

05

О рассеянии рентгеновских лучей на многослойных пористых структурах

© В.И. Пунегов, А.А. Ломов

Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар
Институт кристаллографии РАН, Москва
E-mail: vpunegov@dm.komics.ru

Поступило в Редакцию 13 июля 2009 г.

На основе формализма статистической динамической теории дифракции разработана модель, описывающая когерентное и диффузное рассеяние рентгеновских лучей от многослойных пористых кристаллов. Проведено численное моделирование карт распределения интенсивности рассеяния от пористых систем. Показано, что существенную роль в формировании контуров равной интенсивности играет статистическое усреднение по размерам пор. Сравнительный анализ экспериментальных данных и численных расчетов позволил получить усредненные параметры пористых структур IpR , включая размеры пор и величину латерального квазипериода.

Пористые низкоразмерные структуры представляют значительный интерес не только как объект исследования фундаментальных свойств материи, но и возможность их широкого использования в приборостроении (см. [1] и приведенную в этой работе литературу). Исследование этих структур началось с появления пористого кремния еще в середине прошлого века. С развитием технологии удалось формировать пористые слои на монокристаллических подложках других полупроводниковых материалов. Электрохимическое травление в режиме анодирования традиционно используется для создания пористых слоев, поскольку легко позволяет получать как одиночные, так и многослойные структуры с толщинами от сотых долей до нескольких десятков микрон. В зависимости от технологических условий в приповерхностных слоях образуются различные по структурным параметрам поры и кристаллиты, которые существенно меняют электрофизические свойства анодированных областей. Поэтому развитие методов структурных исследований таких слоев

имеет важное значение. Было показано [2–4], что высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия очень чувствительна к „архитектуре“ пористых слоев. Однако для извлечения количественной информации из рентгенодифракционных измерений необходимо развитие адекватных теоретических подходов для таких систем.

Настоящая работа посвящена разработке модели, описывающей рассеяние рентгеновских лучей от пористых кристаллов в рамках формализма статистической динамической теории дифракции, и ее применению для анализа экспериментальных данных от многослойной пористой структуры на подложке InP(001).

На основе метода рекуррентных соотношений [5] рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей на N -слойном пористом кристалле. Нумерацию слоев проведем снизу вверх. Каждый такой слой, например с номером n , имеет свои структурные характеристики: пористость слоя P_n , относительную деформацию кристаллической решетки ε_n , статический фактор Дебая–Валлера f_n . Пористость слоя связана с относительной плотностью слоя $\nu_n = \rho_n/\rho_0$ соотношением $P_n = 1 - \nu_n$, где ρ_0 и ρ_n — плотности слоев до и после анодирования.

Амплитудный коэффициент отражения когерентных рентгеновских волн от N -слойной пористой системы можно записать в виде рекуррентного соотношения

$$R_N(q_x, q_z) = \frac{S_{N-1}^{(1)} b_N^{(2)} - S_{N-1}^{(2)} b_N^{(1)}}{S_{N-1}^{(1)} - S_{N-1}^{(2)}} \Phi(q_x), \quad (1)$$

где

$$S_{N-1}^{(1)} = (R_{N-1} - b_N^{(1)}) \exp(i\xi_N l_N), \quad S_{N-1}^{(2)} = (R_{N-1} - b_N^{(2)}),$$

$$b_N^{(1,2)} = \frac{\xi_N^{(1,2)}}{a_{-h}(1 - P_N)f_N},$$

R_{N-1} — амплитудный коэффициент отражения от $(N - 1)$ нижних слоев. Параметры

$$\xi_N = \sqrt{(-q_z - \varepsilon_N h)^2 - 4a_h a_{-h}(1 - P_N)^2 f_N^2}, \quad \xi_N^{(1,2)} = \frac{(q_z - \varepsilon_N h) \pm \xi_N}{2}$$

зависят от деформации решетки, пористости слоя и статического фактора Дебая–Валлера. Здесь $a_{h,\bar{h}} = C\pi\chi_{h\bar{h}}/(\lambda\gamma_{h,0})$ — динамические

коэффициенты [5], q_x, q_z — компоненты вектора \mathbf{q} , определяющего отклонение вектора рассеяния $\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_0$ от узла обратной решетки \mathbf{h} , где $\mathbf{k}_{0,h}$ — волновые векторы падающего и дифракционного рентгеновского пучка. Параметр $\phi(q_x)$ связан с шириной засветки рентгеновским пучком поверхности образца.

