

Фазовые соотношения в анализе кривых рентгеновской рефлектометрии от сверхрешеток

М. А. Чуев¹⁾, И. А. Субботин⁺, Э. М. Пашаев*, В. В. Квардаков*, Б. А. Аронзон*

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

⁺ Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

* Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2006 г.

Обнаружены и проанализированы нетривиальные особенности формирования кривых рентгеновской рефлектометрии от сверхрешеток на примере магнитного дискретного сплава GaSb/15(Mn/GaSb)/GaAs. Качественный анализ формы экспериментальной кривой в рамках специфических фазовых соотношений в амплитуде отражения позволил не только описать эти особенности, в частности, двугорбый профиль первого брэгговского пика, а также восстановить реальную структуру исследованных сплавов, но и разработать общую схему анализа кривых рентгеновской рефлектометрии от несовершенных сверхрешеток.

PACS: 61.10.Kw, 68.65.Cd, 75.50.Ss

Многослойные покрытия в виде периодически чередующихся пар слоев разных материалов, получивших название сверхрешетки (СР), давно привлекают внимание исследователей и нашли широкое применение в разных областях физики и техники, основанных на взаимодействии излучения с веществом [1]. Функциональные свойства таких материалов во многом определяются вполне естественным обстоятельством – насколько близко реально выращенная многослойная структура соответствует идеальной, которая как раз и должна обеспечивать оптимальные физические характеристики. Современные технологии позволяют создавать СР со слоями нанометрового размера, и столь малая толщина отдельных слоев предопределяет не только необходимость оптимизации соответствующей технологии роста таких систем, но и высокие требования к контролю качества и структурных параметров реально выращенных слоев. Одним из наиболее эффективных “не разрушающих” методов диагностики гетероэпитаксиальных структур, включая СР, является рентгеновская рефлектометрия, которая хорошо зарекомендовала себя как высокочувствительный инструмент исследования структурных искажений [2]. Основными предпосылками успешного применения этого метода для анализа наноразмерных структур является использование новейшего экспериментального оборудования (прецизионные автоматические рентгеновские дифрактометры) и мощных источников рентге-

новского излучения, включая синхротронное излучение.

Для определения структурных параметров по данным рентгеновской рефлектометрии обычно используется стандартная схема анализа с использованием итерационной процедуры, основанной на рекуррентных соотношениях Паррата для расчета амплитуды зеркального отражения рентгеновского излучения от n слоев заданной структуры [3]:

$$R_n = \frac{r_n + R_{n-1}e^{2\tilde{\phi}_n}}{1 + r_n R_{n-1}e^{2\tilde{\phi}_n}}, \quad (1)$$

связывающих амплитуду отражения r_n от границы n -го слоя с амплитудой отражения от предыдущих $(n - 1)$ слоев. Здесь

$$\tilde{\phi}_n = 2\pi \frac{L_n}{\lambda} \tilde{\theta}_n \quad (2)$$

– комплексный набег фазы рентгеновской волны с учетом преломления и поглощения в слое толщиной L_n , λ – длина волны падающего излучения,

$$\tilde{\theta}_n = \sqrt{\sin^2 \theta + \chi_{0n}}, \quad (3)$$

где θ – угол падения рентгеновского излучения, χ_{0n} – поляризуемость материала n -го слоя, которая в первом приближении пропорциональна электронной плотности в этом материале, а амплитуды отражения от границы каждого отдельного слоя определяются коэффициентами Френеля:

$$r_n = \frac{\tilde{\theta}_{n+1} - \tilde{\theta}_n}{\tilde{\theta}_{n+1} + \tilde{\theta}_n}. \quad (4)$$

