

вием ультразвука позволяет, во-первых, вовремя и обоснованно заменить изоляцию или продлить срок ее службы, во-вторых, дает возможность значительно снизить затраты на обслуживание, например, судовых электрических машин и автоматики и значительно сократить время простоя судов на судоремонтных предприятиях, поскольку исследование спектра $\text{tg } \delta$ занимает считанные часы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 2348045 РФ, МПК G01 R27/00. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / Тимохин В. М.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Морская государственная академия имени Ф. Ф. Ушакова», заявл. 05.04.2007; опубл. 27.02.2009. Бюл. № 6.
2. Тимохин В. М. Особенности протонного транспорта в широкозонных кристаллах / Прикладная физика. 2012. № 1. С. 12 – 19.
3. Timokhin V. M. Tunnel Effect in Widezone Crystals with Proton Conductivity / Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. N 3. P. 03048(1 – 3).
4. Тимохин В. М. Физика диэлектриков. Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия кристаллических материалов. Протонный транспорт: учебное пособие для вузов. — М.: МИСиС, 2013. — 258 с.
5. Шалимова К. В. Физика полупроводников. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 316 с.
6. Тимохин В. М., Гармаш В. М., Теджетов В. А. Инфракрасные спектры широкозонных кристаллов с протонной проводимостью / Электронный журнал «Современные проблемы науки и образования». РАЕ. 2013. № 3.
7. ГОСТ 12175–90. Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических кабелей. — М.: Министерство электротехнической промышленности и приборостроения СССР, 1990.

REFERENCES

1. RF Pat. No. 2348045. MPK G 01 R27/00. Mnogofunktional'noe ustroistvo dlya issledovaniya fiziko-tehnicheskikh kharakteristik poluprovodnikov, dielektrikov i elektroizolyatsionnykh materialov [Multifunction device for the study of physical and technical characteristics of semiconductors, insulators and electrical insulating materials] / Timokhin V. M.; appl. FGOU VPO "Morskaya gosudarstvennaya akademiya imeni F. F. Ushakova"; appl. 05.04.2007; publ. 27.02.2009. Byul. N 6 [in Russian].
2. Timokhin V. M. Osobennosti protonnogo transporta v shirokozonnykh kristallakh [Peculiarities of proton transport in wide-zone crystals] / Prikl. Fizika. 2012. N 1. P. 12 – 19 [in Russian].
3. Timokhin V. M. Tunnel Effect in Widezone Crystals with Proton Conductivity / Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. N 3. P. 03048(1 – 3).
4. Timokhin V. M. Fizika dielektrikov. Termoaktivatsionnaya i dielektricheskaya spektroskopiya kristallicheskikh materialov. Protonnyi transport: uchebnoe posobie dlya vuzov [Thermally activated and dielectric spectroscopy of crystalline materials. Proton transport]. — Moscow: MISIS, 2013. — 258 p. [in Russian].
5. Shalimova K. V. Fizika poluprovodnikov [Physics of semiconductors]. — Moscow: Energoatomizdat, 1985. — 316 p. [in Russian].
6. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrakrasnye spektry shirokozonnykh kristallov s protonnoi provodimost'yu [The infrared spectra of wide-zone crystals with proton conductivity] / Elektr. Zh. "Sovr. Probl. Nauki Obrazov". RAE. 2013. N 3 [in Russian].
7. RF State Standard GOST 12175–90. Obshchie metody ispytanii materialov izolyatsii i obolochek elektricheskikh kablei [Common test methods for insulating and sheathing materials of electric cables]. — Moscow: Ministerstvo elekrotehnicheskoi promyshlennosti i priborostroeniya SSSR, 1990 [in Russian].

УДК 537.874.4

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ PbTe НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ¹

© А. И. Мамонтов², А. П. Петраков², С. П. Зимин³

Статья поступила 5 декабря 2014 г.

Описан механизм формирования кривых высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Определены угловые положения пиков, обусловленных отражением от монохроматора, образца и анализатора. Рассмотрено дифракционное рассеяние в обратном пространстве и сформулированы принципы его построения. Приведена схема двумерного распределения интенсивности вблизи узла обратной решетки кристалла. Описан механизм настройки трехосевой схемы дифракции. Объяснена разница между нулевым положением дифрактограммы, началом координат обратного пространства и узлом обратной решетки. Рассмотрена последовательность построения контуров равной интенсивности диффузного рассеяния, на основе которых получены данные по морфологии образцов. Определены размеры пор и их ориентация в теллуриде свинца, созданные электролитическим травлением. Оценены дефекты в образцах до и после травления.

