *In* по глубине искажен одновременно и сегрегацией, и аппаратурной функцией Оже-профилометра, причем в аппаратурную функцию входит индивидуальная шероховатость образца, собственная и наведенная травлением, которую приходится включать в число уточняемых параметров.

В качестве метода решения использовали простейшую модель реактора, где заданы последовательные этапы роста (время роста и потоки осажденных компонент на каждом этапе) и сегрегация индия как термоактивированный взаимообмен *In-Ga* между поверхностью и верхним «твердым» слоем. Времена роста использовали из реальных процессов, вычисляли распределение индия по глубине структуры и с учетом аппаратурной функции вычисляли Оже-профиль. Вычисленный профиль подгоняли к экспериментальному, варьируя потоки и величины энергии активации процессов обмена *In-Ga* и *Ga-In* и шероховатость образца как один из параметров аппаратурной функции оже-профилометра.

Известно, что сегрегация (отделение) одного из компонентов поверхностью роста приводит к искажению профиля концентрации при выращивании эпитаксиальных слоев твердых растворов, что особенно заметно сказывается на тонких слоях типа квантовых ям. Сегрегация индия при росте слоев *InGaAs* на *GaAs*(100) неоднократно наблюдалась в процессах молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), где малые скорости роста и высокая воспроизводимость результатов позволили количественно оценить параметры процесса [127,128,129,130,131,19].

Используют три основные модели сегрегации. Первая, простейшая модель экспоненциального нарастания (спадания) концентрации отвечает постоянству коэффициента распределения концентрации между твердой фазой и поверхностью [127,128,129,130]. Вторая, кинетическая модель описывает сегрегацию как совокупность двух термоактивационных процессов обмена атомами *In-Ga* между поверхностью и верхним слоем твердой фазы [19]. Третья, термодинамическая предполагает, что вероятность обмена за время роста монослоя очень высокая и результатом будет равновесное распределение концентрации, см. [132] для случая сегрегации *Ge*.

В случае газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) наличие в реакторе водорода в качестве газа-носителя существенно повышает стабильность поверхности [133] и вместе с другими факторами может подавлять сегрегационные процессы. Тем не менее, известны недавние наблюдения [134-138], которые можно интерпретировать как сегрегацию индия, однако, полное качественное объяснение результатов, а тем более, количественное описание явления провести пока не удалось.

Трудность экспериментального изучения сегрегации связана с

необходимостью анализа профиля распределения элементов по глубине слоя с высоким разрешением. В настоящей работе профиль концентрации индия в МОГФЭ - структурах с двумя квантовыми ямами *InGaAs* анализировали методом оже-электронной спектроскопии высокого разрешения с послойным травлением ионами аргона. Функцию разрешения оже-спектрометра уточнили на тестовых образцах и использовали при вычислении профилей. Моделировали процесс роста с учетом сегрегации атомов индия и последующий процесс послойного анализа. Сравнение экспериментального и вычисленного профилей позволило уточнить параметры ростового процесса и оценить применимость для МОГФЭ-процесса моделей, разработанных для МПЭ.

7.6.1. Техника эксперимента

Эпитаксиальные структуры выращивали в горизонтальном МОГФЭ реакторе в потоке водорода при атмосферном давлении (Б.Н. Звонков, НИФТИ при ННГУ). В качестве источников использовали триметилгаллий, триметилиндий и арсин.

Структуры **A**, **B**, **C**, **D** содержали две квантовые ямы *InGaAs*, разделенные слоем *GaAs* и покрытые сверху таким же слоем *GaAs*. Толщина каждого из слоев около 10 нм. В структуре **C** сделана попытка удалить избыток индия травлением верхнего монослоя каждой из ям введением в реактор четыреххлористого углерода CCl_4 в конце роста слоя *InGaAs*, поскольку известна роль CCl_4 как травителя для *InGaAs*. При росте квантовых ям в структуре **D** дополнительно вводили примесь висмута, который применяется в МПЭ для подавления сегрегации *In* [130]. Использовали лазерное распыление *Bi*-мишени аналогично работе [139]. Данные о температуре роста и длительности циклов

приведены в Таблице 7.3.

Профили концентрации *In* снимали на оже-спектрометре ЭСО-3 при послойном травлении ионами Ar^+ с энергией 500 эВ в режиме повышенного разрешения (М.Н. Дроздов, ИФМ РАН [А85]). Использовали линии *In* 406 эВ и *Ga* 1069 эВ. Профиль *Ga* служил для учета линейного дрейфа чувствительности за время съемки профиля *In*, что связано с большой длительностью процесса - около двух часов. На дифрактометре ДРОН-4 с монохроматором *Ge*(400) регистрировали рентгеновские дифракционные ω - 2θ - спектры структур в окрестности пика (400)*GaAs* на $CuK_{\alpha 1}$ излучении.

7.6.2. Модель послойного анализа

Вычисление оже-профиля для заданного «истинного» распределения проводили аналогично работе [20] с учетом трех параметров процесса: w - глубина зоны атомного перемешивания, λ - информационная глубина выхода оже-электронов, шероховатость поверхности - гауссово распределение с дисперсией σ . Величину w оценили как длину пробега ионов Ar^+ (500 эВ) с учетом угла наклона пучка (60°), $w=1,0$ нм. Глубина выхода оже-электронов с учетом их энергии и геометрии сбора оценена $\lambda=0,6$ нм. Наведенную травлением шероховатость в зоне анализа (диаметр зоны 5 мкм) оценили по наиболее крутому экспериментальному склону при фиксации двух других параметров процесса оже-профилирования. В результате подгонки получили $\sigma=0,5$ нм. При моделировании эту величину варьировали, поскольку она включает индивидуальную шероховатость образца.

Рентгенодифракционный спектр вычисляли по динамической теории с использованием рекуррентной формулы, описывающей добавление к структуре

однородного слоя. Градиентные слои разбивали на подслои с $x_{In}=const$ при достаточно большом числе разбиений, чтобы дискретность не влияла на результат. В качестве уточняемых параметров задавали масштабные коэффициенты профиля по осям глубины и концентрации. Фактически, рентгеновская дифракция была использована для более точной нормировки профилей, восстановленных из оже-эксперимента.

7.6.3. Модели роста с сегрегацией

Использовали две модели сегрегации - экспоненциальную и кинетическую. Термодинамически равновесный предел достигается лишь при низких скоростях роста и высоких температурах, поэтому термодинамическую модель не использовали.

В обеих моделях рост считается послойным, толщина монослоя (d_{ML}) *InGaAs* (100) составляет половину периода решетки. На каждом шаге ростового цикла задается время и потоки доставленных на ростовую поверхность индия F_{In} и галлия F_{Ga} в долях монослоя за секунду. Атомы мышьяка считаются всегда присутствующими в достаточном количестве. Время роста одного монослоя - $t_{ML} = 1/(F_{In} + F_{Ga})$. Модель экспоненциального нарастания (спадания) [127] дает для монослоя j концентрацию $X_{In}(j) = X_{lim} - (X_{lim} - X_0) \cdot S^j$, где $X_{lim} = F_{In}/(F_{In} + F_{Ga})$; X_0 - концентрация в конце предыдущего ростового цикла, параметр S связан с длиной сегрегации $S = \exp(-d_{ML}/L_{seg})$. Модель отвечает постоянному коэффициенту распределения концентрации между твердой фазой и поверхностью, что справедливо только для малых концентраций примеси.

Таблица 7.3. Параметры ростовых процессов и расчетные модели. Температура роста T_g ; время роста слоя t - задавалось в модели таким же, как в ростовом процессе; потоки индия и галлия F - в монослоях за секунду; шероховатость поверхности σ . Длина сегрегации L_s . В модели с обменом использованы значения $E_1 = 1.95$ эВ, $E_2 = 2.25$ эВ.

Структура	T_g , °C	Добавки	Параметры моделей											
			Модель с обменом слой - поверхность											Exp модель
			Слой 1			Слой 2		Слой 3			Слой 4		σ , нм	L_s , нм
			t , с	F_{In} , MC/с	F_{Ga} , MC/с	t , с	F_{Ga} , MC/с	t , с	F_{In} , MC/с	F_{Ga} , MC/с	t , с	F_{Ga} , MC/с		
A	650	-	8	0.44	2.5	20	1.5	8	0.43	2.2	20	2.2	1.0	3.0
B	500	-	24	0.165	0.62	60	0.43	24	0.185	0.64	60	0.54	0.8	1.5
C	650	CCl_4	8	0.46	2.5	20*	1.55	8	0.5	2.35	20*	1.95	1.2	2.0
D	650	Bi	8	0.27	1.85	20	1.8	8	0.36	1.9	20	2.45	1.0	3.0

Примечание

* - рост слоя начинается с удаления одного предыдущего монослоя

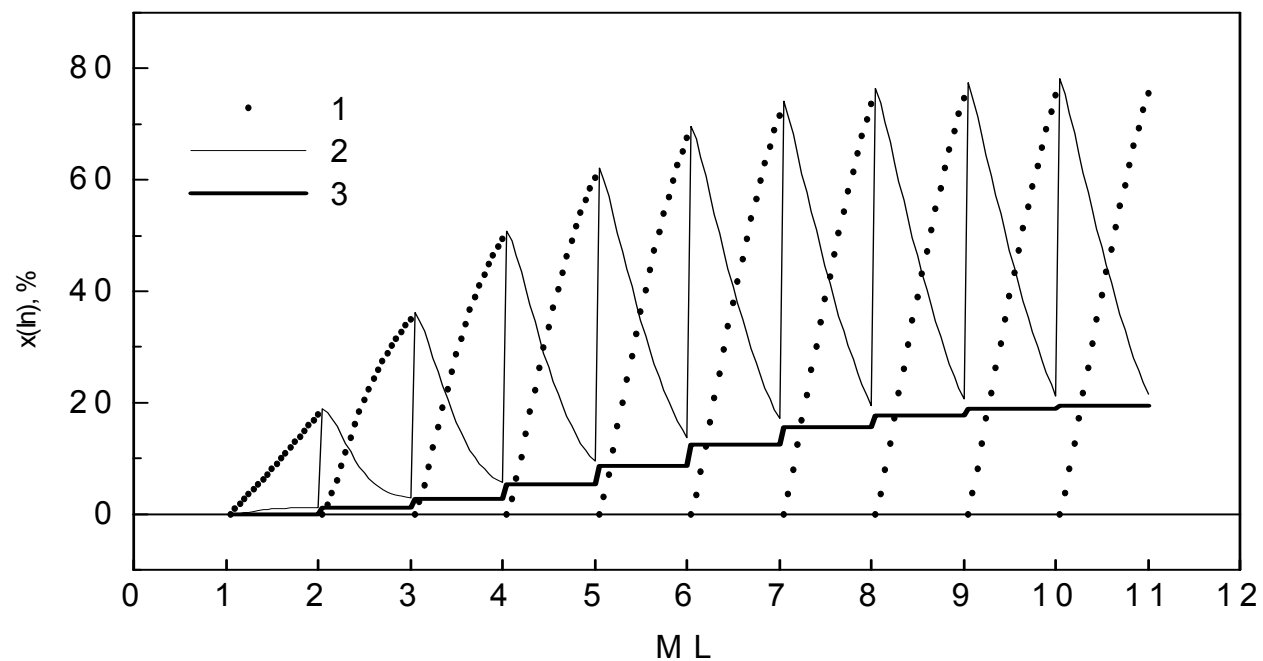


Рис. 7.15. Пример расчета концентрации индия на поверхности (кривая 1) и в верхнем слое (2) по модели обмена, включая их изменение во время роста монослоев. Параметры процесса описаны в тексте. Кривая 3 показывает изменение концентрации индия во втором от поверхности слое твердой фазы.

Кроме того, модель не описывает механизм сегрегации, поэтому для каждой температуры роста будет своя длина сегрегации. Тем не менее, общий вид

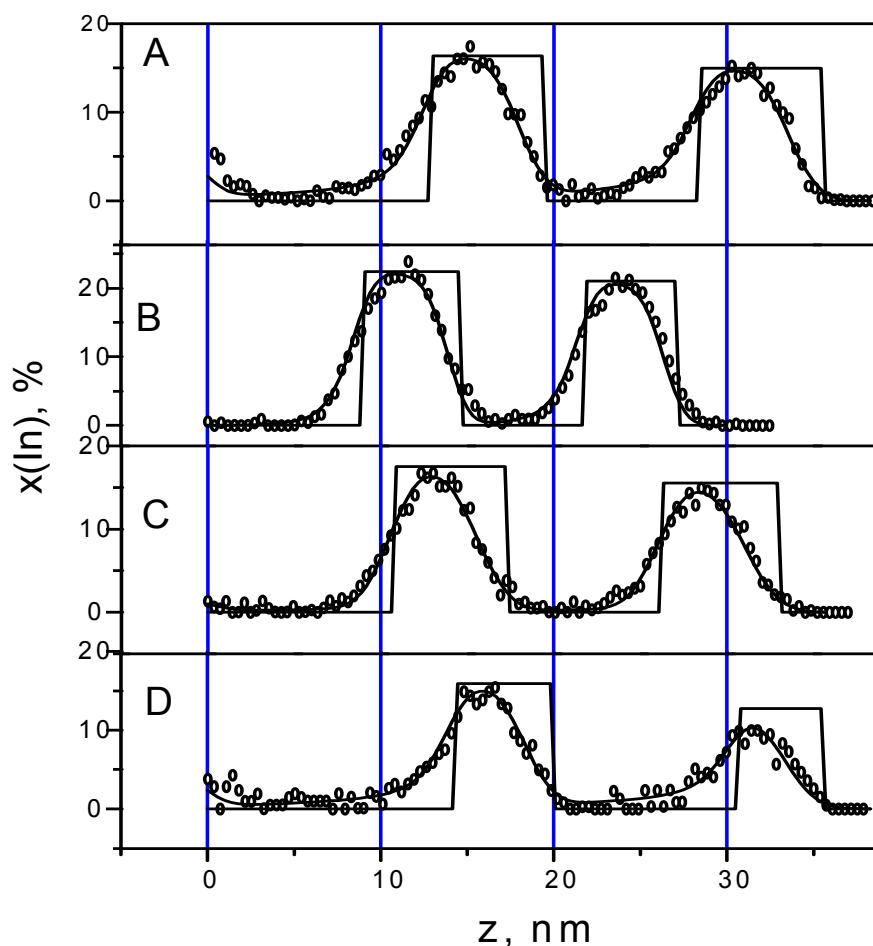


Рис. 7.16. Экспериментальные (точки) и вычисленные (линия) профили послойного анализа индия в четырех структурах *A, B, C, D* с двумя квантовыми ямами *InGaAs*. Прямоугольный профиль показывает задаваемую модель роста без учета влияния сегрегации и функции разрешения оже-спектрометра. Координата z отсчитывается от поверхности структуры.