¹⁾ e-mail: chuev@ftian.oivta.ru

Единственной серьезной задачей, которую надо решать в каждом конкретном случае, является проблема неоднозначной интерпретации экспериментальных данных, обусловленная главным образом частичной потерей фазовой информации, поскольку в эксперименте измеряется не амплитуда отражения (1), а его интенсивность:

$$I_N(\theta) = I_0 |R_N(\theta)|^2, \quad (5)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, N – число слоев структуры. Если параметры реально выращенной структуры слабо отличаются от технологических параметров, то эта проблема снимается и задача сводится всего лишь к уточнению параметров исходной модели структуры, определяемой технологией роста. В любой другой ситуации на первый план выходит задача определения параметров начальной модели структуры, которая наиболее близко соответствует реально выращенной. Для нахождения такой модели прежде всего необходимо проанализировать качественные особенности, которые наблюдаются на экспериментальных кривых отражения и, как правило, отражают изменения фазовых соотношений в амплитуде рассеяния от реально выращенной структуры по сравнению с заданной по технологии. В свою очередь, такой качественный анализ позволяет приближенно оценить значения наиболее значимых параметров структуры, которые и определяют стартовую модель для дальнейшего анализа на основе общих формул (1)–(5).

В настоящей работе как раз и будут представлены результаты анализа такого рода на примере решения конкретной физической задачи – структурной диагностики магнитных дискретных сплавов, которые представляют собой периодическую систему из субмонослоев магнитных ионов, расположенных между слоями полупроводникового материала нанометрового размера в виде СР [4]. Такие материалы обладают целым рядом нестандартных электронных и магнитных свойств, перспективных для создания устройств записи и хранения информации, так что их исследования имеют самостоятельный интерес в более общем физическом аспекте, но здесь мы ограничимся лишь рассмотрением проблемы структурной диагностики таких материалов на основе анализа кривых рефлектометрии.

СР 15(Mn/GaSb) была выращена на подложке GaAs(001) методом лазерного осаждения с предполагаемыми значениями периода СР $d = L_1 + L_2 \approx 10$ нм и отношения толщины слоев Mn и GaSb $\alpha = L_2/L_1 \approx 0.2$, а затем покрыта слоем GaSb толщиной L_1 . Рентгеновские исследования проводились

на двухкристальном рентгеновском спектрометре с использованием коллимированного $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ излучения от рентгеновской трубки мощностью 1.5 кВт и монохроматора Si(111) (см. [5]).

Экспериментальные кривые отражения от выращенной СР показаны на рис.1 вертикальными штрихами

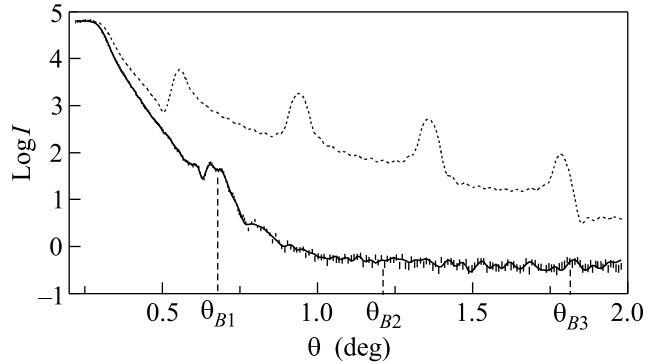


Рис.1. Экспериментальная кривая рефлектометрии (вертикальные штрихи) от СР GaSb/15(Mn/GaSb)/GaAs и теоретические кривые, рассчитанные в модели с технологическими параметрами (пунктирная линия) и результирующей модели неидеальной СР ($\chi^2 = 1.60$), показанной на рис.4 (сплошная линия)

нами, размер которых соответствует экспериментальным погрешностям измерений в каждой точке (при заданном угле θ). Здесь же пунктирной линией изображена теоретическая кривая, рассчитанная по формулам (1)–(5) для модели “идеальной” СР, заложенной в технологии роста. Даже визуальное сравнение экспериментальной и расчетной кривой свидетельствует об их качественном различии во всем угловом диапазоне, за исключением области малых углов $\theta < \theta_c = \sqrt{|\chi_{00}|}$ (χ_{00} – поляризуемость и θ_c – критический угол полного внешнего отражения для подложки). Такое существенное различие позволяет сразу сделать вывод о том, что реально выращенная структура в значительной степени отличается от “идеальной”. При этом, даже не проводя какого-либо численного анализа, можно указать возможные причины возникновения наблюдаемых качественных различий.