Ключевые слова: многослойные структуры; рассеяние; сканирование; поры; обратное пространство; теллурид свинца.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-02-00381.

² Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, г. Сыктывкар, Россия; e-mail: petrakov@syktsu.ru

³ Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, г. Ярославль, Россия; e-mail: zimin@univ.uniyar.ac.ru

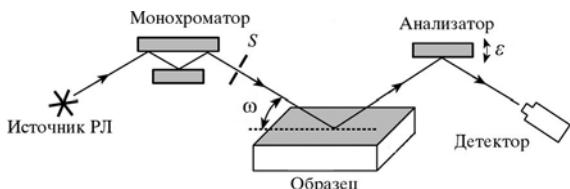


Рис. 1. Трехкристальная схема дифракции

В последние годы значительное внимание уделяется изучению свойств многослойных структур и пористых материалов, что связано с перспективой их практического применения, например в оптоэлектронике, полевых транзисторах, солнечных батареях, инфракрасной электронике.

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия — один из наиболее чувствительных и информативных методов неразрушающего контроля реальной структуры таких объектов — позволяет определять релаксацию эпитаксиальных структур и параметры пор в пористых материалах. При этом рассеяние от шероховатой поверхности или рассеяние, вызванное дефектами, можно отделить от рассеяния совершенным кристаллом и количественно оценить, а деформацию и несоответствие решеток — отличить от разориентации и мозаичности.

Цель работы — исследование методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии параметров пор, образующихся в слоях телурида свинца ($PbTe$) в результате электрохимического травления, а также оценка дефектности слоев.

Установка для высокоразрешающей съемки представляет собой три кристалла, расположенные параллельно друг другу (рис. 1). С помощью монохроматора — монокристалла кремния с прорезным каналом — выделяли $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -излучения из общего спектра рентгеновской трубки. Направления распространения излучений немного отличаются, поэтому узкой щелью S_1 исключали менее интенсивное $K\alpha_2$ -излучение. Отклонения от точного брэгговского угла анализатора (ε) и образца (ω) отсчитывали в сторону увеличения угла отражения.

В качестве монохроматора и анализатора в трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) обычно используют высокосовершенные монокристаллы с параллельным бездисперсионным расположением кристаллов ($n - n + n$) или с малой величиной дисперсии ($n - m + n$), практически не влияющей на разрешение и результирующие кривые. В частности, при использовании схемы ($n - m + n$) форма пика брэгговского рассеяния (главный пик на кривых ТРД) не меняется [1]. При схеме ($n - n + n$) можно получать в угловом пространстве пучки рентгеновских лучей (РЛ) с малой угловой расходимостью порядка нескольких угловых секунд. При этом в линейном пространстве сечения пучков задаются размерами фокуса трубы и выходных щелей монохроматора [2]. С учетом максимальной мощности источника и локально-

сти исследований размеры пучков могут достигать 1 мм в плоскости рассеяния и 8 мм — в плоскости, перпендикулярной ей.

Согласно динамической теории если на кристалл падает параллельный пучок рентгеновского излучения под углом к поверхности $\theta_B + \Delta\theta$ с интенсивностью I , то отраженный пучок распространяется под тем же углом [но с учетом коэффициента отражения $R(\Delta\theta)$, имеющим максимум вблизи угла Брэгга θ_B , т.е. интенсивность составит $IR(\Delta\theta)$].

Угловые положения пиков в трехкристальной схеме дифракции хорошо описаны в работе [3]. Если интенсивность излучения, падающего на кристалл-монохроматор, принять за единицу, то при отражении от трех кристаллов детектор зарегистрирует интенсивность $R_1(\Delta\theta)R_2(\Delta\theta)R_3(\Delta\theta)$ (R_1, R_2, R_3 — коэффициенты отражения от монохроматора, образца и анализатора, соответственно).

При поворотах образца на угол ω и анализатора на ε угол падающего на образец излучения составит $\theta_B + \Delta\theta + \omega$, а на анализатор — $\theta_B + \Delta\theta + 2\omega - \varepsilon$. В результате трехкратного отражения детектор зарегистрирует интенсивность

$$I(\varepsilon, \omega, \theta) = R_1(\Delta\theta)R_2(\Delta\theta + \omega)R_3(\Delta\theta + 2\omega - \varepsilon). \quad (1)$$

В режиме сканирования анализатором положение кристалла-образца неизменно. Сканирование осуществляют за счет изменения положения кристалла-анализатора.