профиля в первом приближении описывается верно, а наличие лишь одного параметра делает эту модель привлекательной для использования [134-138].

Вторая, кинетическая модель описывает сегрегацию как совокупность двух термоактивационных процессов обмена атомами *In-Ga* между поверхностью и верхним слоем твердой фазы [19]. Параметры модели: E_1 - энергия активации

обмена индий в верхнем слое - галлий на поверхности, E_2 - то же для обмена индий на поверхности - галлий в верхнем слое, ν - частотный фактор. При $E_1 < E_2$ возникает сегрегация (выталкивание) атомов индия растущей поверхностью. Рост одного монослоя описывается следующим уравнением [19]:

$$dX_{Ins}(t)/dt = F_{In} + P_1 \cdot X_{Inb}(t) \cdot X_{Gas}(t) - P_2 \cdot X_{Ins}(t) \cdot X_{Gab}(t), \quad (7.2)$$

где t - время, X_{Inb} - содержание индия в верхнем слое, X_{Ins} - на поверхности. X_{Gab} , X_{Gas} - то же для галлия. $P_1 = \nu \exp(-E_1/kT)$ - вероятность (частота) обмена "индий в верхнем слое - галлий на поверхности", k - постоянная Больцмана, T - температура роста. P_2 - вероятность обратного процесса. В твердой фазе $X_{Inb}(t) + X_{Gab}(t) = 1$, но на поверхности содержание индия и галлия (в долях монослоя) изменяется от нуля в начале роста монослоя до $X_{Ins} + X_{Gas} = 1$ - в конце. Заполненный поверхностный слой «замерзает» и становится верхним слоем твердой фазы, после чего процесс повторяется. Диффузия в объеме и реиспарение с поверхности не учитывались, поскольку вероятность этих процессов ниже, чем вероятность обмена поверхность - верхний слой.

На рис. 7.15 приведен пример расчета концентрации индия на поверхности (кривая 1) и в верхнем слое (2) по модели обмена, включая их изменение во время роста монослоев. Заданы потоки $F_{In} = 0,2$ МС/с (монослоев в секунду); $F_{Ga} = 0,8$ МС/с. Параметры $E_1 = 1,8$ эВ; $E_2 = 2,0$ эВ и $\nu = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ взяты из работы [132]. Время роста 10 секунд, температура 500 °С. Видно, что за время роста монослоя кривые не выходят на стационарные значения, т.е. условия далеки от термодинамического равновесия.

7.6.4. Результаты анализа с использованием моделей сегрегации

На рис. 7.16 точками показаны экспериментальные профили концентрации

индия в структурах, выращенных при 650 °C (**A**), при 500 °C (**B**), при 650 °C с введением CCl_4 в конце роста каждой ямы (**C**), и при 650 °C с добавлением

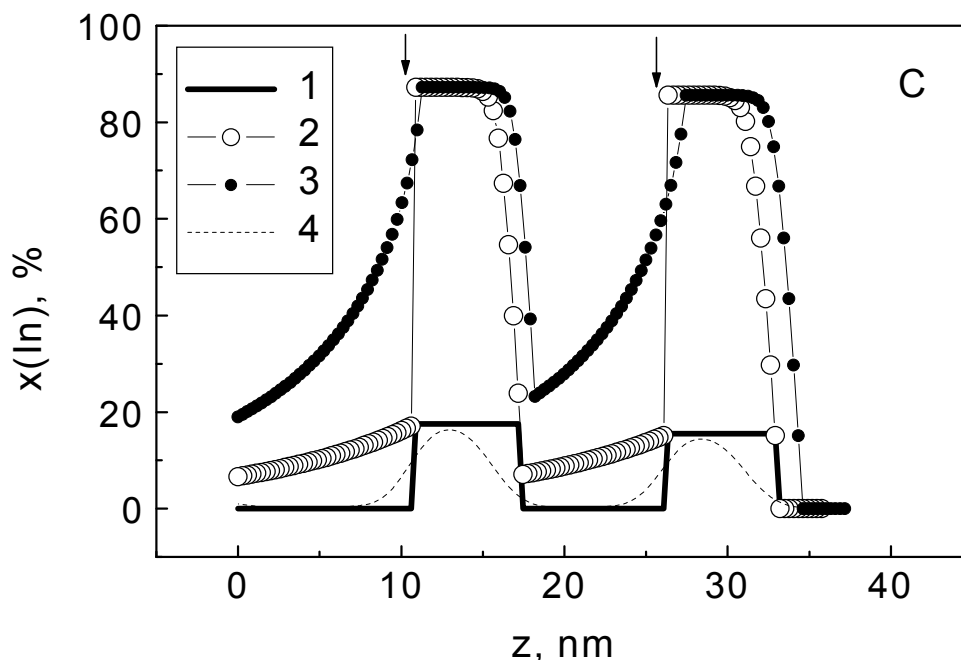


Рис. 7.17. Модель ростового процесса структуры "C" с учетом травливания одного монослоя в конце каждого из слоев *InGaAs*. Моменты травливания показаны стрелкой. 1 - заданная модель роста; 2 - концентрация на поверхности растущего слоя с учетом травления; 3 - то же без учета травления (приводится для сравнения); 4 - вычисленный профиль с учетом функции разрешения оже-спектрометра.

висмута (**D**). Качественный анализ профиля **A** явно говорит о сегрегации индия - на поверхности верхнего слоя *GaAs* присутствует *In*. Понижение температуры роста в **B** приводит к отсутствию *In* на поверхности, т.е. сегрегация заметно подавлена. К близкому результату приводит травливание верхнего слоя каждой из ям в **C**. Введение висмута в **D** не оказало сильного влияния на сегрегацию.

Численное моделирование процессов роста и послойного анализа позволило подобрать параметры, приводящие к согласованию вычисленных профилей с

экспериментальными. В табл. 7.3 даны времена и потоки, заданные в модели роста. Этому соответствуют прямоугольные профили на рис. 7.16. В процессе согласования с экспериментом пришлось увеличить энергии активации процессов обмена ($E_1 = 1,95$ эВ, $E_2 = 2,25$ эВ) в сравнении с литературными данными для MBE - процессов (1,8 и 2,0 эВ). При значении $E_1 = 1,8$ эВ в низкотемпературном процессе **В**, сегрегация была бы еще более выражена, чем для **А**, поэтому величина E_1 увеличена до значения 1,95, когда кривая вычисленного профиля входит в пределы погрешностей эксперимента. Аналогично этому, увеличение E_2 позволило объяснить большой выход индия на поверхность в структуре **А**.

Такое увеличение барьеров выхода атомов на поверхность в МОГФЭ - процессе может быть связано со стабилизацией ненасыщенных связей мышьяка верхнего слоя твердой фазы водородом [133].

Травление поверхности с помощью CCl_4 в случае структуры **С** моделировали удалением верхнего монослоя твердой фазы после каждого из двух слоев *InGaAs*. Рис. 7.17 дает более подробную картину процесса. Кривые 1 и 4 показывают заданный прямоугольный профиль и результирующий вычисленный профиль с учетом функции разрешения оже-спектрометра - они те же, что на рис. 7.16С. Кривая 2 показывает поверхностную концентрацию X_{Ins} с учетом травливания одного монослоя в точках, помеченных стрелкой. В качестве X_{Ins} взята величина в конце роста каждого монослоя. Кривая 3 показывает, какой была бы эта концентрация без травления. Сдвиг профиля 3 связан с уменьшением общей толщины структуры на 2 монослоя при отсчете глубины z от поверхности. Существенное различие профилей 2 и 3 обусловлено тем, что в модели обмена накопленный в результате сегрегации избыток индия хранится в верхнем

монослой твердой фазы, и этот монослой стравливается. Травление с помощью CCl_4 в МОГФЭ можно сравнить с испарением индия с поверхности при высокотемпературном отжиге в МПЭ - процессе [131].

В модели послойного анализа задавали глубину слоя ионного перемешивания $w = 1.0$ нм и информационную глубину $\lambda = 0,6$ нм. Шероховатость поверхности варьировали, поскольку она включает индивидуальную шероховатость образца, см. Табл. 7.3. Рис. 7.16 показывает, что вычисленные профили (линии) достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (точки), что служит аргументом в пользу использованных моделей.

Вариант с использованием экспоненциальной модели сегрегации также приводит к достаточно хорошему совпадению вычисленных профилей с экспериментальными при значениях L_s , приведенных в табл. 7.3, и $\sigma = 0,5$ нм. Видно, что понижение температуры роста, либо стравливание избытка индия частично подавляют сегрегацию - длина сегрегации уменьшается. Влияние примеси висмута не регистрируется. Однако в этой упрощенной модели не удастся описать большой выход индия на поверхность структур **A** и **D**.

7.6.5. Обсуждение достоверности модели

Возникает вопрос, насколько реалистична такая модель, где избыток индия хранится в верхнем слое твердой фазы. По нашему мнению, данные работы [140] служат подтверждением модели. Авторы [140] наблюдали изменение прогиба подложки во время нанесения слоя *InGaAs*. Прогиб рос во время нанесения слоя, затем оставался постоянным во время паузы, хотя поток *As* не прерывался. И, самое неожиданное, снова рос при последующем заращивании чистым *GaAs*. В рамках модели роста с обменом слой-поверхность можно предложить

следующее объяснение эксперимента. Избыток индия во время роста слоя *InGaAs* накапливается в верхнем слое твердой фазы, но этот слой по своим механическим свойствам отличается от объемного *InGaAs*, поскольку связи на поверхности ненасыщенны. Поэтому, слой не вносит вклада в упругую деформацию подложки. Во время паузы, несмотря на подачу мышьяка, слой не растет, т.к. на поверхность индий выходят лишь путем обмена, а *Ga* не подается. При дальнейшем наращивании слоем *GaAs* происходит обмен, фактически, растет слой *InGaAs* со спадающей концентрацией индия, что и приводит к росту кривизны подложки. Прямые измерения концентраций на поверхности и в объеме *in situ* [132] также подтверждают эту модель роста в реакторе МПЭ.

Применяя модель послойного роста к МОГФЭ - структурам, мы должны иметь подтверждение слоевого механизма роста. Подтверждением могут служить результаты атомно-силовой микроскопии поверхности аналогичных обсуждаемым структур, выращенных на слабоотклоненных подложках ($0,2^\circ$). На поверхности регистрировались ступени высотой 0,3 нм, разделенные широкими террасами, см раздел 7.2. Об этом же свидетельствуют низкие значения шероховатости поверхности.

Можно поставить вопрос об однозначности предлагаемой интерпретации экспериментальных профилей. Строго говоря, модель не полная, поскольку не учтена кинетика химических реакции и газодинамика МОГФЭ - реактора. Можно также отметить некоторое противоречие в данных: для слоя 4 приходится задавать поток *Ga* больше, чем для слоя 2, см. табл. 7.3, хотя в реальных процессах поток *Ga* поддерживался постоянным для всех 4-х слоев структуры. Однако потоки в модели и в реальном процессе имеют несколько разный смысл, в реальном процессе это вводимый в реактор триметилгаллия, в модели -

доставленный на растущую поверхность галлий. В связи с этим, природа указанного противоречия остается невыясненной.

Тем не менее, наши результаты показывают, что модель с сегрегацией объясняет экспериментальные профили и должна учитываться в качестве возможной при описании МОГФЭ - эпитаксии. Отличия процессов сегрегации в МОГФЭ от высоковакуумных МПЭ- процессов - повышение энергетических барьеров выхода катионов на поверхность из твердой фазы и различие во влиянии висмута в качестве поверхностно-активной примеси - могут быть объяснены большой концентрацией водорода на поверхности в МОГФЭ, где водород используется в качестве газа-носителя.

7.6.6. Особенности сегрегации индия в условиях газофазной эпитаксии

В данном исследовании процессы роста слоя и его послойного элементного анализа моделировали в едином вычислительном алгоритме. РД- данные использовали для нормировки профилей послойного оже-анализа. Вычисленные профили согласовывали с экспериментальными, что позволило уточнить параметры модели роста с сегрегацией. Модель оказалась достаточной для описания эксперимента. Выявлены следующие особенности:

- модель с термоактивированным обменом слой - поверхность позволяет описать профили структур, выращенных при различных температурах;
- энергии активации процессов обмена атомов индия и галлия оказались выше, чем известные из литературных данных по высоковакуумным процессам.

