

УДК 539.24:27:548.73

Ю. П. ХАПАЧЕВ, А. В. КОЛПАКОВ, Г. Ф. КУЗНЕЦОВ,
Р. Н. КУЗЬМИН**ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА С КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРОЙ**

В ряде работ [1—3] по дифракции рентгеновских лучей в эпитаксиальных пленках экспериментально было обнаружено значительное уширение дифракционных пиков, которое не могло быть объяснено в рамках представлений об обычных источниках уширения линий. Поэтому в работе [1] было высказано предположение о неоднородном распределении компонент твердого раствора по глубине пленки. В [2, 3] это предположение было доказано путем сопоставления ширины дифракционной линии от пленки твердого раствора с шириной линии эталона, в качестве которого использовали эпитаксиальные пленки одной из компонент твердого раствора.

В работе [4] для объяснения уширения дифракционного пика была предложена модель диффузионной зоны с изменяющимся межплоскостным расстоянием. Однако в этой работе не приведено конкретного расчета количественной вариации состава в зоне диффузии, а аппроксимация диффузионного профиля ломаной линией, состоящей из серии прямых отрезков, считалась очевидной. Таким образом, в работе [4] полностью был обойден вопрос о корректности принятой модели.

Известно [5, 6], что при неоднородном распределении растворенного вещества в твердом растворе возникают упругие концентрационные напряжения, обусловленные изменением постоянной решетки с концентрацией. Последние влияют на протекание процессов диффузии в кристалле. Ширины же дифракционных пиков от таких образцов могут значительно превышать ширину пика, получаемого от образцов с однородным распределением примеси. Очевидно, что для того чтобы установить реальное распределение концентрации компонент по глубине пленки, наиболее прямым подходом было бы термодинамическое исследование протекания процесса диффузии в ней. Поскольку, однако, до настоящего времени не создана общая теория термодиффузионных процессов анизотропно напряженного состояния твердого тела и практически не было экспериментальных методов анализа распределения компонент твердого раствора в ультратонких ($k \lesssim 10000 \text{ \AA}$) пленках, то единственной возможностью на сегодня является модельное рассмотрение концентрационной неоднородности в тонких пленках.

Цель настоящей работы — провести теоретическое изучение дифракции рентгеновских лучей в эпитаксиальных пленках в рамках модели кристалла с линейным изменением структурных параметров и сопоставить полученные теоретические результаты с экспериментом.

Уширение дифракционных максимумов для модели линейного изменения периода решетки. Интенсивность дифракционной волны как функция $\Delta\theta$ — отклонения от точного угла Брэгга θ_0 — в кинематиче-

ском приближении имеет следующий вид [7]:

$$I(\Delta\theta) = \left| \sum_{p=0}^{P-1} [1 + \alpha X(p)] e^{2\pi i n [p\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta_0 + \beta \sum_{j=0}^p X(j)]} \right|^2 \quad (1)$$

где $\alpha = \Delta\rho/\rho$ — относительное изменение электронной плотности, $\beta = \Delta c/c$ — относительное изменение параметра решетки, p — номер атомной плоскости по направлению в глубь кристалла, P — полное число атомных плоскостей кристалла, $n = 2c\lambda^{-1} \sin \theta_0$ — порядок отражения. Функция $X(p)$ удовлетворяет неравенству $0 \leq X(p) \leq 1$ и описывает изменение электронной плотности и периода решетки.

В работе [8] проведен анализ выражения (1), который показывает, что для монотонной функции $X(p)$ в кристалле могут возникнуть слои, в некотором смысле подобные одномерным зонам Френеля. Толщина P_l для l -го слоя, в котором все плоскости рассеивают в фазе, может быть найдена из решения следующего уравнения:

$$P_l \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta_0 - \beta \sum_{p=0}^{P_l} X(p) = \frac{l}{2n}. \quad (2)$$

Если толщина кристалла больше толщины первого слоя ($P > P_1$), то существование антифазно рассеивающих плоскостей приводит к тому, что интенсивность дифракционной волны уменьшается, а дифракционный пик становится шире.

Рассмотрим эпитаксиальные пленки полупроводниковых материалов, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций $0 \leq X \leq 1$. Изменение периода решетки и электронной плотности в таких пленках зависит линейно от концентрации состава (закон Вегарда):

$$c = c_1(1 - X) + c_2X, \quad \rho = \rho_1(1 - X) + \rho_2X, \quad (3)$$

где $c_{1,2}$, $\rho_{1,2}$ — периоды решеток и электронные плотности исходных компонент или соединений, X — концентрация одной из компонент. Условию (3) удовлетворяют трехкомпонентные твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^VI$ и двухкомпонентные узкозонные полупроводники, например $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ и другие.