При большом фиксированном отклонении образца ($|\omega| \gg \Delta\theta_B$, где $\Delta\theta_B$ — ширина брэгговского отражения) и максимальном отражении монохроматора ($\Delta\theta = 0$), получаем

$$I(\varepsilon, \omega, 0) = R_1(0)R_2(\omega)R_3(2\omega - \varepsilon). \quad (2)$$

Выражение (2) достигает максимума при угле поворота анализатора $\varepsilon = 2\omega$. Это так называемый главный пик (ГП), его интенсивность

$$I_{GP} = R_1(0)R_2(\omega)R_3(0). \quad (3)$$

При максимальном отражении образцом ($\Delta\theta = -\omega$)

$$I(\varepsilon, \omega, -\omega) = R_1(-\omega)R_2(0)R_3(\omega - \varepsilon). \quad (4)$$

Выражение (4) достигает максимума при $\varepsilon = \omega$ — псевдопик монохроматора (ППМ). Его интенсивность

$$I_{PPM} = R_1(-\omega)R_2(0)R_3(0). \quad (5)$$

Сканирование образцом (положение кристалла-анализатора неизменно) осуществляют за счет изменения положения кристалла-образца.

При большом фиксированном отклонении анализатора ($|\varepsilon| \gg \Delta\theta_B$, $\Delta\theta = 0$) максимум достигается при

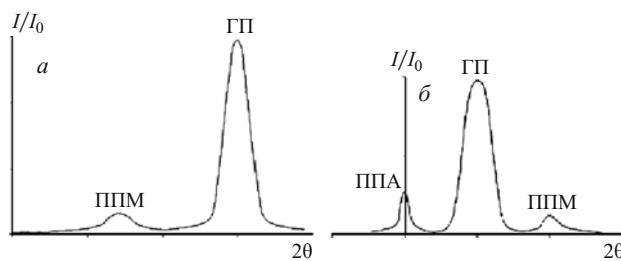


Рис. 2. Дифрактограммы моноциклического кремния Si(111): *a* — сканирование анализатором; *б* — сканирование образцом

двух положениях образца: 1) $\omega = 0$ — псевдопик анализатора (ППА); 2) $\omega = \varepsilon/2$ — ГП:

$$I_{\text{ППА}} = R_1(0)R_2(0)R_3(-\varepsilon), \quad (6)$$

$$I_{\text{ГП}} = R_1(0)R_2(\varepsilon/2)R_3(0). \quad (7)$$

Если $\Delta\theta = -\varepsilon$, то

$$I = R_1(-\varepsilon)R_2(\omega - \varepsilon)R_3(2\omega - 2\varepsilon). \quad (8)$$

При этом максимум достигается при угле поворота образца $\omega = \varepsilon$ (псевдопик монохроматора):

$$I_{\text{ППМ}} = R_1(-\varepsilon)R_2(0)R_3(0). \quad (9)$$

При $\theta/2\theta$ -сканировании одновременно изменяются положения как кристалла-образца, так и кристалла-анализатора, при этом обязательно выполнение условия: $\varepsilon = 2\omega$. Если $\Delta\theta = 0$, то сканирование идет вдоль главного пика когерентного рассеяния.

Двумерное распределение интенсивности (ДРИ) РЛ на дефектах структуры вблизи узла обратной решетки кристалла подробно рассмотрено в [4, 5]. Характерные формы дифрактограмм при сканированиях анализатором и образцом, в качестве которого использовали подложки моноциклического кремния Si(111), приведены на рис. 2.

Для объяснения большого числа наблюдаемых при ТРД дифракционных максимумов рассмотрим принципы формирования дифракционного рассеяния в обратном пространстве.