Предложенное объяснение состоит в стабилизации ростовой поверхности водородом, который присутствует в качестве газа-носителя;

- добавка примеси висмута не повлияла на параметры сегрегации, в отличие от

данных по МПЭ- процессам, что также может быть связано с состоянием поверхности, отличным от условий высокого вакуума;

- введение четыреххлористого углерода в конце роста слоя *InGaAs* заметно уменьшило влияние сегрегации на профиль структуры, что объяснено стравливанием верхнего слоя, в котором накоплен избыток индия.

7.7. Анализ как уточнение набора моделей

Приведенные примеры показывают хорошо известные достоинства РД как метода: высокую чувствительность к кристаллическим фазам, высокую точность в измерении деформации решетки, пространственно интегральный характер получаемой информации. Другой стороной этих особенностей являются недостатки, ограничивающие область применения РД. Это подтверждает необходимость комплексного анализа объекта.

Исследование объекта должно быть комплексным, с привлечением разнообразных методов. Результатом совместного исследования становится модель объекта, которая объясняет наблюдаемые свойства. Определяются при этом и численные параметры модели. Кроме того, мы имеем дело с искусственными объектами, которые вырастили в реакторе с определенной целью, так что, необходимо вводить и модель ростового реактора – главную по значимости модель для развития технологии. Необходимы также модели взаимодействия измерительных приборов с объектом, модели приборов. При количественном анализе образца, в общем случае, необходимо уточнить параметры всех этих моделей, поскольку результаты эксперимента определяются всем набором, и не всегда удастся разделить задачу на набор отдельных задач по определению каждого из параметров в отдельности.

Примеры показывают, что реализация сформулированной таким образом задачи существенно сложнее обычных задач, решаемых существующими

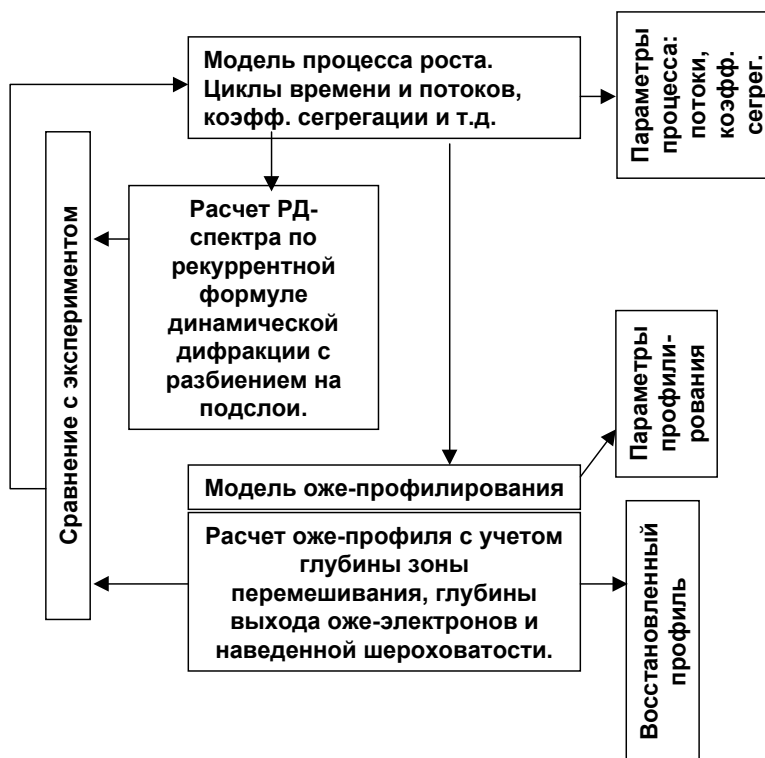


Рис. 7.18. Схема уточнения параметров многослойной структуры по данным оже-профилирования и рентгеновской дифракции с включением в процесс уточнения параметров ростового процесса и функции разрешения оже-спектрометра. Процедура и результаты описаны в разделе 7.6.

программными комплексами, см. схему на рис. 7.18. Например, обычно в наборе уточняемых по рентгеновскому спектру параметров нет интенсивности потоков компонент, или параметров сегрегации атомов некоторого одного сорта ростовым фронтом. Тем не менее, приведенные в настоящей главе результаты показывают, что решение подобных задач возможно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создана методика ускоренного сканирования обратного пространства при поиске углового положения пиков асимметричных отражений типа (404) для слоев с ориентацией (001). Методика позволяет заменить двумерный поиск на одномерный проход.
2. Реализована рентгенооптическая схема, позволяющая на лабораторном дифрактометре регистрировать дифракционные спектры самосформированных достаточно крупных островков.
3. Предложен способ оценки состава твердого раствора по одному асимметричному отражению, когда используется плоскость, нормаль к которой лежит вблизи конуса нулевой деформации слоя.
4. Показано, что изгиб гетеросистемы не смещает оценку концентрации твердого раствора в слое. Оценка пластической деформации в области гетероперехода также не смещена. Оценка упругой деформации слоя, сделанная без учета изгиба подложки, систематически завышена, но может быть исправлена с помощью поправочного коэффициента.
5. Выполнен расчет деформированного состояния эпитаксиального слоя кубического кристалла на вицинальной поверхности подложки, когда симметрия понижается до триклинной. Для серии образцов, различающихся знаком деформации, величиной и направлением разориентации среза, продемонстрировано совпадение экспериментальных и вычисленных значений, что доказало корректность теоретического алгоритма и экспериментальной методики измерения.
6. Предложено геометрическое построение в надпространстве, позволяющее

- наглядно объяснить дифракционную картину многослойных структур, модулированных по периоду решетки и углу разворота плоскостей.
7. Методом рентгеновской дифрактометрии показано, что при росте по механизму Странского-Крастанова в системах Ge/Si(001) и InAs/GaAs(001) самосформированные островки представляют собой не чистое вещество, а твердый раствор с веществом подложки.
 8. Продемонстрирована эффективность анализа гетероэпитаксиальных систем с учетом априорной симметрии микроструктуры слоев. Нарушение симметрии используется при этом как источник дополнительной информации. Экспериментальный анализ распределения микродоменов в слоях Al на GaAs(001), YBCO на различных подложках и фуллерита C₆₀ на слюде позволил сделать выводы о механизмах формирования этих слоев.
 9. Экспериментально показано, что в газофазном реакторе при росте слоев In_xGa_{1-x}As на подложке GaAs имеет место сегрегация атомов индия ростовым фронтом. Совместный анализ серии образцов методами рентгеновской дифрактометрии и оже-электронной спектроскопии позволил оценить энергии активации процессов обмена In-Ga и Ga-In, E₁ = 1,95 эВ и E₂ = 2,25 эВ.

Список цитированной литературы

1. Агеев Н.В. Рентгенография металлов и сплавов /Н.В. Агеев. - Ленинград: Изд-во Кубуч, 1932. - 192 с.
2. Tanner B. K. X-Ray Topography and Precision Diffractometry of Semiconducting Materials /B.K. Tanner //J. Electrochem. Soc. - 1989. - V. 136, No. 11. P.3438-3443.
3. Афанасьев А.М. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов /А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. - М.: Наука, 1986. - 95 с.
4. Боуэн Д.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. - СПб.: Наука, 2002. - 274 с.
5. Fewster P.F. X-Ray scattering from semiconductors /P.F. Fewster. - London: Imperial College Press, 2000. - 287 p.
6. Wie C.R. High resolution X-ray diffraction characterization of semiconductor structures/C.R. Wie// Materials Science and Engineering. - 1994. -V. R13. - No.1. - P.1-56.
7. Хапачев Ю.П. Деформации и напряжения в многослойных эпитаксиальных кристаллических структурах. Рентгенодифракционные методы их определения/Ю.П. Хапачев, Ф.Н. Чуховский//Кристаллография. - 1989. - Т. 34. - Вып.3. - С.776-800.
8. Тхорик Ю.А. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах /Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. - Киев, Наукова Думка, 1983. -304 с.
9. Концевой Ю.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур /Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. - М.: Радио и

- Связь, 1982. -240 с.
10. Устинов В.М. Макронапряжения в эпитаксиальных структурах на основе соединений $A^{III}B^V$ /В.М. Устинов, Б.Г. Захаров// Обзоры по электронной технике, серия 6. Материалы, вып.4 (492). М.: ЦНИИ "Электроника", 1977. -34 с.
 11. Hornstra J. Determination of the lattice constant of epitaxial layers of 3-5 compounds/ J. Hornstra, W.J. Bartels //J. Crystal Growth. - 1978. - V.44. - No.5. - P.513-517.
 12. Leiberich A. The crystal geometry of AlGaAs grown by MOCVD on offcut GaAs (100) substrates/ A. Leiberich, J. Levkoff//J. Cryst. Growth. - 1990. - Vol.100. - No.10. - P.330-342.
 13. Леденцов Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры/ Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг//Физика и техника полупроводников. - 1998. - Т.32. -№4. -С.385.
 14. Stangl J. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures /J. Stangl, V. Holý, G. Bauer //Reviews of Modern Physics. - 2004. - V.76. - No.3. - P.726-783.
 15. Афанасьев А.М. Исследование многослойных структур на основе слоев GaAs-InGaAs методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии/ А.М. Александров, М.А. Чуев, Р.М. Имамов, А.А. Ломов, В.Г. Мокеров, Ю.В. Федоров, А.В. Гук//Кристаллография. - 1997. -Т.42. - №3. -С.514-523.
 16. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей /Р. Джеймс. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1950. - 572 с.
 17. Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных

- кристаллах /З.Г. Пинскер. - М.: Наука, 1974. - 368 с.
18. Каули Дж. Физика дифракции/Дж. Каули.- М.: Мир, 1979. - 431 с.
19. Dehaese O. Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III'-V semiconductor compounds/O. Dehaese, X. Wallart, F. Mollet// Appl. Phys. Lett. - 1995. - V. 66. - No. 1. - P. 52-54.
20. Hoffman S. Atomic Mixing, Surface Roughness and Information Depth in High-resolution AES Depth Profiling of a GaAs/AlAs Superlattice Structure /S. Hoffman// Surface and Interface Analysis. -1994. - V.21. - P.673-678.
21. Жданов Г.С. Рентгенография металлов /Г.С. Жданов, Я.С. Уманский. - М., Л.: Гос. Н.-Т.И. литературы по черной и цветной металлургии, 1941. - 392 с.
22. Гамильтон У.К. Революция в кристаллографии/У.К. Гамильтон//Успехи химии. -1972. - Т.41. - Вып.3. - С.566.
23. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа / М.А. Порай-Кошиц. - М.: МГУ, 1960. - 632 с.
24. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов /Д.М. Хейкер. - Л.: Машиностроение, 1973. - 256 с.
25. Дроздов Ю.Н. Современные методы анализа функции Патерсона. Расшифровка кристаллических структур минерала вуоннемита и двух синтетических ванадатов серебра. Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Горький. - 1974.
26. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов /Л.И. Миркин. - М.: Физматгиз, 1961. - 864 с.
27. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.

28. Олсен Г.Х. Особенности получения гетероэпитаксиальных структур типа $A^{III}B^V$ /Г.Х. Олсен, М. Эттингберг// Рост кристаллов, вып.2. - М.: Мир, 1981. -С. 9-76.
29. Indenbom V. L. X-Ray Analysis of Internal Stresses in Crystals. I. General Equations /V.L. Indenbom, V.M. Kaganer //Phys. Status Solidi (a). - 1990. - V. 118, No. 1. - P.71-84.
30. Indenbom V. L. X-Ray Analysis of Internal Stresses in Crystals. II. Lattice Distortion Due to Residual Strains in Crystals Grown from Melts /V.L. Indenbom, V.M. Kaganer //Phys. Status Solidi (a). - 1990. - V. 122, No. 1. - P.97-109.
31. Давиденков Н.Н. Об измерении остаточных напряжений в электролитических покрытиях/ Н.Н. Давиденков//Физика твердого тела. - 1960. - Т.2. - Вып.11. - С.2919-2922.
32. Chu S.N.G. Misfit stress in InGaAs/InP heteroepitaxial structures grown by vapor-phase epitaxy/ S.N.G. Chu, A.T. Macrander, K.E. Strege, W.D. Johnston//J. Appl. Phys. - 1985. - V.57. - No.2. - P.249-257.
33. Noyan I.C. Comment on " Misfit stress in InGaAs/InP heteroepitaxial structures grown by vapor-phase epitaxy"[J. Appl. Phys. 57, 249 (1985)]/ I.C. Noyan, A. Segmuller// J. Appl. Phys. - 1986. - V.60. - No.8. - P.2980-2981.
34. Инденбом В.Л. Термоупругие напряжения в анизотропных пластинах / В.Л. Инденбом, И.М. Сильверстова, Ю.И. Сиротин//Кристаллография. - 1956. - Т.1, вып. 5. - С. 599-603.
35. Brantley W.A. Calculation elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices/ W.A. Brantley //J. Appl. Phys. - 1973. - V.44. - No.1,- P.534-535.
36. Комяк Н.И. Рентгеновские методы и аппаратура для определения