Во-первых, существенно более резкий спад интенсивности отражения (для $\theta > \theta_c$) на экспериментальной кривой по сравнению с расчетной характерен для кривых зеркального отражения от подавляющего большинства образцов и связан, как правило, с неидеальной резкостью (шероховатостью) верхней границы между вакуумом и структурой, где перепад электронной плотности по глубине – наибольший [3]. Во-

вторых, в отличие от расчетной кривой, которая демонстрирует при достаточно больших углах падения ($\theta \gg \theta_c$) четкую интерференционную картину с ярко выраженными “брэгговскими” пиками, характерными для СР, интенсивность отражения на хвосте экспериментальной кривой – на порядки меньше, и на ней наблюдается в четкой форме всего один, причем двугорбый, “брэгговский пик”. Такое несоответствие естественно связать с неидеальностью уже самой СР, что также неудивительно, поскольку параметры кристаллической решетки подложки GaAs и составляющих СР материалов сильно отличаются (на величину порядка 10%), так что первые, осажденные на подложку несколько слоев СР должны быть неизбежно напряженными, что, в свою очередь, должно приводить к реализации некоего подобия “градиентного буфера” между подложкой и “идеальной” СР с меньшим количеством слоев. Помимо этого, наблюдается существенное различие в положениях первого брэгговского пика СР на экспериментальной и расчетной кривых, которое свидетельствует об уменьшении периода d выращенной СР по сравнению с “идеальной” приблизительно на 20%, что находится в пределах стандартной точности оценки технологами толщины выращиваемых наноразмерных слоев. И наконец, обращает на себя внимание различие формы первого брэгговского пика СР на расчетной и экспериментальной кривых, что, как мы увидим ниже, и является проявлением специфических фазовых соотношений в реально выращенной СР.

С целью дальнейшего, уже количественного, анализа отмеченных выше качественных особенностей формы экспериментальной кривой рис.1, рассмотрим асимптотическое поведение амплитуды отражения (1) для достаточно больших углов падения рентгеновского излучения:

$$\theta \gg \max(\theta_c, 2\pi \text{Im} \chi_0 L / \lambda), \quad (6)$$

где L – толщина всей структуры. В этом угловом диапазоне можно пренебречь уменьшением амплитуды проходящей волны за счет перерасеяния от последовательно расположенных слоев и поглощения, так что интегральную амплитуду отражения можно представить в следующем виде:

$$R_N(\theta) = \frac{|\chi_{0N}|}{4\theta^2} \tilde{R}_N(\theta), \quad (7)$$

где введена приведенная амплитуда отражения от всей структуры, которая описывается следующим приближенным выражением:

$$\tilde{R}_N(\theta) \approx f(\theta) + \sum_{n=0}^{N-1} \Delta \tilde{\chi}_n e^{2i\bar{\phi}_n(\theta)}, \quad (8)$$

комплексная функция $f(\theta)$ описывает амплитуду отражения от поверхности СР ($|f(\theta)| \leq 1$, $f(\theta) = 1$ для идеально гладкой поверхности), а также введены следующие обозначения:

$$\Delta \tilde{\chi}_n = \frac{\chi_{0n+1} - \chi_{0n}}{|\chi_{0N}|}, \quad \bar{\phi}_n(\theta) = \sum_{i=1}^{N-n} \phi_i(\theta) \quad (9)$$

и набег фазы рентгеновской волны в каждом слое в измеряемом диапазоне малых углов ($\theta \ll 1$)

$$\phi_n(\theta) \approx 2\pi \frac{L_n}{\lambda} \theta \left(1 + \frac{\chi_{0n}}{\theta^2}\right). \quad (10)$$

Здесь и далее $\chi_{0n} \equiv \text{Re} \chi_{0n}$. Отметим, что в случае несовершенных СР функция $f(\theta)$ содержит также разностные члены, описывающие отклонения реально выращенной СР от идеальной.