Если поры в соседних слоях не имеют вертикальной пространственной корреляции, то диффузное рассеяние от произвольного n -слоя не зависит от структурных характеристик соседних слоев и может быть записано в виде

$$I_n^d(q_x, q_z) = |a_h|^2 P_n^2 (1 - f_n^2) S_0 l_n \bar{\tau}_n(q_x, q_z), \quad (2)$$

где S_0 — площадь засветки рентгеновским пучком поверхности кристаллического слоя, l_n — толщина слоя, $\bar{\tau}_n(q_x, q_z)$ — корреляционная площадь с учетом усреднения по радиусу пор R и длине пор l имеет вид

$$\bar{\tau}(q_x, q_z) = L(q_x) \int_{-\infty}^{\infty} dl \int_{-\infty}^{\infty} dR p(L, R) \frac{(\text{sinc}(q_z l/2))^2}{2\pi} l S(q_x, R).$$

Здесь $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$, функция $S(q_x, R)$ определена в [3]. Статистический разброс по размерам пор задается функцией плотности вероятности $p(l, R)$, $L(q_x)$ — фактор, учитывающий пространственную корреляцию пор в латеральном направлении [4]. Если поры расположены под углом к поверхности пористой структуры, в выражении для корреляционной площади следует произвести преобразование координат [3]. При существовании вертикальной корреляции пор в многослойной системе вместо решения (2) для интенсивности диффузного рассеяния получается более сложное выражение [6].

В рамках изложенной выше теории проведено численное моделирование углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от многослойной пористой структуры InP. Модельный кристалл состоит из четырех одинаковых бислоев. Толщина верхнего слоя $0.8 \mu\text{m}$, его пористость 0.7, статический фактор Дебая–Валлера 0.5. Для нижнего переходного слоя эти параметры равны 0.2, 0.2 и $0.9 \mu\text{m}$ соответственно. В целом многослойная система толщиной $4 \mu\text{m}$ лежит на совершенной полубесконечной подложке. Средний радиус пор составляет 40 nm, средняя длина — 200 nm, величина дисперсии во всех

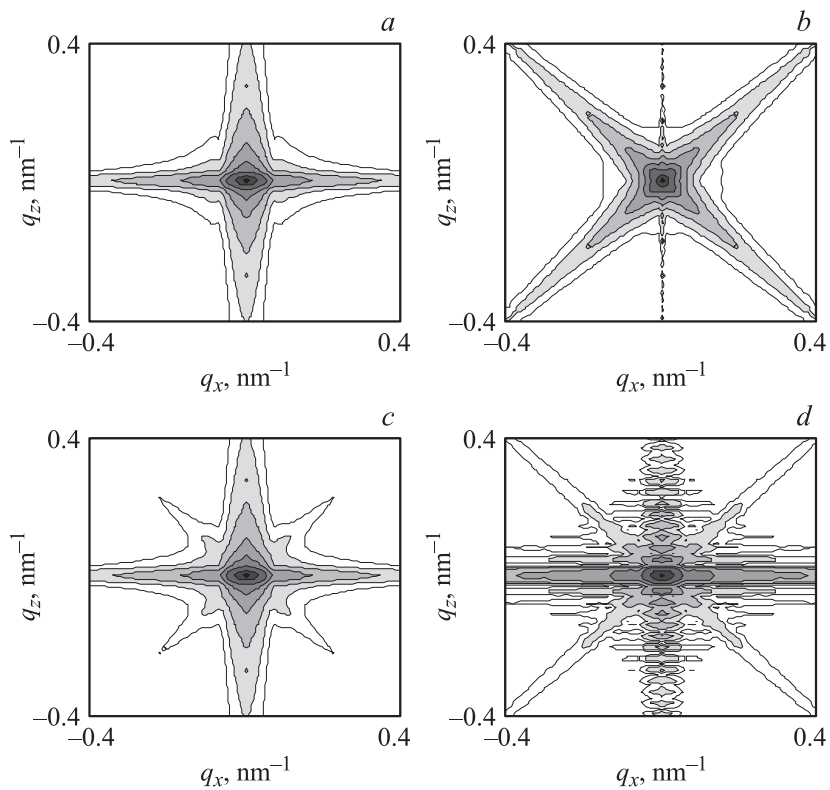


Рис. 1. Расчетные карты распределения интенсивности рассеяния от многослойного пористого кристалла. Контуры равной интенсивности представлены в логарифмическом масштабе, отношение между соседними линиями составляет 0.237. *a* — кристалл с вертикальными порами, *b* — кристалл с наклонными порами, *c* — кристалл с вертикальными и наклонными порами, *d* — случай (*c*), все поры одного размера.