- напряжений/ Н.И. Комяк, Ю.Г. Мясников. - Л.: Машиностроение, 1972. -88 с.
37. Чернов А. А. Современная кристаллография. Том 3. Образование кристаллов/
А. А.Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В.А. Кузнецов,
Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев.- М.: Наука, 1980. - 407 с.
 38. Ishida K. X-Ray Study of AlGaAs Epitaxial Layers /K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima, I. Sakuma //Phys. Status Sol. (a). - 1975. - V.31. - P.255-262.
 39. Генкин В.М. Рентгеновское определение количественного содержания легирующего компонента, линейного несоответствия и дефектной дилатации эпитаксиальных пленок / В.М. Генкин, В.С. Красильников // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. - 1978. -Вып. 20. - С.107-112.
 40. Прилепский М.В. Анизотропия деформации решетки арсенида галлия при ионной имплантации/ М.В. Прилепский, И.М. Сухадрева, Л.Д. Черюканова//Ж. технич. физ. -1982. -Т.52. -Вып.3. -С.586-587.
 41. Wang X.R. X-ray double-crystal diffraction studies of GaInAsP/InP heterostructures/ X.R. Wang, X.Y. Chi, H. Zheng, Z.L. Miano, J. Wang// J. Vac. Sci. Technol. B. - 1988. -V.6. -No.1. -P.34-36.
 42. Anastassakis E. Elastic distortions of strained layers grown epitaxially in arbitrary directions / E. Anastassakis // Journal of Crystal Growth. - 1991. - Vol. 114. - P. 647-655.
 43. Yang, K. Strain in pseudomorphic films grown on arbitrarily oriented substrates / K. Yang, T. Anan, L.J. Showalter // Appl. Phys. Lett. - 1994. Vol. 65. - P. 2789-2791.
 44. Sanz-Hervas, A. Observation of non-trigonal lattice distortion in pseudomorphic InGaAs/GaAs superlattices grown on misoriented (111)B GaAs / A. Sanz-Hervas,

- M. Aguilar, J.L. Sanchez-Rojas, E. Sasedon, E. Calleja, E. Munoz, C. Villar, E.J. Abril, M. Lopez // J. Appl. Phys. - 1997. - V. 82. - P. 3297-3305.
45. Кузнецов Г.Ф. Рентгенодифракционное исследование упругих и пластических деформаций в гетероструктурах с большим несоответствием периодов решеток типа ZnSeS/GaAs и InP/GaAs /Г.Ф. Кузнецов, А.А. Хазанов//Кристаллография. - -1990.- Т.35. -Вып.5. -С.1267-1272.
 46. Maigne P. Effect of substrate misorientation on x-ray rocking curves from InGaAs relaxed epitaxial layers /P. Maigne, J.-M. Baribeau, D. Coulas, C. Desruisseaux//J. Appl. Phys. - 1994. -V.75. -No.3. -P.1837-1839.
 47. Wang H. Triclinic deformation and anisotropic strain relaxation of an InAs film on GaAs(001) substrate measured by a series of symmetric double crystal x-ray diffraction/H. Wang, Y. Zeng, H. Zhou, M. Kong//J.of Cryst. Growth. -1998. - V.191. -P.627-630.
 48. Ратников В.В. Рентгеновское измерение тензора микродисторсии и анализ на его основе дислокационной структуры толстых слоев GaN, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии/В.В. Ратников, Р.Н. Кютт, Т.В. Шубина //Физика твердого тела. -2000. -Т.42. -Вып.12. -С.2140-2146.
 49. Устинов В.М. Технология получения и возможности управления характеристиками структур с квантовыми точками/ В.М. Устинов//Физика и техника полупроводников. -2004. -Т.38. -№8. -С.963-970.
 50. Rossenauer A. Composition evaluation of InGaAs Stranski-Krastanov-island structures by strain state analysis/A. Rossenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, A. Forster//Appl. Phys. Lett. . -1997. -V.71. - No.26. -P.3868-3870.
 51. Woggon U. Electron microscopic and optical investigations of the indium distribution in GaAs capped InGaAs islands/ U. Woggon, W. Langbein, J.M. Hvant,

- A. Rossenauer, T. Remmele, D. Gerthsen//Appl. Phys. Lett. . -1997. -V.71. - No.3. - P.377-379.
52. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами/М.А. Кривоглаз. - М.: Наука, 1967. - 336 с.
 53. Питер Ю Основы физики полупроводников/ Питер Ю, Мануэль Кардона / Пер. с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 560 с.
 54. Keating P.N. Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure/ P.N. Keating// Phys. Rev. 1966. - V.145. - No.2. -P.637-645.
 55. Martin R.M. Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors/ R.M. Martin//Phys. Rev. B. -1970. -V.1. -No.10. -P.4005-4011.
 56. Magalhaes-Paniago R. Direct evaluation of composition profile, strain relaxation, and elastic energy of Ge:Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering/ R. Magalhaes-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, R. Stan Williams//Phys. Rev. B. -2002. - V.66. -P.245312.
 57. Schulli T.U. Direct Determination of Strain and Composition Profiles in SiGe Islands by Anomalous X-Ray Diffraction at High Momentum Transfer /T.U. Schulli, J. Stangl, Z. Zhong, R.T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger, and G. Bauer // Phys. Rev. Lett. - 2003. - V.90. - No.6. -P.066105.
 58. Bartels W.J. Computer simulation of X-ray diffraction profiles for the characterization of superlattices/W.J. Bartels// Microsc. Semicond. Mater., 1987; Proc. Inst. Phys. Conf., Oxford, 6-8 Apr. 1987.- Bristol; Phyladelphia. - 1987. P.599-608.
 59. Зайцева Е.В. Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей в кристаллах/ Е.В. Зайцева, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов.- Н.-Новгород: ННГУ,

1999. - 132 с.
60. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion/ S. Takagi // *Acta Cryst.* - 1962. - V.15. - Part 2. - P.1311-1312.
61. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов/П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. - М.: Мир, 1968. - 574 с.
62. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей /В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. - М.: МГУ, 1978. - 277 с.
63. Жданов Г.С. Дифракционный и резонансный структурный анализ/ Г.С. Жданов, А.С. Илюшин, С.В. Никитина. - М.: Наука, 1980. - 256 с.
64. Perkins R.T. An Exact Analytic Solution of Darwin's Difference Equations/R.T. Perkins, L.V. Knight // *Acta Cryst. A.* - 1984. -V.40. - P.617-619.
65. Chen Y.C. Determination of critical layer thickness and strain tensor in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum-well structures by x-ray diffraction / Y.C. Chen, P.K. Bhattacharya// *J. Appl. Phys.* - 1993. - V.73. - No.11. - P.7389-7394.
66. Wie C.R. Erratum: Dynamical x-ray diffraction from nonuniform films: Application to x-ray rocking curve analysis/ C.R. Wie, T.A. Tombrello, T.Vreland Jr.//*J. Appl. Phys.* - 1991. - V.70. - No.4. -P.2481.
67. Петрашень П.В. Брегговская дифракция рентгеновских лучей на кристаллах с примесями/ П.В. Петрашень // *Физика тв. тела.* - 1974. - Т.16. - №8. -С.2168-2175.
68. Deslattes R.D. X-Ray to Visible Wavelength Ratios/R.D. Deslattes, A. Henins//*Phys. Rev. Lett.* - 1973. - V.31. - No.16. - P.972-975.
69. Лисойван В.И. Измерение параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре/ В.И. Лисойван. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1982. - 126 с.

70. Лисойван В.И. К методике определения ориентации кристаллографической плоскости в монокристалле на дифрактометре/ В.И. Лисойван, Г.М. Заднепровский//Аппаратура и методы рентгеновского анализа. - 1969. Вып.4. - С.64-70.
71. Koppensteiner E. Investigation of strain-symmetrized and pseudomorphic SiGe superlattices by x-ray reciprocal space mapping /E. Koppensteiner, G. Bauer, H. Kibbel, E. Kasper // J. Appl. Phys. - 1994. - V.76. - No.6. - P.3489-3501.
72. Kegel I. Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction/I.Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff//Phys. Rev. B. - 2001. - V.63. - No.035318. - P.1-13.
73. Кузнецов Г.Ф. Рентгенодифрактометрическая идентификация и измерение упругой деформации и толщины монокристаллических слоев в эпитаксиальных системах ZnSe/(001)GaAs, ZnSe/ZnSe_{1-x}S_x/ZnSe/(001)GaAs //Кристаллография. - 1995. - Т.40. - №5. - С.936-939.
74. Ravila P. X-ray diffraction analysis of superlattices grown on misoriented substrates/P. Ravila, V.M. Airaksinen, H. Lipsanen, T. Tuomi//J. Cryst. Growth. - 1991. - V.114. - P.569-572.
75. Ганьшин В.А. Расчет деформированного состояния в поверхностных структурах произвольной сингонии по данным двухкристальной рентгеновской дифрактометрии//В.А. Ганьшин, Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров//Кристаллография. - 1995. -Т.40. - №2. - С.341-349.
76. Чуховский Ф.Н. К определению деформаций в эпитаксиальных пленках методом кривых дифракционного отражения/Ф.Н. Чуховский, В.В. Лидер//Кристаллография. - 1993. - Т.38. - Вып.4. - С.259-261.

77. De Caro L. Determination of the lattice strain and chemical composition of semiconductor heterostructures by high-resolution x-ray diffraction/ L. De Caro, C. Giannini, L. Tapfer // J. Appl. Phys. - 1996. - V.79. - No.8. - P.4101-4110.
78. De Caro L. Generalized Laue dynamical theory for x-ray reflectivity at low and high incidence angles on strained multilayers/ L. De Caro, C. Giannini, L. Tapfer // Phys. Rev. B. - 1997. - V. 56. - No. 15. - P. 9744-9752.
79. Nagai H. Structure of vapor-deposited GaInAs crystals//J. Appl. Phys. - 1974. - V.45. - P.3789-3794.
80. Auvray P. X-ray diffraction effects in Ga and Al arsenide structures MBE- grown on slightly misoriented GaAs(001) substrates/ P. Auvray, M. Baudet, A. Regreny//J. Cryst. Growth. - 1989. - V.95. - No.1-4. - P.288-291.
81. Brandt O. Determination of strain state and composition of highly mismatched group-III nitride heterostructures by x-ray diffraction/ O. Brandt, P. Waltereit, K.H. Ploog // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2002. - V.35. - P.577-585.
82. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. 3rd edition. New York.: Springer-Verlag, 2003. - 691 p.
83. Най Дж. Физические свойства кристаллов/Дж. Най. - М.: Мир, 1967. - 385 с.
84. Байков И.С. Сверхтонкие ВТСП пленки, гетероструктуры и сверхрешетки на их основе /И.С.Байков, А.И.Головашкин //Прикладная Физика. - 1995. - №1. - С.22-30.
85. Shimura K. Superconductivity in the surface of YBaCuO films. Role of the charge reservoir block on the occurrence of the superconductivity in one-unit-cell thick YBaCuO/ K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsura, S. Komiyama //Physica C. - 1994. - V.228. - P. 91-102.
86. Kamigaki K. X-ray study on a 100 Å-thick YBaCuO epitaxial film: The

- relationship between the orthorombic symmetry and superconductivity / K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata// *Physica C*. - 1989. - V.159. - P. 505-512.
87. Осипьян Ю.А. Полидоменная структура монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /Ю.А.Осипьян, Н.С.Афоникова, Г.А. Емельченко, Т.К.Парсемян, И.М.Шмытько, В.Ш.Шехтман //Письма в ЖЭТФ. – 1987. - Т.46. - № 5. - С.189-192.
88. Losquet J.-P. Block-by-block deposition: A new growth method for complex oxide thin films/ J.-P. Losquet, A. Catana, E. Machler, C. Gerber, J.G. Bednorz // *Appl. Phys. Lett.* - 1994. - V. 64. - No. 3. - P. 372-374.
89. Giannini C. X-ray interference effect in ultrathin semiconductor epitaxial layers and heterostructures/ C. Giannini, L. Tapfer// *Поверхность.РСНИ*. - 1996. - № 3/4. - С. 325-333.
90. Gau T.S. X-ray diffraction from surfaces and interfaces - A dynamical approach/T.S. Gau, H.C. Chien, S.L. Chang//*Поверхность. РСНИ*.- 1996. - №3/4. - С.173-191.93. Гусев С.А. Электронная микроскопия поперечных сколов многослойных зеркал Mo-Si/С.А. Гусев, К.А. Прохоров, Е.Н. Садова // *Поверхность. РСНИ*. - 2000. - №1. - С.132-135.
91. Yvon K. Crystal structures of high - Tc oxides / K. Yvon, M. Francois // *Z. Phys. B - Condensed Matter*. - 1989. - V.76. - P.414-444.
92. Nakanishi M. Structure of the growth interface of Y-Ba-Cu-O analogs on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates/ M. Nakanishi, H. Hashizume, T. Terashima, Y. Bando, O. Mishikami, S. Maeyama, M. Oshima // *Phys. Rev. B*. - 1993. - V.48. - No.14. - P.10524-10529.
94. Sevenhans W. Cumulative disorder and x-ray line broadening in multilayers/ W.