Пусть в пленке неоднородного твердого раствора концентрация состава изменяется линейно по толщине:

$$X(p) = X_0 \pm \frac{\Delta X}{P} p, \quad (4)$$

где X_0 — концентрация твердого раствора на «нулевой» атомной плоскости, $\Delta X = |X_0 - X_P|$. Знаки плюс или минус показывают, что концентрация второй компоненты твердого раствора увеличивается или уменьшается по направлению в глубь кристалла.

Предположение (4) означает, что для расчета выбирается следующая модель: атомные плоскости считаются параллельными друг другу, но расстояние между ними возрастает либо уменьшается по линейному закону. Для этой модели изменение периода решетки и электронной плотности с учетом (3) и (4) можно записать в следующем виде:

$$c(p) = c_0(1 \mp \beta p/P), \quad \rho(p) = \rho_0(1 \mp \alpha p/P), \quad (5)$$

где

$$\beta = \Delta c \Delta X / c_0, \quad \alpha = \Delta \rho \Delta X / \rho_0, \quad (6)$$

$$c_0 = c_1 - \Delta c X_0, \quad \rho_0 = \rho_1 - \Delta \rho X_0, \quad (7)$$

ρ_0 и c_0 — электронная плотность и период решетки однородного образца с концентрацией X_0 , соответствующей входной поверхности пленки.

Поскольку конкретный вид функции $X(p)$ задан, то можно воспользоваться общим выражением для интенсивности рассеянного излучения. Подставляя выражение (4) в (1), переходя от суммирования к интегрированию и пренебрегая в показателе экспоненты членом $\beta/2P$ по сравнению с $\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta_0$, окончательно получим следующее выражение:

$$I(\varphi) = P^2 \delta^2 \left| \int_{\varphi\delta}^{\varphi\delta + \delta^{-1}} [1 + \alpha\delta(u - \delta\varphi)] e^{i\pi u^2} du \right|^2, \quad (8)$$

где

$$\delta = P_1/P, \quad P_1 = \sqrt{P/\beta n}, \quad (9)$$

P_1 — характерная толщина кристалла, которая есть решение уравнения (2) при $l=1$. Выражение (8), описывающее форму дифракционного максимума, является функцией переменной φ , которая следующим образом связана с отклонением от точного угла Брэгга:

$$\varphi = nP\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta_0. \quad (10)$$

Такая переменная введена для удобства сравнения (8) с интерференционной функцией $(\sin \pi\varphi)^2/(\pi\varphi)^2$, описывающей дифракционный пик от однородного твердого раствора. Согласно качественному анализу выражения (1) [8] параметр δ , равный согласно (9) отношению толщины первого, синфазно рассеивающего слоя к толщине всей пленки, определяет уширение дифракционного пика и является мерой неоднородности состава твердого раствора.

Исследование выражения (8), подробно проведенное нами в работе [7], показывает, что учет изменения электронной плотности лишь на величину $\simeq \alpha$ изменяет форму дифракционного максимума. Основным же эффектом, влияющим на ширину и форму дифракционного максимума, является интерференция на системе параллельных атомных плоскостей с линейно меняющимся периодом.

Интегрируя (8) при $\alpha=0$, получим следующее выражение для интенсивности дифракционной волны:

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} P^2 \delta^2 \{ [C[\sqrt{2} \delta(\varphi + \delta^{-2})] - C[\sqrt{2} \delta\varphi]]^2 + [S[\sqrt{2} \delta(\varphi + \delta^{-2})] - S[\sqrt{2} \delta\varphi]]^2 \}, \quad (11)$$

где $C[\dots]$ и $S[\dots]$ — интегралы Френеля.

Для различных значений параметра δ были построены кривые распределения интенсивности, вычисленные по формуле (11). На рис. 1 приведены интерференционная функция и кривые распределения интенсивности для $\delta=0,6$ и $\delta=0,52$, откуда видно, что при уменьшении параметра δ дифракционные максимумы все более уширяются.

В качестве характеристики уширения дифракционной линии введем отношение

$$W = (\xi - \xi_0) / \xi_0, \quad (12)$$

где ξ_0 — полуширина линии однородной пленки, ξ — полуширина линии неоднородной пленки.