случаях в три раза меньше размера пор. Расчетные карты интенсивности рассеяния показаны на рис. 1.

Если во всех слоях присутствуют только вертикальные поры с указанными значениями пористости и статического фактора Дебая–Валлера, контуры равной интенсивности диффузного рассеяния вытя-

ноты вдоль горизонтального и вертикального направлений (рис. 1, *a*). Рис. 1, *b* демонстрирует дифракционную картину от структуры, в которой поры во всех слоях расположены под углом $\pm 45^\circ$ к поверхности кристалла. При наличии в толстых слоях вертикальных пор, а в тонких переходных слоях — наклонных пор, угловое распределение интенсивности рассеяния имеет более сложный вид (рис. 1, *c*). Более того, если в этом случае поры одинакового размера, интенсивность диффузного рассеяния имеет осцилляционный характер (рис. 1, *d*).

Следовательно, для анализа экспериментальных результатов статистическое усреднение по размерам пор имеет существенное значение. Предложенный формализм применен для исследования полного (когерентного и диффузного) дифракционного рассеяния от пористых систем InP вблизи рефлекса 004 с учетом априорной информации технологических условий и данных электронной микроскопии. Идеальная технологическая схема предполагала наличие четырех слоев. Однако в процессе электрохимического травления в режиме анодирования при переключении напряжения формировались дополнительные переходные слои толщиной 100–400 nm. Кроме того, в расчетах учитывалось, что верхний слой образца, в котором возникает нуклеация пор, имеет отличающуюся морфологию по сравнению с нижними слоями. Если в нижних слоях поры имеют колончатую структуру, то в верхнем слое наблюдается неоднородное и хаотическое расположение пор. Интерфейсы между слоями не имеют строгой планарности и содержат наклонные поры. Алгоритм вычислений учитывал статистический разброс радиуса пор, их длины, а также угла наклона оси пор к поверхности образца. Статистическое усреднение по указанным структурным характеристикам проводилось с использованием логарифмического нормального распределения [4,7].

Экспериментальные измерения были выполнены на немецком синхротронном источнике DESY методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Использовалось излучение с энергией 10 keV (длина рентгеновской волны $\lambda = 0.12398$ nm). Распределение интенсивности вблизи (004) отражения от подложки InP регистрировалось позиционно-чувствительным детектором. Сравнительный анализ экспериментальных измерений и численных расчетов проводился для 2 азимутальных положений образцов: (*A*) — составляющая q_x параллельна направлению [110] и (*B*) — направлению [1–10].