Рассеяние в геометрии Брэгга наглядно представлено в работе [6] и приведено на рис. 3. Показаны контуры равной интенсивности для диффузного рассеяния (окружность Dr) на дефектах решетки и брэгговского рассеяния (в виде шестилистника) от монохроматора (*M*), образца (*Bр*) и анализатора (*A*). Направление падающей волны k_0 в прямом пространстве задается выходными щелями монохроматора, а отраженной волны k_h — угловым положением детектора (кристалла-анализатора). Появление полос *M* и *A*, наклоненных под углом θ_B к направлению вектора обратной решетки, обусловлено наличием «хвостов» у кристаллов отражений соответствующих кристаллов. Карта ДРИ строится вблизи узла обратной решетки, соответ-

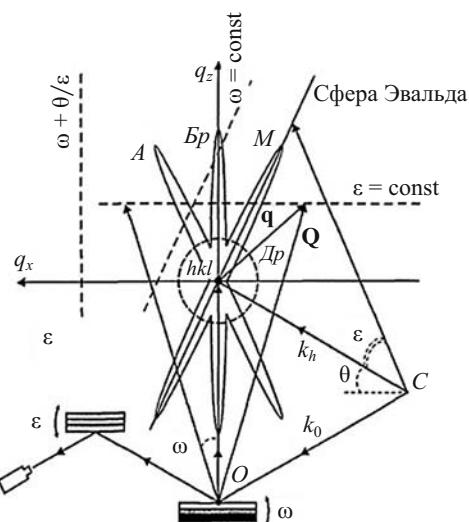


Рис. 3. ДРИ рассеяния в обратном пространстве [6]

ствующего отражающим плоскостям (hkl) в прямом пространстве.

Вектор отклонения \mathbf{q} имеет две составляющие: горизонтальную q_x , направленную влево, и вертикальную q_z , направленную вверх (см. рис. 3). В случае симметричного отражения эти составляющие связаны с углами отклонения анализатора ε и образца ω от брэгговского угла следующими уравнениями:

$$q_z = 2\frac{\pi}{\lambda} \varepsilon \cos \theta_B, \quad (10)$$

$$q_x = 2\frac{\pi}{\lambda} (2 - \varepsilon) \sin \theta_B, \quad (11)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения.

При вращении образца меняется только q_x и рассеяние регистрируется в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки \mathbf{h} . Поворот анализатора влияет как на q_z , так и на q_x .

Режим сканирования образцом при неподвижном кристалле-анализаторе эквивалентен повороту обратной решетки вокруг начала координат. Конец вектора \mathbf{h} описывает дугу вокруг узла (000), которая в масштабе рис. 3 представляет собой прямую горизонтальную линию.

Режим сканирования анализатором при неподвижном кристалле-образце эквивалентен изменению угла между векторами \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_h и отражает интенсивность рассеяния РЛ вдоль сферы Эвальда.

Изменения только q_z можно достичь при $(2\omega - \varepsilon) = 0$, т.е. сканированием анализатором со скоростью, вдвое большей скорости образца, — режим $\theta/2\theta$ -сканирования.

Высокоразрешающая съемка начинается с выведения отражающих плоскостей образца и анализатора параллельно аналогичным плоскостям монохроматора [7]. Достигают это поочередным вращением соответствующих кристаллов вокруг двух перпендикулярных

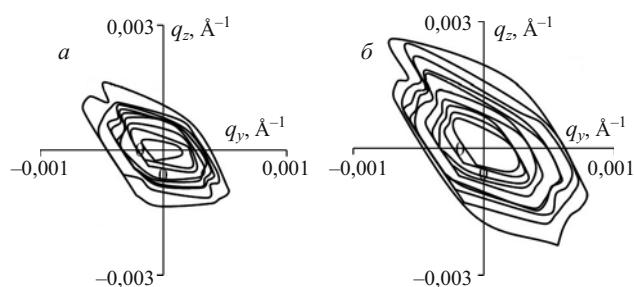


Рис. 4. Контуры равной интенсивности вокруг узла (111) PbTe до (а) и после (б) анодирования

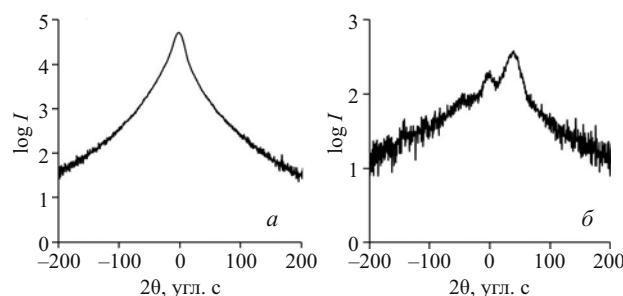


Рис. 5. Трехкрystalльные кривые, полученные в режиме сканирования образцом с фиксированным углом поворота анализатора: а — $\theta_{AH} = 0$; б — $\theta_{AH} = -45$ угл. с

друг другу осей, проходящих вдоль отражающей плоскости. Одна из осей перпендикулярна падающему на кристалл РЛ. Вращение прекращают при максимальном отражении от кристалла.