- Sevenhans, M. Gijs, Y. Bruynseraede, H. Homma, I.K. Shuller // Phys. Rev. B. - 1986. - V.34. - -No.8. - P.5955-5958.
95. Segmuller A. X-ray diffraction from one-dimensional superlattices in GaAsP crystals/ A. Segmuller, A.E. Blakeslee// J. Appl. Cryst. - 1973. - V.6. - P.19-25.
96. Schuller I.K. New class of layered materials/ I.K. Shuller// Phys. Rev. Lett. - 1980. - V.44. - P.1597-1600.
97. Quillec M. Growth conditions and characterization of InGaAs/GaAs strained layers superlattices/ M. Quillec, L. Goldstain, G. Le Roux, J. Burgeat, J. Primot // J. Appl. Phys. - 1984. - V.55. - -No.8. - P.2904-2909.
98. Grundmann M. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure/M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg//Phys. Rev. B. - 1995. - V.52. - No.16. - P.11969-11981.
99. Kaganer V. M. Strain in buried quantum wires: Analytical calculations and x-ray diffraction study/V. M. Kaganer, B. Jenichen, G. Paris, K. H. Ploog, O. Konovalov, P. Mikulyk, S. Arai //Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66. - P. 035310-1-7.
100. Grundmann M. (Ed.) Nano-Optoelectronics. Concepts, Physics and Devices/Berlin: Springer. -2002. - 442 p.
101. Bester G. Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry: Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects/ G.Bester, A. Zunger // Phys. Rev. B. - 2005. - V. 71. - P. 045318-1-12.
102. Fukui T. Atomic structure model for GaInAs solid solution/ T. Fukui // J. Appl. Phys. - 1985. - V. 57. - No.12. - P. 5188-5191.
103. Biagini M. Simulation of elastic-network relaxation: Islands in semiconductor heterojunctions/ M. Biagini, A. Catellani // J. Appl. Phys. - 1994. - V. 76. - No.6. -

- P. 3516-3519.108. Bert N.A. In-Ga intermixing in low-temperature grown GaAs delta doped with In /N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, Yu.G. Musikhin, A.A. Suvorova// Appl. Phys. Lett. - 1999. - V.74. - No. 10. - P.1442-1444.
104. Mikkelsen J. C. Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fin-Structure Study of GaInAs / J. C. Mikkelsen, J. B. Boyce // Phys. Rev. Lett. - 1982. - V. 49. No.19. - P. 1412.
105. Hesse A. Effect of overgrowth on shape, composition, and strain of SiGe islands on Si(001) //A. Hesse, J. Stangl, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, O.G. Schmidt, U. Denker, B. Struth// Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66. - 085321-1-8.
106. Uragami T. Characterization of strain distribution in quantum dots by x-ray diffraction/ T. Uragami, A.S. Acosta, H. Fujioka, T. Mano, J. Ohta, H. Ofuchi, M. Oshima, Y. Takagi, M. Kimura, T. Suzuki// J. Cryst. Growth. - 2002. - V. 234. - P. 197-201.
107. International Tables for Crystallography, edited by J.A. Ibers and W.C. Hamilton. – Kynoch, Birmingham, England. - Vol.4. - 1974.
109. Даценко Л.И. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами / Л.И. Даценко, В.Б. Молодкин, М.Е. Осиповский. - Киев: Наукова Думка, 1988. - 198 с.
110. Симонов В.И. Атомная структура и сверхпроводимость в YBaCuO/ В.И. Симонов, В.Н. Молчанов, Б.К. Вайнштейн // Письма в ЖЭТФ. - 1987. - Т.46. - Вып.5. - С.199-201.
111. Dubourdieu C. Twinning orientation in YBaCuO films deposited on YAlO₃ substrates/ C. Dubourdieu, J.P. Senateur, O. Thomas, F. Weiess, B.P. Thrane, M. Brunel / Appl.Phys.Lett. - 1996. - V.69. - No. 13. - P.1942-1944.
112. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов/

- Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. - М.: Наука, 1979. - 360 с.
113. Воронова В.И. Термомеханическая монодоменизация сверхпроводящих кристаллов YBaCuO при пониженном давлении кислорода/ В.И. Воронова, В.К. Яновский, Т. Вольф //Сверхпроводимость. - 1993. - Т.6. - № 7. - С.1529-1535.
114. Efimov A.N. Optimal Perovskite-Type Substrates for High-Temperature Superconductor Layers/A.N. Efimov, A.O. Lebedev // J.of Supercond.- 1993. - Vol. 6. - No. 5. - P.317-327.
115. Sandiumenge F. X-ray diffraction studies of the epitaxy of a/b/-axes oriented YBaCuO films grown by liquid phase epitaxy/ F. Sandiumenge, C. Dubs, P. Gornert, S. Gali//J. Appl. Phys. 1994. - V.75. - No. 10. - P.5243-5248.
116. Осипьян Ю.А. Физика фуллеренов/Ю.А. Осипьян//Вестник РАН. - 1996. - Т.66. - №7. - С.597.
117. Козырев С.В. Фуллерен. Строение, динамика кристаллической решетки, электронная структура и свойства/С.В. Козырев, В.В. Роткин//ФТП. - 1993. - Т.27. - №9. - С.1409-1434.
118. Шулаков Е.В. Молекулярный форм-фактор и анализ дифракционной картины кристалла фуллерена/ Е.В. Шулаков, Р.А. Диланян, О.Г. Рыбченко, В.Ш. Шехтман//Кристаллография. - 1996. - Т.41. - Вып.1. - С.39-42.
119. Палатник Л.С. Дефекты поверхности и неоднородность состава в $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.Н. МасловА.А. Козьма, И.Ф. Михайлов// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1976. - Т. 12. - №11. - С. 1912-1915.
120. Grundman M. Anisotropic and inhomogeneous strain relaxation in pseudomorphic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells / M. Grundman, U. Lienert, D. Bimberg, A. Fischer-Colbrie, J.N. Miller// Appl. Phys. Lett. - 1989. - V. 55. No.17.

- P. 1765-1767.
121. Dunstan D. J. Strain and strain relaxation in semiconductors/ D. J. Dunstan // J. of Material Science: Materials in Electronics. -1997. - V. 8. - P. 337-375.
 122. Nabetani Y. Critical thickness of InAs grown on misoriented GaAs substrates/ Y. Nabetani, A. Wakahara, A. Sasaki // J. of Appl. Phys. -1995. - V.78. - No.11. - P.6461-6468.
 123. Preobrazhensky V. V. Effect of Substrate Temperature on RHEED Oscillations Features During the MBE Growth of GaAs(001)/ V.V. Preobrazhensky, D. I. Lubishev, O. P. Pchelyakov et al. / Phys. Low-Dim. Struct. - 1996. - No.9/10. - P. 75-80.
 124. Ekenstedt M.J. Mediation of strain from InGaAs layers through GaAs barriers in multiple quantum well structures /M. J. Ekenstedt, W. Q. Chen, T. G. Andersson, J. Thordson// Appl. Phys. Lett. - 1994. - V.65. - No. 25. - P.3242-3244.
 125. Vurgaftman I. Band parameters for III-V semiconductors and thin alloys/ I. Vurgaftman, J.R. Meier, L.R. Rammohan//J. Appl. Phys. - 2001. - V.89. - No.11. - P.5815-5875.
 126. Арсенид галлия. Получение, свойства и применение. Под ред. Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследова/ М.: Наука. - 1973. - С.51.
 127. Muraki K. Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells/K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki// Appl. Phys. Lett. - 1992. - V.61. - No.5. - P. 557-559.
 128. Toyoshima H. In surface segregation and growth-mode transition during InGaAs growth by molecular-beam epitaxy/H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki, A. Okmato// Appl. Phys. Lett. - 1993. - V. 63. - No.6. - P. 821-823.
 129. Yashar P. X-ray diffraction measurement of segregation-induced interface

- broadening in InGaAs/GaAs superlattices/ P. Yashar, M. R. Pillai, J. Mirecki-Millunchik, S. A. Barnett//J. Appl. Phys. - 1998. - V. 83. - No.4. - P. 2010-2013.
130. Pillai M.R. Growth of InGaAs/GaAs heterostructures using Bi as a surfactant/M. R. Pillai, S.-S. Kim, S. T. Ho, S. A. Barnett// J. Vac. Sci. Technol. B - 2000. - V.18. - No.3. - P.1232-1236.
131. Chao K.-J. Factors influencing the interfacial roughness of InGaAs/GaAs heterostructures: A scanning tunneling microscopy study/ K.-J. Chao, N. Liu, C.-K. Shih// Appl. Phys. Lett. - 1999. - V.75. - No.12. - P. 1703-1705.
132. Zheng Y.-J. Modeling of Ge surface segregation in vapor-phase deposited SiGe thin films/Y.-J. Zheng, A. M. Lam, J. R. Engstrom// Appl. Phys. Lett. - 1999. - V. 75. - No.6. - P. 817-819.
133. Sato M. Effect of indium replacement by gallium on the energy gaps of InAs/GaAs thin-layer structures/M. Sato, Y. Horikoshi// J. Appl. Phys. - 1991. - V. 69. - No.11. - P. 7697-7702.
134. Bugge F. MOVPE growth of highly strained InGaAs/GaAs quantum wells/F. Bugge, U. Zeimer, M. Sato, M. Weyers, G. Trankle// J. Crystal Growth. - 1998. - V.183. - P.511-518.
135. Marmalyuk A.A. Indium distribution in pseudomorphic InGaAs/(Al)GaAs quantum wells grown by MOCVD/A. A. Marmalyuk, O. I. Govorkov, A. V. Petrovsky, D. B. Nikitin, A. A. Padalitsa, P. V. Bulaev, I. V. Budkin, I. D. Zalevsky. *Proc. 9th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*. St. Petersburg, Russia, 2001. - P. 63-66.
136. Karpov S.Yu. Indium segregation kinetics in InGaAs ternary compounds/S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov//Thin Solid Films. - 2000. - V.380. - P.71-74.
137. Yeoh T.S. Epitaxy of InAs quantum dots on self-organized two-dimensional InAs

- islands by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition/T. S. Yeoh, C.P. Liu, R. B. Swint, A. E. Huber, S. D. Roh, C. Y. Woo, K. E. Lee, J.J. Coleman// Appl. Phys. Lett. - 2001. - V.79. - No.2. - P. 221-223.
138. Gupta J.A. Laier perfection in ultrathin InAs quantum wells in GaAs(001)/J. A. Gupta, S. P. Watkins, A. D. Crozier, J. C. Woicik, D. A. Harrison, D. T. Jiang, I. J. Pickering, B. A. Karlin// Phys. Rev. B. - 2000. - V. 61. - No.3. - P. 2073-2084.
139. Бирюков А.А. Особенности использования четыреххлористого углерода в качестве источника акцепторной примеси для легирования квантовых ям InGaAs/А. А. Бирюков, Б. Н. Звонков, Е. А. Ускова, В. Я. Алешкин, В. Н. Шастин// *Материалы совещания Нанофотоника*, Н.-Новгород, 26-29 марта 2001 г. - С. 98-100.
140. Garcia J. M. Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001) /J. M. Garcia, J. P. Silveira, F. Briones //Appl. Phys. Lett. - 2000. - V.77. - No. 3. - P. 409-411

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Востоков Н.В. Особенности формирования Ge(Si) островков на релаксированных $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ буферных слоях /Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, О.А. Кузнецов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев // ФТП. – 2006. –Т.40.- №2. - С. 235-239.
- A2. Дроздов Ю.Н. Моделирование неоднородных твердых растворов ковалентных кристаллов и анализ деформационных эффектов в их свойствах /Ю.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, В.И. Шашкин // Поверхность. РСНИ. - 2006. - №5. –С.30-37.
- A3. Дроздов Ю.Н. Особенности фотолюминесценции Ge(Si)/Si(001) самоформирующихся островков, выращенных на напряженном $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слое /Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев, А.Н. Яблонский //ФТП. – 2006. –Т.40. №3. - С. 343-346.
- A4. Shaleev M.V. Photoluminescence of Ge(Si) self-assembled islands embedded in a tensile-strained Si layer /M.V. Shaleev, A.V. Novikov, A.N. Yablonsky, Y.N. Drozdov, D.N. Lobanov, Z.F. Krasil'nik, O.A. Kuznetsov //Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.88. –P.011914.
- A5. Шашкин В.И. Оптимизация температурного режима металлоорганической газофазной эпитаксии квантовых точек InAs(N) на GaAs(001) с интенсивной фотолюминесценцией вблизи 1,3 мкм /В.И. Шашкин, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова, О.И. Хрыкин, А.В. Мурель, Н.В. Востоков, Taek Kim, Yong-Jo Park //ФТП. -2006.- Т.40.- №4. –С.455-459.
- A6. Vostokov N.V. GeSi/Si(001) structures with self-assembled islands: growth and optical properties /N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, D.N. Lobanov, A.V. Novikov, M.V. Shaleev, A.N. Yablonskii, Z.F. Krasilnik, A.N. Ankudinov, M.S. Dunaevskii,