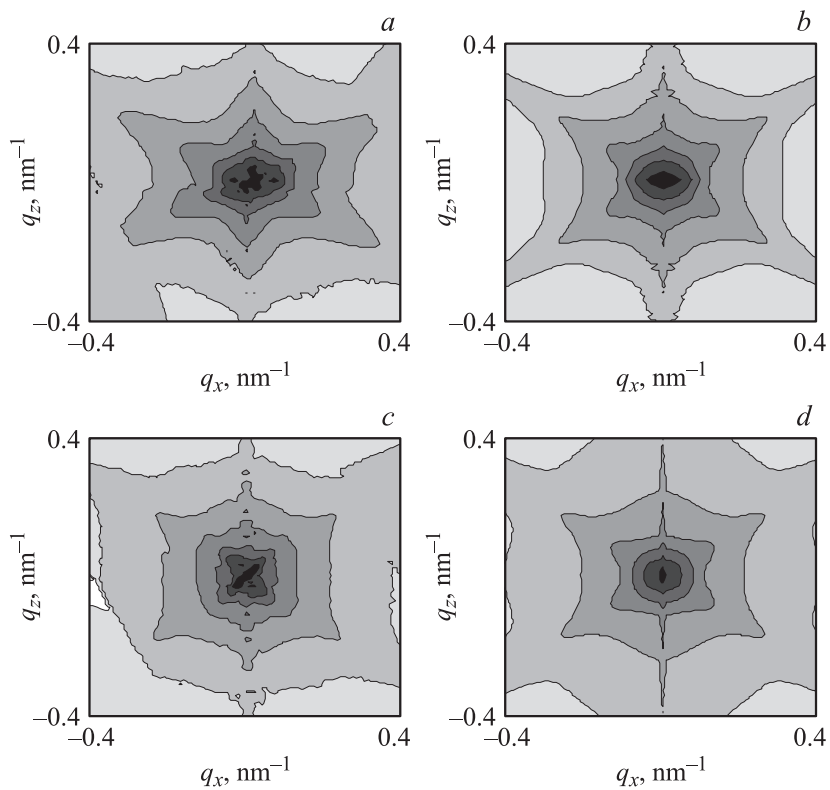


Рис. 2. Экспериментальные (*a, c*) и теоретические (*b, d*) карты распределения интенсивности рассеяния многослойного пористого кристалла InP. *a, b* — азимутальное положение (*A*), *c, d* — азимутальное положение (*B*).

На рис. 2 изображены экспериментальные (*a, c*) и теоретические (*b, d*) карты распределения интенсивности рассеяния от многослойного пористого кристалла, полученного в гальваностатическом режиме. Толщины четырех бислоев, начиная от поверхности, равнялись $0.9 + 0.1$, $1.1 + 0.2$, $1.1 + 0.3$, $1.2 + 0.4 \mu\text{m}$. На всех картах контуры равной интенсивности представлены в логарифмическом масштабе, отношение между соседними линиями составляет 0.237. Численным моделированием было установлено, что образец преимущественно

Средние характеристики пор и их дисперсия δ

Радиус наклонных пор $R_{sl}, (\sigma)$, nm	Длина наклонных пор $l_{sl}, (\sigma)$, nm	Радиус вертикальных пор $R_v, (\sigma)$, nm	Длина вертикальных пор $l_v, (\sigma)$, nm	Отношение количества наклонных пор к вертикальным	Латеральный квазипериод $T_{[110]}, (\sigma)$, nm	Латеральный квазипериод $T_{[1-10]}, (\sigma)$, nm	Угол наклона пор $\alpha, ^\circ$
45	160	55	250	4	80	100	47–56
(15)	(80)	(25)	(100)		(20)	(45)	

содержит кристаллографически ориентированные поры, расположенные под углом к поверхности в пределах 47–56°. Однако присутствуют и перпендикулярные к поверхности токовые (ТО) поры. В среднем количество кристаллографически ориентированных пор в четыре раза больше токовых пор. В положении (А) латеральная плотность пор приблизительно в 1.3 раза больше, чем в случае (В). Структурные характеристики пористой системы InP, полученные численным моделированием, представлены в таблице.

Авторы выражают благодарность D. Nohavica и P. Gladkov (Institute of Photonics and Electronics, Academy of Sciences CR, Prague, Czech Republic) за предоставление образцов пористых кристаллов, а также А.Л. Васильеву, А.А. Карцеву (Институт кристаллографии РАН), Д.В. Новикову (DESY, Germany) за помощь в экспериментальных измерениях и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00090-а) и Программы президиума РАН № 27.

Список литературы

- [1] *Lloyd-Hughes J., Merchant S.K.E., Sirbu L., Tiginyanu I.M., Johnston M.B.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 085320 (1–4).
- [2] *Ломов А.А., Прохоров Д.Ю., Имамов Р.М., Нохавика Д., Гладков П.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 49–55. *Lomov A.A., Prokhorov D.Yu., Itatov R.M., Nohavica D., Gladkov P.* // Crystallography Reports. 2006. V. 51. N 5. P. 806–812.

- [3] *Punegov V.I., Lomov A.A., Shcherbachev K.D.* // *Physica status solidi (a)*. 2007. V. 204. N 8. P. 2620–2625.
- [4] *Пунегов В.И., Ломов А.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. В. 6. С. 30–35.
Punegov V.I., Lomov A.A. // *Tech. Phys. Lett.* 2008. V. 34. N 3. P. 238–240.
- [5] *Punegov V.I.* // *Physica status solidi (a)*. 1993. V. 136. N 1. P. 9–19.
- [6] *Пунегов В.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. В. 20. С. 8–14. *Punegov V.I.* // *Tech. Phys. Lett.* 2008. V. 34. N 10. P. 864–866.
- [7] *Bouille A., Conchon F., Guinebretière R.* // *Acta Cryst. A*. 2006. V. 62. N 1. P. 11–16.