На рис. 2 приведен график зависимости уширения W как функции параметра δ . Этот график позволяет найти δ по экспериментально определенному уширению дифракционной линии, откуда, используя выражения (5), (6) и (9), можно вычислить разность концентраций на верхней и нижней границах пленки по формуле

$$\Delta X = \frac{c_{\text{ср}}}{\Delta c n P \delta^2} \quad (13)$$

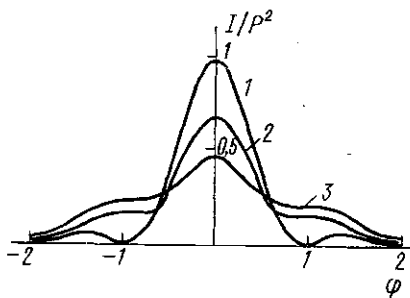


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности в случае однородного распределения примеси — интерференционная функция (1) и неоднородного — $\delta=0,6$ (2); $0,52$ (3)

Из рис. 2 видно, что $W(\delta)$ наиболее чувствительна к δ , а следовательно, и к разности концентраций ΔX в области $0,52 \leq \delta \leq 0,65$. Такое поведение $W(\delta)$ можно пояснить следующим образом. При толщине кристалла $P \geq P_1$ полуширина кривой распределения интенсивности лишь ненамного превышает полуширину интерференционной функции. При дальнейшем увеличении толщины кристалла возникает медленное возрастание $W(\delta)$ вплоть до значения, соответствующего $\delta=0,52$. Дальнейшее же резкое возрастание $W(\delta)$ в

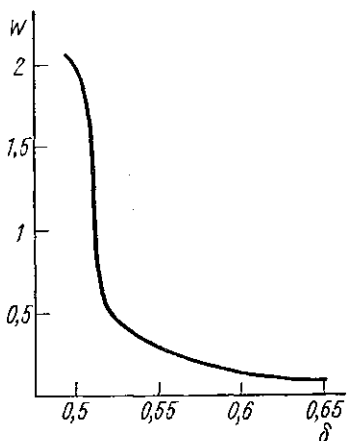


Рис. 2. График зависимости уширения W от параметра δ

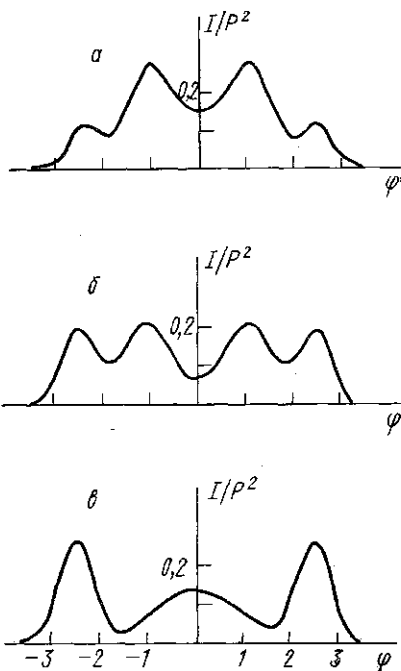


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности в случае неоднородного распределения примеси: $\delta=0,42$ (а), $0,36$ (б), $0,3$ (в)

интервале $0,5 \leq \delta \leq 0,52$ обусловлено тем, что форма дифракционного пика становится сложной, в результате чего затруднительно ввести корректное определение ширины линии. Иллюстрацией к сказанному

служат кривые, приведенные на рис. 3, рассчитанные для значений $\delta=0,42; 0,36; 0,3$. Из сравнения кривых на рис. 1 и 3 видно, что интенсивность в центре максимума сперва падает, потом возрастает. Изменение интенсивности в центре максимума можно характеризовать спиралью типа Корню, приведенной на рис. 4. График уширения как функция параметра δ (см. рис. 2) соответствует отмеченной на спирали (рис. 4) области. Вне этой области пленки будут либо практически однородными, либо неоднородность их состава столь велика, что появляются характерные двух- и трехгорбые кривые.