- A.N. Titkov, P. Lytvyn, V.U. Yukhymchuk, M.Ya. Valakh// Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers, edited by B.A.Joyce et al., Springer, 2005, printed in Netherlands, P.333-351.
- A7.Востоков Н.В. Получение релаксированных SiGe /Si(001) буферных слоев с малой шероховатостью поверхности / Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, О.А. Кузнецов, А.В. Новиков, В.А. Перевошиков, М.В. Шалеев// Микроэлектроника. – 2005. – 34. -№4. – С.243-250.
- A8.Востоков Н.В. Релаксированные буферные слои SiGe /Si(001), выращенные методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении/ Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, О.А. Кузнецов, А.В. Новиков, В.А. Перевошиков, М.В. Шалеев //ФТТ. - 2005. - Т.47. - №1. – С.44-46.
- A9.Востоков Н.В. Влияние предосаждения SiGe слоя на рост SiGe /Si(001) самоформирующихся островков / Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, А.Н. Яблонский, M. Stoffel, U. Denker, O.G. Schmidt, O.M. Горбенко, И.Л. Сошников// ФТТ. - 2005. - Т.47. - №1. – С.29-32.
- A10.Востоков Н.В. Изучение свойств структур с нанокластерами Al, внедренными в матрицу GaAs /Н.В. Востоков, С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.И. Корягин, А.В. Мурель, В.И. Шашкин//ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.92-95.
- A11. Danilov I. Spatial separation of vacancy and interstitial defects formed in Si by oxygen-ion irradiation at elevated temperature /I. Danilov, H. Boudinov, J. P. de Souza, Yu. N. Drozdov//Journal of Applied Physics. – 2005. – V.97. – P.076106.
- A12.Данилов Ю.А. Свойства слоев GaSb:Mn, полученных осаждением из лазерной плазмы /Ю.А. Данилов, Е.С. Демидов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников,

- В.В. Подольский// ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.8-12.
- A13. Данильцев В.М. Влияние параметров процесса МОГФЭ на свойства эпитаксиальных пленок GaInAsN/ В.М.Данильцев, Д.М.Гапонова, М.Н.Дроздов, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, Д.А.Пряхин, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин// ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.13-16.
- A14. Дроздов Ю.Н. Рентгеновская дифрактометрия эпитаксиальных гетероструктур с большим рассогласованием периодов решеток/ Ю.Н.Дроздов// Изв. РАН, Сер. физич. – 2005. - Т.69. - №2. - С.264-268.
- A15. Дроздов Ю.Н. Параболическое многослойное зеркало для дифрактометра ДРОН-4/ Ю.Н. Дроздов, А.А. Ахсахалян, А.Д.Ахсахалян, Е.Б. Ключенков, Л.А. Мазо, А.И. Харитонов//Поверхность. РСНИ. – 2005. - №5. - С. 33-37.
- A16. Дроздов Ю.Н. Влияние параметров сапфировых подложек на кристаллическое качество слоев GaN /Ю.Н. Дроздов, Н.В. Востоков, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, О.И. Хрыкин, А.С. Филимонов, В.И. Шашкин// ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.5-7.
- A17. Красильникова Л.В. Анализ коэффициента усиления и исследование люминесцентных свойств гетероструктур Si/SiGe:Er/Si, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в газовой фазе / Л.В. Красильникова, М.В. Степихова, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.П. Светлов, О.Б. Гусев// ФТТ. - 2005. - Т.47. - №1. – С.90-94.
- A18. Lobanov D.N. Growth and photoluminescence of Ge(Si) self-assembled islands obtained during the deposition of Ge on a strained SiGe layer /D.N. Lobanov, A.V. Novikov, N.V. Vostokov, Y.N. Drozdov, A.N. Yablonskiy, Z.F. Krasilnik, M. Stoffel, U. Denker, O.G. Schmidt// Optical Materials. – 2005. – V.27. -P. 818-821.

- A19. Мурель А.В. Электролюминесцентные свойства гетероструктур с квантовыми ямами GaInNAs /А.В. Мурель, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова, В.И. Шашкин, В.Б. Шмагин, О.И. Хрыкин// ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.38-40.
- A20. Пряхин Д.А. Получение слоев BGaAs методом МОГФЭ на подложках GaAs /Д.А. Пряхин, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова, А.В. Мурель, В.И. Шашкин, S. Rushworth//ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.17-20.
- A21. Shaleev M.V. Ge self-assembled islands grown on SiGe/Si(001) relaxed buffer layers/ M.V. Shaleev, A.V. Novikov, O.A. Kuznetsov, A.N. Yablonsky, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, D.N. Lobanov, Z.F. Krasilnik //Materials Science and Engineering B. – 2005. – V.124-125C. - P.466-469.
- A22. Хрыкин О.И. Особенности эпитаксиального наращивания GaN при пониженном давлении в реакторе МОГФЭ/ О.И. Хрыкин, А.В. Бутин, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, В.И. Шашкин//ФТП. –2005. - Т.39. - №1. - С.21-24.
- A23. Шенгуров В.Г. Гетерозэпитаксия легированных эрбием слоев кремния на сапфире / В.Г. Шенгуров, Д.А. Павлов, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, П.А. Шиляев, М.В. Степихова, Л.В. Красильникова, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник //ФТТ. - 2005. - Т.47. - №1. – С.86-89.
- A24. Гапоненко Н.В. Фотолюминесценция ионов эрбия в ксерогеле оксида титана в матрицах пористого анодного оксида алюминия/ Н.В. Гапоненко, Д.А. Циркунов, Г.К. Маляревич, Е.А. Степанова, А.В. Мудрый, О.Б. Гусев, М.В. Степихова, Л.В. Красильникова, Ю.Н. Дроздов// Ж. прикладной спектроскопии. - 2005. - Т.72. - №1. - С.94-98.
- A25. Андриянова Н.А. Структура и свойства привитых сополимеров

- акрилонитрила с хитозаном/ Н.А. Андриянова, Л.А. Смирнова, Ю.Н. Дроздов, Т.А. Грачева//Ж. прикладной химии. - 2005. - Т.78. - Вып.6. - С.984-988.
- A26. Востоков Н.В. Формирование нанокластеров Al и их заращивание слоем GaAs в условиях металлоорганической газофазной эпитаксии /Н.В. Востоков, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, В.И. Шашкин //Изв. РАН. Сер. физич. – 2004. - Т.68. – №1. - С.55-57.
- A27. Дроздов Ю.Н. Многослойные периодические структуры GaAsN-InGaAs, согласованные по периоду с GaAs / Ю.Н. Дроздов, В.М.Данильцев, Д.М.Гапонова, А.В.Мурель, М.Н.Дроздов, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Изв. РАН. Сер. физич. – 2004. - Т.68. - №1. - С.75-77.
- A28. Дроздов Ю.Н. Фотолюминесценция частично релаксированных слоев InGaAs / Ю.Н. Дроздов, Ю.А.Данилов, Б.Н.Звонков, Ю.В.Васильева, Н.В.Востоков, А.В.Мурель //Изв. РАН, Сер. физич. – 2004. - Т.68. - №1. - С.78-80.
- A29. Светлов С.П. Структурные и фотолюминесцентные свойства гетероэпитаксиальных слоев кремния на сапфире /С.П.Светлов, В.Ю.Чалков, В.Г.Шенгуров, Ю.Н. Дроздов, З.Ф.Красильник, Л.В.Красильникова, М.В.Степихова, Д.А.Павлов, П.А.Шиляев, А.Ф.Хохлов //ФТТ. –2004. -Т.46. - №1. - С.15-17.
- A30. Востоков Н.В. Исследование слоев GaN, выращенных на сапфире методом газофазной эпитаксии с использованием диметилгидразина и аммиака / Н.В. Востоков, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, А.Ю. Лукьянов, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Изв. РАН, Сер. Физич. -2004. - Т.68. - №1. - С.101-104.
- A31. Бузынин Ю.Н. Буферные слои InGaAs на подложках пористого GaAs /

- Ю.Н.Бузынин, Н.В.Востоков, Д.М.Гапонова, С.А.Гусев, Ю.Н. Дроздов, Б.Н.Звонков, З.Ф.Красильник //Изв. РАН, Сер. физич. – 2003. –Т.67. - №4. - С.579-582.
- A32. Быков Ю.В. Диффузионные процессы в полупроводниковых структурах при микроволновом отжиге / Ю.В.Быков, А.Г.Еремеев, Н.А.Жарова, И.В.Плотников, К.И.Рыбаков, М.Н.Дроздов, Ю.Н. Дроздов, В.Д.Скупов //Изв. Вузов. Радиофизика. – 2003. -Том.XLVI. - №8-9, С.836-843.
- A33. Востоков Н.В.Фотолюминесценция структур с самоорганизованными наноостровками GeSi/Si(001)/ Н.В.Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф.Красильник, Д.Н.Лобанов, А.В.Новиков, А.Н.Яблонский //Изв. РАН, Сер. физич. - Т.67. - 2003. - №2. - С.159.
- A34. Востоков Н.В. Влияние катионного состава на сверхпроводящие и микроструктурные свойства тонких пленок YBaCuO / Н.В.Востоков, С.В.Гапонов, Б.А.Грибков, Ю.Н. Дроздов, Д.В.Мастеров, В.Л.Миронов, Ю.Н.Ноздрин, Е.Е.Пестов //ФТТ. – 2003. - Т.45. - №11. – С.1928.
- A35. Daniltsev V.M. InGaAsN/GaAs QD and QW structures grown by MOVPE / V.M. Daniltsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, D.M. Gaponova, O.I. Khrykin, A.V. Murel, V.I. Shashkin, N.V. Vostokov // J. Crystal Growth. – 2003. – V.248. - P.343-347.
- A36. Drozdov Yu.N. Cross-Sectional AFM of GaAs-based Multilayer Heterostructure with Thin AlAs Marks /Yu.N.Drozdov, V.M.Danil'tsev, N.V.Vostokov, G.L.Pakhomov, V.I.Shashkin //Physics of Low-Dimensional Structures. – 2003. - Vol.3/4. - P.49-54.
- A37. Дроздов Ю.Н. Модуляция большеугловых рентгеновских дифракционных отражений сверхперiodом рентгеновских зеркал и полупроводниковых

- многослойников / Ю.Н. Дроздов, С.А. Гусев, Е.Н. Садова, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Поверхность. РСНИ.- 2003. - №2. - С.67-72.
- A38. Дроздов Ю.Н. Сегрегация индия при выращивании квантовых ям InGaAs/GaAs в условиях газофазной эпитаксии / Ю.Н. Дроздов, Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, М.Н. Дроздов, О.И. Хрыкин, В.И.Шашкин //ФТП. - 2003. - Т.37. - В.2. - С.203-208.
- A39. Дроздов Ю.Н. Сокращенный способ рентгеновского дифракционного сканирования обратного пространства частично релаксированных слоев и островков / Ю.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, З.Ф. Красильник, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Поверхность. РСНИ. – 2003. - №5. - С.22-26.
- A40. Moldavskaya L.D. Infrared lateral photoconductivity of InGaAs quantum dot heterostructures grown by MOCVD / L.D. Moldavskaya, V.I. Shashkin, M.N. Drozdov, Yu. N. Drozdov, V.M. Daniltsev, A.V. Murel, B.A. Andreev, A.N. Yablonsky, S.A. Gusev, D.M. Gaponova, O.I. Khrykin, A.Yu. Luk'yanov, E.N. Sadova //Physica E. – 2003. – V.17. –P.634-635.
- A41. Novikov A.V. Photoluminescence of Ge(Si)/Si(001) self-assembled islands in the near infra-red wavelength range / A.V. Novikov, D.N. Lobanov, A.N.Yablonsky, Yu.N. Drozdov, N.V. Vostokov, Z.F. Krasil'nik // Physica E. –2003. – V.16. P.467-472.
- A42. Шашкин В.И. Исследование ИК фотопроводимости в селективно легированных гетероструктурах InGaAs/GaAs с квантовыми точками / В.И. Шашкин, Б.А. Андреев, Д.М. Гапонова, С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.Ю. Лукьянов, Л.Д. Молдавская, А.В. Мурель, Е.Н. Садова, О.И. Хрыкин, А.Н. Яблонский //Изв. РАН. Сер. физич. –2003. –

Т.67. - №2. - С.208-210.

A43. Бузынин Ю.Н. Эпитаксиальные структуры соединений $A^{III}B^V$ на фианите / Ю.Н. Бузынин, В.В. Осико, Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломова, А.Е. Лукьянов, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, О.И. Хрыкин, А.В. Мурель //Изв. РАН. Сер. физич. – 2002. - Т.66. - №9. - с.1345-1350.

A44. Валах М.Я. Влияние диффузии Si на рост, параметры и фотолюминесценцию самоорганизующихся островков GeSi (001) / М.Я. Валах, Н.В. Востоков, С.А. Гусев, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, Л.Д. Молдавская, Ю.Н. Дроздов, А.В. Новиков, В.В. Постников, М.В. Степихова, Н. Усами, Ю Ширази, В.А. Юхимчук //Изв. РАН. Сер. физич. – 2002. - Т.66. - №2. - С.161-164.

A45. Востоков Н. В. Низкоэнергетическая фотолюминесценция структур с GeSi/Si(001) самоорганизующимися наноструктурами / Н. В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З. Ф. Красильник, Д. Н. Лобанов, А. В. Новиков, А. Н. Яблонский //Письма в ЖЭТФ. – 2002. - Т.76. - Вып. 6. - С. 425-429.

A46. Drozdov Yu.N. SPM investigations of the morphology features and local electric properties of HTS YBaCuO thin films / Yu.N. Drozdov, S.V.Gaponov, B.A.Gribkov, D.V.Masterov, V.L.Mironov, Yu.N.Nozdrin, N.V.Vostokov //Phys. Low-Dim. Struct. – 2002. – No.5/6. - P.39-46.

A47. Данильцев В.М. Оптические и электрофизические свойства эпитаксиальных слоёв $GaAs_{1-x}N_x$, выращенных на GaAs методом МОГФЭ / В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин, Д.Г. Ревин, Д.М. Гапонова //Изв. РАН, Сер. физич. - 2002. - Т.66. - №2. - С.193-195.