Исследуемые слои PbTe выращивали на монокристаллической подложке Si(111) методом молекулярно-лучевой epitаксии (МЛЭ) [8]. Решетки Si и PbTe кубические с параметрами 5,431 и 6,459 Å соответственно. Для изготовления гетероструктур важно согласование (близость по величине) параметров кристаллических решеток контактирующих соединений (веществ). Если постоянные решеток соседних слоев сильно различаются, то при выращивании на границе раздела появляются большие деформации, вызывающие дислокации несоответствия. С целью уменьшения расхождения параметров решеток соседних слоев на подложке сначала выращивали тонкий (~2 нм) буферный слой CaF₂, а потом уже — пленку PbTe. Далее образцы подвергали электрохимическому анодированию для образования пористой приповерхностной области по технологии, описанной в [9].

Данные по морфологии образцов можно получить по контурам равной интенсивности диффузного рассеяния, построенным по дифрактограммам, снятым в режиме сканирования анализатором (рис. 4). Уширение контура равной интенсивности вдоль q_z говорит о наличии деформаций в кристалле, а уширение вдоль q_y — о некоторой разориентации слоев [10–12]. Сравнивая контуры, можно видеть, что после анодирования контур увеличился в полтора раза. Форма контуров вокруг узла обратной решетки (111) в виде

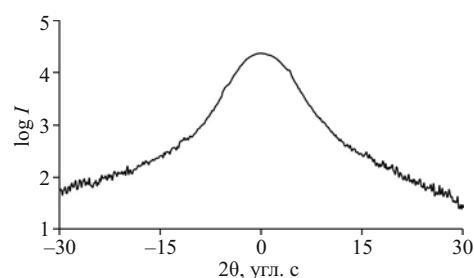


Рис. 6. Трехкрystalльная кривая, полученная в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования

наклоненного овала с вдавленными краями свидетельствует о диффузном рассеянии от мелких дефектов тригональной симметрии [10]. Такие дефекты могли появиться из-за несоответствия параметров решеток у слоев при их выращивании.

Общая форма контура равной интенсивности после анодирования не изменилась, т.е. уменьшение толщины пленки и пористость поверхности не повлияли на характер деформаций и разориентаций в образце. Таким образом, деформации не выходят на поверхность, а процесс анодирования затрагивает лишь приповерхностный слой.

Обработка ТРД-спектров включает в себя некоторые общие стандартные этапы, такие как выбор модели строения пористого слоя, расчет спектров в соответствии с выбранной моделью, извлечение из измеряемых кривых максимального объема информации о параметрах пор, их особенностях, связанных с методикой приготовления образцов.

Кристалл PbTe имеет кубическую сингонию, и при электрохимическом анодировании можно предполагать, что поры имеют форму параллелипедов с размытыми границами и усредненными размерами l_x и l_z [13].

Рассмотрим кривую, полученную путем вращения кристалла-образца (ω -сканирование) при фиксированном угловом положении $\Delta\theta_{AH}$ кристалла-анализатора (рис. 5). Размер пор вдоль поверхности образца обратно пропорционален ширине диффузного максимума при точном угле Брэгга [14]:

$$l_x \approx \lambda / 2\Delta\theta \sin \theta_B, \quad (12)$$

где l_x — средний размер пор вдоль поверхности; $\Delta\theta$ — ширина диффузного пика на ТРД-кривых, снятых в режиме сканирования образцом (при угле анализатора $\theta_{AH} = 0$).

Средний размер l_z пор по глубине слоя можно получить из анализа сечения в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования (рис. 6). В рамках рассматриваемой модели используем выражение

$$l_z \approx \lambda / 2\Delta\theta_z \cos \theta_B, \quad (13)$$

где $\Delta\theta_z$ — ширина диффузного пика на ТРД-кривых, снятых в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования.

Средние размеры пор для исследуемого образца составили: $l_x \approx 58$ нм и $l_z \approx 66$ нм.

Естественно предположить, что на самом деле поры не представляют собой вертикальные пустоты в виде параллелепипедов, а имеют изломы и наклонены под углом к поверхности пленки, что приводит к уменьшению их средних размеров по глубине. Оценить средний угол наклона пор к поверхности образца ξ можно из углового положения диффузного пика при анализе дифрактограмм сканирования образцом [14]:

$$\operatorname{tg} \xi = q_{x0}/q_{z0}, \quad (14)$$

где q_{x0} и q_{z0} — координаты диффузного пика на сечениях ТРД.