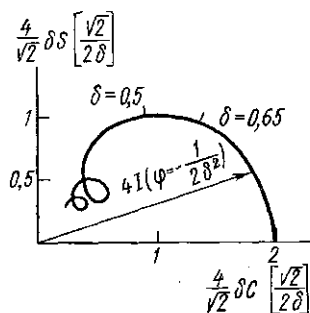


Рис. 4. Спираль, характеризующая изменение интенсивности в центре дифракционных максимумов, изображенных на рис. 1 и 3. Отрезок спирали между отмеченными значениями $\delta=0,5$ и $\delta=0,65$ соответствует графику, приведенному на рис. 2

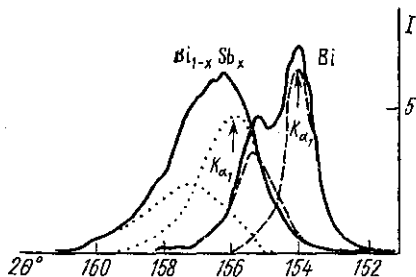


Рис. 5. Рентгенодифрактометрическое отражение (0 0 15) от пленок неоднородного твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{CM}$ и эталона Bi/CM . Толщина пленок 500 Å

Определение вариации состава в гетероэпитаксиальных пленках твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Для корректности сопоставления изложенной теории с экспериментом мы использовали эталонные образцы эпитаксиальных пленок одной из компонент, например, Bi/CM для $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{CM}$, выращенных тем же методом, что и данный твердый раствор. Эпитаксиальные пленки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{CM}$ выращивались путем термического испарения в вакууме (10^{-4} Па) сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ и осаждения на подложках слюды-мусковита (CM) [1, 3].

Эпитаксиальные пленки эталона Bi/CM и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{CM}$ по данным электронографического и трансмиссионного рентгенотопографического анализа были мозаичными монокристаллами во всем диапазоне толщин пленок (200—50 000 Å). Размеры мозаичных блоков в плоскости пленки, определенные из данных рентгенотопографического метода расходящегося полихроматического пучка от квазиточечного источника [9—11], как правило, превышали толщину пленок, а углы максимальной разориентации блоков мозаики, возрастающая с толщиной, все же не превышали 20 угловых минут в пленках толщиной 5 мкм [1—3, 9]. Грубая оценка плотности дислокаций в межблочных границах для пленки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{CM}$ толщиной 5 мкм при $X=0,10$ согласно [2, 9] дает величину $\approx 10^9 \text{ см}^{-2}$. В более тонких пленках плотность дислокаций еще выше.

Кривые высокого порядка отражения — (0 0 15) (рис. 5) снимались на дифрактометре ДРОН-1 на $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ -излучении [1—3, 7, 9].

Эталонные образцы и пленки твердых растворов снимались в одинаковых условиях и без отделения пленок от подложек. Экспериментальное уширение определялось как разность полуширин линии K_{α_1} для отражений от пленки твердого раствора и эталона. Инструментальное уширение измерялось по кривой отражения от массивного кристалла подложки, на которой выращена данная эпитаксиальная пленка [1]. Исходя из уширения, связанного со строением пленки, по формуле (13) рассчитывалась величина изменения концентрации твердого раствора по толщине для конкретных образцов. Полученные результаты представлены в таблице.

Толщина образца, о А	Ширина линии, град		Средняя концентрация $X_{ср}$	Изменение концентрации ΔX
	эталона	образца		
1200	0,65	1,3	0,13	0,05
1100	0,6	1,4	0,10	0,06
500	1,3	2,08	0,10	0,12
300	1,48	1,94	0,10	0,18

Обоснование модели линейного изменения периода решетки. Обоснование модели линейного изменения концентрации, а значит, и линейного изменения периода решетки можно провести в рамках континуальной теории термоупругости. Действительно, уравнения Дюамеля — Неймана, обобщенные с учетом влияния концентрации, имеют вид:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} + \alpha_{ij} \theta + \tau_{ij} \kappa, \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - \beta_{ij} \theta - \gamma_{ij} \kappa, \quad (14)$$

где тензоры S_{ijkl} (C_{ijkl}), α_{ij} (β_{ij}), τ_{ij} (γ_{ij}) описывают упругие, тепловые и концентрационные свойства среды; σ_{ij} — тензор напряжений; ε_{ij} — тензор деформаций, а θ и κ — отклонения от постоянной температуры и концентрации.

Из уравнения (14) видно, что возможно как напряженное, но недеформированное состояние системы, так и деформированное, но ненапряженное. В обоих случаях в качестве компенсирующих левую часть уравнений (14) величин равноправно выступают члены, пропорциональные температуре и концентрации. Известно [12], что свободная энергия системы для деформированного, но ненапряженного состояния меньше, чем для напряженного, но недеформированного. Поэтому система в напряженном состоянии стремится релаксировать энергию внутренних напряжений. В бинарном и многокомпонентном твердом растворе такая релаксация возможна и возникает благодаря неоднородному распределению концентрации состава [5, 6].