A48. Novikov A.V. Strain-driven alloying sizes, shape and photoluminescence of

- GeSi/Si (100) self-assembled islands / A.V. Novikov, B.A.Andreev, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya A.N. Yablonsky, M. Miura, N. Usami, Y. Shiraki, M.Ya.Valakh, N.V. Mesters, J. Pascual //Materials Science and Engineering B. - 2002. –V. 89. – P.62-65.
- A49. Орлов Л.К. Релаксация упругих напряжений в буферных слоях на основе пористых напряженных сверхрешеток / Л.К. Орлов, Н.Л. Ивина, Ю.Н. Дроздов, Н.И. Алябина //Письма в ЖТФ. – 2002. - Т.28. – С.241.
- A50. Шенгуров В.Г. Светоизлучающие слои твердого раствора кремний-германий, легированного эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии / В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, Б.Я. Бэр, Ю.Н. Дроздов, А.Н. Яблонский //ФТП. – 2002. - Т.36. - №6. - С.662-665.
- A51. Востоков Н.В. Исследование структур со сдвоенными слоями InGaAs вблизи перехода через критическую толщину /Н.В.Востоков, Д.М.Гапонова, В.М.Данильцев, М.Н.Дроздов, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Микросистемная техника. – 2001. - №12. - С.18-22.
- A52. Востоков Н.В. Применение селективного химического травления для исследования зарощенных слоев и самоорганизованных квантовых точек в гетероструктурах Al/InGaAs/GaAs методом атомно-силовой микроскопии /Н.В.Востоков, В.М.Данильцев, М.Н.Дроздов, Ю.Н.Дроздов, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин, И.Ю.Шулешова //Микросистемная техника. – 2001. - №11. - С.35-37.
- A53. Vostokov N.V. The relation between composition and sizes of GeSi/Si(001) islands grown at different temperatures / N.V. Vostokov, S.A. Gusev, Yu. N. Drozdov, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov,

- Z.F. Krasil'nik //Phys. Low-Dim. Struct.- 2001. - No.3/4. - P.295-302.
- A54. Vostokov N.V. Investigation of InGaAs based double quantum well heterostructures near the critical thickness transition / N.V. Vostokov, D.M. Gaponova, V.M. Daniltsev, A.V. Murel, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin, I.Yu. Shuleshova //Phys. Low-Dim. Struct. – 2001. – No.3/4. P.303-308.
- A55. Воробьев А.К. Особенности получения и свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника YBaCuO, не содержащих вторичных фаз / А.К. Воробьев, Н.В. Востоков, С.В. Гапонов, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Ю.Н. Ноздрин //Письма в ЖТФ. –2001. - Т.27. - В.5. – С.50-56.
- A56. Гавриленко В.И. Исследование морфологии поверхности слоев Ge и GeSi, выращенных методом газофазной эпитаксии на подложках Ge(111) / В.И. Гавриленко, Ю.Н. Дроздов, О.А. Кузнецов, Н.В. Лазарева, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, Д.О. Филатов //Поверхность. РСНИ. –2001. – Вып.2. - С.102-104.
- A57. Danil'tsev V.M. A New Approach to AFM Investigation of Buried Al/In_xGa_{1-x}As/GaAs Interfaces and Quantum Dots /V.M. Danil'tsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin, I.Yu. Shuleshova, N.V. Vostokov //Physics of Low-Dimensional Structures. – 2001. - Vol.3/4. - P.321-326.
- A58. Ю.Н. Дроздов. Рентгеновская дифрактометрия в комплексе методов исследования эпитаксиальных структур/ Ю.Н. Дроздов// Вестник ННГУ. Серия Физика твердого тела. – 2001. - Вып. 1(4). - С.23-30.
- A59. Дроздов Ю.Н. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей на многослойных эпитаксиальных структурах/ Ю. Н. Дроздов, Л.Д. Молдавская //Физика твердого тела. Лабораторный практикум под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. М.: Высшая школа. - 2001. - С.171-202.

- A60. Дроздов Ю.Н. Рентгенография высокотемпературного сверхпроводника YBaCuO/ Ю. Н. Дроздов, Ю. Н. Сафьянов //Физика твердого тела. Лабораторный практикум под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. М.: Высшая школа. - 2001. - С.131-134.
- A61. Дроздов М.Н. Субнанометровое разрешение по глубине при послойном анализе с использованием скользящих Оже-электронов/ М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Ю.Н.Дроздов, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Письма в ЖТФ. - 2001. - Т.27. - В.5. – С.59-66.
- A62. Светлов С.П. Гетероэпитаксиальные структуры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$, полученные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией кремния в среде GeH_4 / С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, З.Ф. Красильник, Ю.Н. Дроздов, Б.А. Андреев //Изв. РАН. Сер. физич. - 2001. - Т.65. – Вып.2. - С.203-206.
- A63. Shashkin V. Microstructure and Properties of Aluminum Contacts Formed on GaAs(100) by Low Pressure Chemical Vapor Deposition with Dimethylethylamine Alane Source /V.Shashkin, S.Rushworth, V.Daniltsev, A.Murel, Yu.Drozдов, S.Gusev, O.Khrykin, N.Vostokov //Journal of Electronic Materials. – 2001. - Vol.30. – No.8. - P.980-986.
- A64. Бузынин Ю.Н. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs, InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках пористого арсенида галлия / Ю.Н. Бузынин, С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Письма в ЖТФ. – 2000. - Т.26. - №7. – С.64-69.
- A65. Бузынин Ю.Н. Пористый арсенид галлия с кластерами мышьяка / Ю.Н. Бузынин, С.А. Гусев, А.В. Мурель //ЖТФ. - 2000. - Т.70. - Вып.5. – С.128-

- A66. Востоков Н.В. Формирование и заращивание квантовых точек InAs в процессе металлорганической газофазной эпитаксии /Н.В.Востоков, В.М.Данильцев, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Поверхность. РСНИ. – 2000. - №7. - С.17-21.
- A67. Востоков Н.В. Формирование и исследование металлических нанобъектов Al на GaAs /Н.В.Востоков, В.М.Данильцев, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Поверхность. РСНИ. – 2000. - №11. - С.84-88.
- A68. Vostokov N.V. Transition from «doom» to «pyramid» shape of self-assembled GeSi islands / N.V. Vostokov, I.V. Dolgov, Yu. N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov, D.O.Filatov //J. of Cryst. Growth. - 2000. - V.209. – P.302-305.
- A69. Дроздов Ю.Н. Рентгенооптическая схема для дифракционного исследования полупроводниковых квантовых слоев и точек / Ю.Н. Дроздов, Л.Д. Молдавская, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, А.В. Новиков, В.В. Постников //Поверхность. РСНИ. – 2000. - №1. – С. 136-139.
- A70. Востоков Н.В. Упругие напряжения и состав самоорганизующихся nanoостровков GeSi на Si(100) /Н.В. Востоков, С.А. Гусев, И.В. Долгов, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.И. Лобанов, Л.Д. Молдавская, А.В. Новиков, В.В. Постников, В.В. Филатов //ФТП. – 2000. - Т.34. - Вып.1. – С.8-12.
- A71. Krasil'nik Z.F. The elastic strain and composition of self- assembled GeSi islands on Si(001) /Z.F. Krasil'nik, I.V. Dolgov, Yu. N. Drozdov, D.O. Filatov, S.A. Gusev, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.V. Novikov, V.V. Postnikov, N.V.Vostokov //Thin Solid Films. - 2000. V.367. – P.171-175.

- A72. Vorobiev A.K. Study of correlation between the microstructure and phase inhomogeneities of Y-Ba-Cu-O epitaxial films and their DC and microwave properties / A.K. Vorobiev, Yu.N. Drozdov, S.A. Gusev, V.L. Mironov, N.V. Vostokov, E.B. Kluev, S.V. Gaponov, V.V. Talanov //Supercond. Sci. Technol. – 1999. - V.12. - P.908-911.
- A73. Дроздов Ю.Н. Использование принципа сохранения симметрии в анализе микроструктур / Ю.Н. Дроздов// Вестник ННГУ. Сер. "Физика твердого тела". Вып.1. – 1998. - С.123-131.
- A74. Дроздов Ю.Н. Рентгеновская дифрактометрия 10нм-пленок YBaCuO / Ю.Н. Дроздов, Л.Д. Молдавская, А.Е. Парафин //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1998. -№10. - С.13-19.
- A75. Дроздов Ю.Н. Влияние низкотемпературного отжига на свойства тонких пленок YBaCuO /Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Письма в ЖТФ. – 1998. - Т.24. - Вып.1. - С.55-58.
- A76. Толмачев В.А. Гетероэпитаксия слоев $Si_{1-x}Ge_x$ на Si(100) из атомарного потока Si и молекулярного потока GeH_4 / В.А.Толмачев, Л.К. Орлов, С.П. Светлов, Р.А. Рубцова, Н.Д. Гудкова, А.В. Корнаухов, А.В. Потапов, Ю.Н. Дроздов //Кристаллография 1998. - Т.43. - №3. –С.535-540.
- A77. Drozdov Yu.N. Surface morphology, microstructure and electrical properties of Y-Ba-Cu-O thin films /Yu.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluev, Yu.N. Nozdrin, V.V. Talanov, A.K. Vorobyev //IEEE Transaction on Appl. Supercond. – 1997. - Vol.7. -No.2. –P. 1642-1645.
- A78. Drozdov Yu.N. Relationship Between Electrical Properties and Crystallinity of YBaCuO Ultrathin Films /Yu.N. Drozdov, Yu.N. Nozdrin, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, V.V. Talanov, A.V. Varganov, E.A. Vopilkin //IEEE Transactions on

- Applied Superconductivity. – 1997. - Vol.7. - No.2. - P.1494-1497.
- A79. Дроздов Ю.Н. Свойства тонких пленок PbZrTiO_3 , полученных методом лазерного распыления / Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Н.Н. Салащенко, Л.А. Суслов //Изв. АН. Сер. физич. – 1997. - Т.61. - №2. - С.372-374.
- A80. Дроздов Ю.Н. Слои фуллерена C_{60} на слюде и сапфире / Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Н.Е. Лентовская, Л.А. Мазо, Л.А. Суслов //Поверхность. – 1997. - Вып.3. - С.8-13.
- A81. Дроздов Ю.Н. Свойства тонких пленок LaSrCoO_3 , полученных методом лазерного распыления / Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Н.Н. Салащенко, Л.А. Суслов //Неорганические материалы. – 1997. - Т.33. - Вып.6. –С.765-768.
- A82. Бузынин Ю.Н. Пористый арсенид галлия / Ю.Н. Бузынин, С.А. Гусев, З.Ф. Красильник, А.В. Мурель, Д.Г. Ревин, В.И. Шашкин, И.Ю. Шулешова //Поверхность. РСНИ. – 1996. -№5. - С.40-45.
- A83. Варганов А.В. Структура и транспортные свойства сверхтонких пленок YBaCuO /А.В. Варганов, Е.А. Вopilкин, П.П. Вышеславцев, Ю.Н. Дроздов, Ю.Н. Ноздрин, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, В.В. Таланов //Письма в ЖЭТФ. – 1996. - Т.63. - Вып.8. - С.608-613.
- A84. Drozdov Yu.N. Microstructure and electrical properties of YBSO films / Yu.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Klunchov, Yu.N. Nozdrin, V.V. Talanov, B.A. Volodin, A.K. Vorobyev //Supercond. Sci. Tecnol. – 1996.- V.9. – P. A166-A169.
- A85. Дроздов М.Н. Сверхвысокое разрешение при послойном оже-анализе гетеро структур InGaAs/GaAs с глубоко залегающими квантовыми ямами / М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, Д.В. Мастеров, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин //Письма в ЖТФ. – 1996. - Т.22. - Вып.18. - С.61-66.

- A86. Данильцев В.М. Осаждение пленок алюминия на арсенид галлия в процессе металлоорганической газофазной эпитаксии с использованием триметиламинала / В.М. Данильцев, С.А. Гусев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин, Б.М. Булычев //Поверхность. РСНИ. –1996. №1. - С.36-41.
- A87. Белов Р.К. Транспортные свойства и структура тонких ВТСП пленок системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ / $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при магнетронном напылении / Р.К. Белов, Б.А. Володин, А.К. Воробьев, П.П. Вышеславцев, С.А. Гусев, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, Ю.Н. Ноздрин, В.В. Таланов //Физика твердого тела. – 1995. - Т.37. - Вып.3. - С.785-798.
- A88. Belov R.K. YBaCuO Thin Films on Sapphire up to 2-inch-diameter for Microwave Applications /R.K. Belov, Y.N. Drozdov, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, A.Yu. Klimov, E.B. Kluenkov, K.V. Morozov, Y.N. Nozdrin, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, A.N. Reznik, V.V. Talanov, A.V. Varganov, B.A. Volodin, A.K. Vorobyev, P.P. Visheslavitzev, V.I. Abramov, B.B. Tagunov, I.B. Vendik, V.N. Osadchiy, V.O. Sherman, A.A. Svishev //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1995. - Vol.5. - No.2. - P.1797-1800.
- A89. Володин Б.А. YBCO - тонкие пленки большого размера для СВЧ-применений / Б.А. Володин, А.К. Воробьев, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, Ю.Н. Ноздрин, А.И. Сперанский, В.В. Таланов //Письма в ЖТФ. -1995. - Т.21. - Вып.16. - С.90-94.
- A90. Белов Р.К. Эпитаксиальные пленки на сапфире для СВЧ применений /Р.К. Белов, А.В. Варганов, Б.А. Володин, А.К. Воробьев, С.В. Гапонов, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, К.В. Морозов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, В.В. Таланов //Письма в ЖТФ.-1994. - Т.20. - Вып.11. - С.1-5.