Значение величины угла наклона ξ позволяет вычислить поперечный d и продольный l_n размеры пор:

$$d \approx l_x \sin \xi; \quad l_n \approx l_z / \sin \xi. \quad (15)$$

Согласно проведенным расчетам средний угол наклона пор $\xi \approx 30^\circ$, средний продольный размер пор составил около 130, а поперечный — 28 нм.

Таким образом, методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии определены основные параметры пористого теллурида свинца, оценены дефекты до и после анодирования. Показаны возможности применения метода для неразрушающего исследования структуры материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломов А. А., Шитов П. В., Бушуев В. А. Исследование совершенства структуры монокристаллов $\text{Cs}_2\text{S}\text{O}_4$, $\text{Cs}_2\text{S}\text{O}_4$ и Cs_2PO_4 высокоразрешающими рентгенодифракционными методами / Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 444 – 450.
2. Caciuffo R., Melone S., Rustichelli F. Monochromators for X-ray Synchrotron radiation / Physics Reports (Review Section of Physics Letters). 1987. Vol. 152. P. 1 – 71.
3. Bushuev V. A., Petrakov A. P. Vliyanie mozaichnosti na spektry trekhkristal'noi rentgenovskoi difraktometrii [Influence of mosaic on spectra of three-crystal X-ray diffractometry] / Ultradispersnoe sostoyanie mineralnogo veshhestva [Ultrafine state of mineral substance]. — Syktyvkar: Komi NTs UrO RAN, 2000. P. 147 – 159 [in Russian].
4. James P. Optical principles of diffraction of X-rays. — Moscow: IL, 1950. — 572 p. [Russian translation].
5. Guinier A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. — San Francisco and London: W. H. Freeman and Company, 1963. — 378 p.
6. Charniy L. A., Morozov V. M., Bublik V. T., Scherbachev K. D., Stepan'tsova L. V., Kaganer V. M. Study of microdefects and their distribution in dislocation-free Sidoped HB-GaAs by X-ray diffuse scattering on triple-crystal diffractometer / J. Cryst. Growth. 1992. Vol. 116. P. 362 – 375.
7. Bowen D. K., Tanner B. K. High resolution X-ray diffractometry and topography. — St. Petersburg: Nauka, 2002. — 274 p. [Russian translation].
8. Gusev A. I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. — Moscow: Nauka-Fizmatlit, 2007. — 416 p. [in Russian].
9. Zimin S. P., Bogoyavlenskaya E. A., Buchin E. Ya., Petrakov A. P., Zogg H., Zimin D. Formation of porous nanostructured lead telluride films by anodic electrochemical etching method / Semiconductor science and technology. 2009. Vol. 24. N 10. P. 1 – 6.
10. Krivoglas M. A. Difraktsiya rentgenovskikh luchei i neitronov v neideal'nykh kristallakh [Diffraction of X-rays and neutrons in imperfect crystals]. — Kiev: Naukova Dumka, 1983. — 407 p. [in Russian].
11. Petrakov A. P. Rentgenodifrakmetricheskie issledovaniya strukturny pripoverkhnostnoi oblasti monokristallov [Research of structure surface areas of monocrystals by X-ray diffractometry] / Vestnik Inst. Geol. Komi NTs UrO RAN. 2007. N 4. P. 10 – 12 [in Russian].
12. Bushuev V. A., Petrakov A. P. Issledovanie vliyanija lazernogo otziga na struktur pripoverkhnostnykh sloev ionno-implantirovannogo kremniya metodom rentgenovskoi difraktometrii [Research of influence laser annealing on structure surface layers of the ionic-implanted silicon by x-ray diffractometry] / FTT. 1993. Vol. 35. N 2. P. 355 – 364 [in Russian].
13. Nohavica D., Gladkov P., Zelinka J., et al. Micro and Nanopores Formation in A3B5 Semiconductors. Conf. NaNo 04. 2004. Brno. Czech Republic. Proceedings. P. 176.
14. Lomov A. A., Prokhorov D. Yu., Imamov R. M., Nokhavitsa D., Gladkov P. Strukturnaya kharakterizatsiya poristykh sloev InP(001) metodom trekhkristal'noi rentgenovskoi difraktometrii [Structural characterization of porous layers InP (001) by three-crystal x-ray diffractometry] / Kristallografiya. 2006. Vol. 51. N 5. P. 49 – 55 [in Russian].