Для определения зависимости концентрации от координат воспользуемся условиями совместности Сен-Венана, которые в аналитической записи представляют собой следующую систему дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных [13]:

$$e_{pnr} e_{ism} \varepsilon_{rs, mn} = 0, \quad (15)$$

где e_{pnr} — тензор Леви-Чивита.

Подставляя первое из уравнений (14) в (15), в случае изотермических процессов (или процессов с постоянным градиентом температуры) и релаксации напряжений получим линейный закон распределения концентрации:

$$\kappa(\mathbf{r}) = a_0 + a_1 x + a_2 y + a_3 z. \quad (16)$$

Полученное трехмерное линейное распределение концентрации имеет аналогом в теории термоупругости теорему Мухелишвили [14]. В действительности же наиболее вероятным будет одномерное распределение, которое является энергетически более выгодным из-за того, что оно связано с минимальным проигрышем в энергии внутренних напряжений в направлении наиболее «мягкого» модуля упругости [12].

Таким образом, при выращивании гетероэпитаксиальных пленок твердых растворов несоответствие параметров решеток подложки и пленки вызывает появление упругих напряжений между пленкой и подложкой. Пленка с подложкой изгибаются, и вся система находится в деформированном и напряженном состоянии. Процесс восходящей диффузии приводит к неоднородному распределению концентрации состава, снижает напряжения в системе пленка — подложка, уменьшая тем самым внутреннюю энергию системы. Чем меньше толщина пленки, тем более сильное влияние подложки она испытывает, т. е. тем больше изгиб системы, а следовательно, и обуславливающая его энергия внутренних напряжений, для уменьшения которой необходима более интенсивная диффузия, а значит, в конечном итоге, и большая вариация состава. Из таблицы видно, что вариация состава тем больше, чем меньше толщина пленки.

Таким образом, приведенные теоретические соображения объясняют возникновение неоднородного твердого раствора в гетеросистеме, являются обоснованием рентгенодифрактометрического метода [1—3, 9] анализа степени однородности твердых растворов и позволяют количественно определить вариацию состава по толщине, возникающую при выращивании в гетероэпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Г. Ф., Дворянкина Г. Г. Применение рентгеновских методов к исследованию структуры и состава тонких эпитаксиальных пленок Bi и Sb.— Микроэлектроника, 1975, 4, с. 182—184.
2. Кузнецов Г. Ф., Семилетов С. А. — Обзоры по электронной технике. Сер. Микроэлектроника, № 1 (280), ЦНИИ «Электроника», М., 1975.
3. Кузнецов Г. Ф., Дворянкина Г. Г., Каевецер Л. И. Гальваномагнитные свойства и дефектная структура пленок $\text{V}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$.— Микроэлектроника, 1976, 5, с. 466—468.
4. Houska C. R. X-Ray Diffraction from a Binary Diffusion Zone.— J. Appl. Phys., 1970, 41, p. 69—75.
5. Конобеевский С. Т. ЖЭТФ, 1943, 13, с. 200—214.
6. Любов Б. Я., Фастов Н. С. Влияние концентрационных напряжений на процессы диффузии в твердых растворах.— ДАН СССР, 1952, 84, с. 939—941.
7. Колпаков А. В. и др. Дифракция рентгеновых лучей в тонком кристалле с линейным изменением периода решетки.— Кристаллография, 1977, 22, с. 473—480.
8. Колпаков А. В., Хапачев Ю. П. Дифракция рентгеновских лучей в тонком кристалле с монотонным изменением электронной плотности.— Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1976, 17, № 6, с. 750—752.
9. Кузнецов Г. Ф., Семилетов С. А. Дифракционные методы исследования реальной структуры эпитаксиальных пленок.— Микроэлектроника, 1975, 4, с. 195—212.
10. Кузнецов Г. Ф. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 12, 1973, с. 162.
11. Кузнецов Г. Ф. Обнаружение дислокаций в кристаллах диэлектриков методом расходящегося полихроматического пучка.— Кристаллография, 1976, 21, с. 847—849.
12. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974, с. 257—322.
13. Новацкий В. Теория упругости. М., 1975, с. 78—90.
14. Новацкий В. Вопросы термоупругости. М., 1962, с. 9—49.

Поступила в редакцию
09.10.78