- A91. Володин Б.А. Исследование эпитаксиальных слоев окиси циркония на сапфире /Б.А. Володин, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин //Неорганические материалы. - 1994. - Т.30. - №11. - С.1440-1442.
- A92. Дроздов Ю.Н. Структурные и диэлектрические свойства пленок PZT, полученных методом лазерного распыления / Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Л.А.Суслов // Ж. техн. Физики. –1994. - Т. 64. - Вып. 10. – С. 185-188.
- A93. Кузнецов О.А Структура и спектры комбинационного рассеяния света сверхрешеток Ge-Si, выращенных гидридным методом / О.А Кузнецов, Л.К. Орлов, Н.Г. Калугин, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, В.И. Вдовин, М.Г. Мильвидский //Физика твердого тела. - 1994. - Т. 36. - В. 3. - С.726-735.
- A94. Батукова Л.М. Свойства δ -легированных углеродом слоев GaAs, полученных МОС-гидридной эпитаксией / Л.М. Батукова, Т.С. Бабушкина, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, И.Г. Малкина, Т.Н. Янькова //Неорганические материалы. – 1993. - Т. 29. - № 3. – С.308-312.
- A95. Дроздов Ю.Н. О триклинной деформации псевдоморфных слоев на подложках с разориентированным срезом /Ю.Н. Дроздов//Кристаллография. – 1993. - Т. 38. - Вып.3. - С. 189-193.
- A96. Кузнецов О.А. Сверхрешетки Ge-Ge_{1-x}Si_x, полученные гидридным методом /О.А. Кузнецов, Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, В.М. Воротынцев, М.Г. Мильвидский, В.И.Вдовин, Р. Карлес, Г. Ланда //ФТП. – 1993. – Т. 27. - В. 10. - С.1591-1598.
- A97. Алешкин В.Я. Напряженные сверхрешетки GaAs/GaP, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии /В.Я. Алешкин, Т. Бабушкина, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, И.Г. Малкина, Ю.Н. Сафьянов //Высокочистые вещества. – 1992.

– Вып. 5-6. – С.207-210.

A98. Алешкин В.Я. Переходные области в гетероструктурах $\text{InP-InAs}_x\text{P}_{1-x}$, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии / В.Я. Алешкин, А.В. Аншон, Т.С. Бабушкина, Е.В. Демидов, Е.Р. Демидова, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, И.Г. Малкина, Т.Н. Янькова // Высокочистые вещества. – 1991. - Вып. 6. – С.163-167.

A99. Абросимова Л.И. Исследование гетероэпитаксиальных структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ полученных в вакууме / Л.И. Абросимова, Т.С. Кунцевич, В.А. Толомасов, Ю.Н. Дроздов //Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. – 1990. - Т. 26. - Вып. 10. – С.2009-2012.

A100. Орлов Л.К. Энергетические диаграммы и электрические характеристики сверхрешеток $\text{Ge-Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ с напряженными слоями / Л.К. Орлов, О.А. Кузнецов, Р.А. Рубцова, Ю.А. Романов, А.Н. Чернов Ю.Н. Дроздов //Физика твердого тела. – 1990. - Т. 32. - № 7. – С.1933-1940.

A101. Ершов С.Н., Гурылев Б.В., Озеров А.Б., Василевский М.И., Зорин А.Д., Дроздов Ю.Н.//Авторское свидетельство СССР, №285436 от 01.11.1988. Приоритет от 07.01.1988.

A102. Орлов Л.К. Спектры электроотражения света от поверхности сверхрешеток $\text{Ge-Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ / Л.К. Орлов, О.А. Кузнецов, Ю.Н. Дроздов//ФТП. – 1987. - Т. 21. - Вып. 11. –С.1962-1967.

Тезисы докладов конференций

A103. Антонов А.В. Исследование слоев GaAs на релаксированном буфере InGaAs методом комбинационного рассеяния/ А.В. Антонов, Л.В. Гавриленко, Ю.Н. Дроздов, А.А. Дубинов, Б.Н. Звонков// "Нанопизика и Нанозлектроника". Материалы симпозиума. Нижний Новгород, 25-29 марта

2005г.- Том 2. - С.340-341.

A104. Ахсахалян А.А. Коллимирующие зеркала для дифрактометров ДРОН /А.А. Ахсахалян, А.Д. Ахсахалян, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, Н.Н. Салашенко, А.И. Харитонов// Материалы Симпозиума "Нанопизика и Наноплектроника", Нижний Новгород, 2005. - Том 2. - С.512-513.

A105. Дроздов Ю.Н. Исследование твердых растворов замещения ковалентных кристаллов с помощью модели валентных сил/ Ю.Н. Дроздов//XXIV научные чтения имени ак. Н.В. Белова, Нижний Новгород, 19-20 декабря 2005 г. Тезисы докладов. –С.24.

A106. Дроздов Ю.Н. Моделирование упругой деформации квантовых точек и анализ деформационных эффектов в их оптических свойствах /Ю.Н.Дроздов, В.М.Данильцев, Л.Д.Молдавская, А.В.Новиков, В.И.Шашкин // "Нанопизика и Наноплектроника". Материалы симпозиума. Нижний Новгород, 25-29 марта 2005г.- Том 2. - С.320-321.

A107. Востокоев Н.В. Формирование нанокластеров Al и их заращивание слоем GaAs в условиях металлоорганической газопазной эпитаксии /Н.В.Востокоев, В.М.Данильцев, М.Н.Дроздов, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, В.И.Шашкин //Материалы всероссийского совещания “Нанопотоника”, Нижний Новгород, 17-20 марта, 2003. - С.363.

A108. Shashkin V. Cross-sectional AFM of GaAs-based multiplayer heterostructure with thin AlAs marks /V.Shashkin, N.Vostokov, V.Daniltsev, Yu.Drozдов, G.Pakhomov //10th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy: Booklet of Extended Abstracts, Italy, Lecce, June 8-11, 2003. - P.171-173.

A109. Shashkin V. Aluminum nanoparticles embedded into GaAs: deposition and epitaxial overgrowth by MOCVD /V.Shashkin, V.Daniltsev, M.Drozдов,

- Yu.Drozdov, A.Murel, N.Vostokov, S.Rushworth //10th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy: Booklet of Extended Abstracts, Italy, Lecce, June 8-11, 2003. - P.79-82.
- A110. Дроздов Ю.Н. Исследование фотолюминесценции в квантовых ямах InGaAs с размытой гетерограницей/ Ю.Н. Дроздов, В.Я. Алешкин, Д.М. Гапонова, М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин// Нанофотоника. Материалы совещания. Н.Новгород 11-14 марта 2002 г. - С. 219.
- A111. Vostokov N.V. Investigation of *InGaAs* Based Double - Quantum Well Heterostructures Near the Critical Thickness Transition /N.V.Vostokov, D.M.Gaponova, V.M.Daniltsev, Yu.N.Drozdov, O.I.Khrykin, A.V.Murel, V.I.Shashkin, I.Yu.Shuleshova //Proceedings of International Workshop “Scanning probe microscopy-2001”, Nizhny Novgorod, February 26. – March 1, 2001. - P.88-89.
- A112. Данильцев В.М. О вхождении азота в слои GaNAs в условиях металлоорганической газофазной эпитаксии /В.М. Данильцев, Д.М. Гапонова, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, А.В. Мурель, Д.Г. Ревин, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин, А.П. Котков// V Российская конференция по физике полупроводников. Н.Новгород, 10 – 14 сентября 2001г. Тезисы докладов. - С.326.
- A113. Danil'tsev V.M. A New Approach to AFM Investigation of Buried Al/In_xGa_{1-x}As/GaAs Interfaces and Quantum Dots /V.M.Danil'tsev, M.N.Drozdov, Yu.N.Drozdov, O.I.Khrykin, V.I.Shashkin, I.Yu.Shuleshova, N.V.Vostokov //Proceedings of International Workshop “Scanning probe microscopy-2001”, Nizhny Novgorod, February 26. – March 1, 2001. - P.91-93.

- A114. Дроздов Ю.Н. Исследование структур со сдвоенными слоями InGaAs вблизи перехода через критическую толщину /Ю.Н.Дроздов, Н.В.Востоков, Д.М.Гапонова, В.М.Данильцев, М.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //V Российская конференция по физике полупроводников: Сборник Тезисы докладов, Нижний Новгород, 10-14 сентября 2001. - С.324.
- A115. Хрыкин О.И. Получение и исследование эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ на подложках GaAs(001)/ О.И. Хрыкин, Д.М. Гапонова В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, А.В. Мурель, Д.Г. Ревин, В.И. Шашкин, Н.Д. Гришнова// V Российская конференция по физике полупроводников. Н.Новгород, 10 – 14 сентября 2001г. Тезисы докладов. - С.331.
- A116. Востоков Н.В. Формирование и исследование металлических нанобъектов Al на GaAs /Н.В.Востоков, В.М.Данильцев, Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Материалы всероссийского совещания "Зондовая микроскопия – 2000", Нижний Новгород, 28 февраля-2 марта, 2000. - С.176-179.
- A117. Дроздов Ю.Н. Совместное использование рентгеновской дифрактометрии и оже-профилирования для анализа переходных слоев в полупроводниковых структурах с квантовыми ямами /Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, Д.В. Мастеров, Л.Д. Молдавская // Нанопотоника. Материалы совещания. Нижний Новгород, 20-23 марта 2000 г.- С.246-249.
- A118. Востоков Н.В. Исследование процессов формирования и зарастивания квантовых точек InAs в условиях металлоорганической газофазной эпитаксии с помощью зондовой микроскопии /Н.В.Востоков, В.М.Данильцев,

- Ю.Н.Дроздов, А.В.Мурель, О.И.Хрыкин, В.И.Шашкин //Материалы всероссийского совещания “Зондовая микроскопия - 99”, Нижний Новгород, 10-13 марта, 1999. - С.50-53.
- A119. Shashkin V.I. Growth of InAs quantum dots and GaAs Cap-layers by MOVPE /V.I. Shashkin, V.M. Danil'tsev, Yu.N. Drozdov, O.I. Khrykin, A. Murel, N.V. Vostokov //8th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy and Related Growth Techniques: Workshop proceedings, Prague, June 8-11, 1999. - P.159-162.
- A120. Parafin A.E. Low temperature annealing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films / A.E. Parafin, Y.N. Drozdov, S.A. Pavlov //Applied Superconductivity Conference: Program and Abstracts, Palm Desert, California, USA, September 13-18, 1998. - P.310.
- A121. Drozdov Yu.N. Low temperature annealing of YBaCuO thin films / Yu.N. Drozdov, A.E. Parafin, S.A. Pavlov //X Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High Temperature Superconductivity: Program and abstracts, Nizhny Novgorod, Russia, September 11-15, 1997. - P.133.
- A122. Drozdov Yu.N. Thickness dependencies of effective microwave surface impedance and crystallinity of laser ablated YBaCuO ultrathin and thin films on LaAlO_3 substrate /Yu.N. Drozdov, Yu.N. Nozdrin, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, V.V. Talanov, E.A. Vopilkin, P.P. Vysheslavl'tzev //IX Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High Temperature Superconductivity: Program and abstracts, Gabelbach, Germany, September 22-25, 1996. – P.S3.
- A123. Belov R.K. Microstructure and electrical properties of laser ablated YBaCuO ultrathin films /R.K. Belov, Y.N. Drozdov, Y.N. Nozdrin, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, V.V. Talanov, A.V. Varganov, P.P. Visheslavl'tzev, E.A. Vopilkin //VIII Trilateral

German-Russian-Ukrainian seminar on HTSC: Program and abstracts, Lviv, Ukraine, September 06-09, 1995. – P.S.6. - P6-16.

A124. Belov R.K. Microstructure and electrical properties of laser ablated YBaCuO ultrathin films /R.K. Belov, Y.N. Drozdov, Y.N. Nozdrin, A.E. Parafin, S.A. Pavlov, V.V. Talanov, A.V. Varganov, P.P. Visheslavytzev, E.A. Vopilkin //VIII Trilateral German-Russian-Ukrainian seminar on HTSC: Program and abstracts, Lviv, Ukraine, September 06-09, 1995. – P.S.6. - P6-16.

A125. Дроздов Ю.Н. Простая оценка влияния деформации подложки на результаты анализа упругих напряжений в эпитаксиальных слоях/ Ю.Н. Дроздов //Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания "Применение МОС для получения неорганических покрытий и материалов", Нижний Новгород, 16-18 сентября 1991. - Часть II. - С.104-105.

A126. Дроздов Ю.Н. Простой рентгеновский способ определения периода решеток упруго деформированных слоев/Ю.Н. Дроздов, В.М. Генкин//Тезисы докладов II Совещания по Всесоюзной межвузовской программе "Рентген", Черновцы, 20-25 сентября 1987. - С.178-179.

A127. Дроздов Ю.Н. Особенности рентгенодифрактометрического исследования ступенчатых сверхрешеток/ Ю.Н. Дроздов, О.А. Кузнецов//VII Конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 9-13 июня 1986 г.: Тезисы. Том 2. -С.175-176.