В соответствии с выражением (7) можно также ввести приведенную интенсивность зеркального отражения:

$$\tilde{I}(\theta) = \frac{16\theta^4}{I_0 |\chi_{0N}|^2} I_N(\theta) = |\tilde{R}_N(\theta)|^2, \quad (11)$$

которая фактически дает новое представление экспериментальной кривой рефлектометрии и может быть отложена не в логарифмическом, а в линейном масштабе. Отметим, что ранее уже была продемонстрирована эффективность подобной нормировки для анализа экспериментальных кривых дифракционного отражения [6]. Приведенная интенсивность отражения от исследованной СР показана на рис.2, который наглядно демонстрирует, с одной стороны, резкий спад интенсивности при малых углах, обусловленный уже не асимптотической зависимостью интенсивности зеркального отражения $\propto 1/\theta^4$, а шероховатостью поверхности (то есть функцией $f(\theta)$), и с другой – отчетливый двугорбый профиль первого брэгговского пика СР.

Как в случае произвольных идеальных СР, так и в нашем конкретном случае выражения (8) и (11) существенно упрощаются, поскольку в периодической структуре нормированный перепад электронной плотности на границах между слоями (за исключением границы между подложкой и СР)

$$\Delta \tilde{\chi}_n = \pm \Delta \tilde{\chi} = \pm \frac{\chi_{01} - \chi_{02}}{|\chi_{01}|}, \quad (12)$$

что позволяет провести суммирование по фазовым множителям в (8). С учетом того, что в исследуемой структуре поляризуемость подложки GaAs лишь на доли процента отличается от соответствующего значения для GaSb, приведенную амплитуду отражения (8) можно переписать в виде

$$\tilde{R}_N(\theta) \approx f(\theta) - 2i\Delta \tilde{\chi} \sin \phi_2 e^{i(K+1)(\phi_1 + \phi_2) + i(2\phi_N - \phi_2)} \times$$

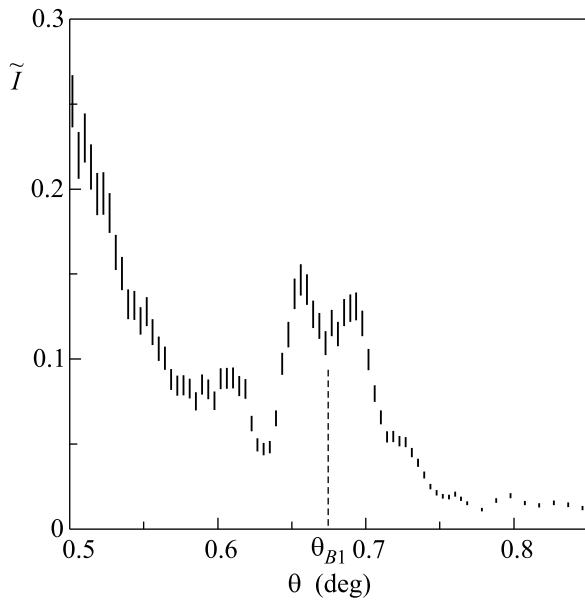


Рис.2. Приведенная интенсивность зеркального отражения в окрестности первого брэгговского пика, рассчитанная из экспериментальной кривой рефлектометрии по формуле (11)

$$\times \frac{\sin[K(\phi_1 + \phi_2)]}{\sin(\phi_1 + \phi_2)}, \quad (13)$$

где K – число пар слоев (бислоев) в СР, $\phi_i \equiv \phi_i(\theta)$ определяются формулой (10), L_N – толщина нарушенного приповерхностного слоя. Сомножители перед дробью в правой части этого уравнения фактически представляют собой структурный фактор бислоя (элементарной ячейки СР), тогда как сама дробь обуславливает наличие брэгговских максимумов, положения которых определяются очевидным уравнением:

$$\phi_1 + \phi_2 = m\pi, \quad (14)$$

где m – целое число. Для проведения дальнейших оценок это уравнение лучше переписать в “квазибрэгговском” виде:

$$2d\theta_{Bm}[1 - \beta(\theta_c/\theta_{Bm})^2] = m\lambda, \quad (15)$$

где θ_{Bm} – положение m -го брэгговского максимума,

$$\beta = 1 - \alpha\Delta\tilde{\chi}/(1 + \alpha). \quad (16)$$

Для исследованной СР поправка в квадратных скобках (15) существенна только для первого брэгговского максимума, для которого она составляет величину порядка 0.1, но именно эта поправка позволяет довольно точно оценить по наблюдаемому на кривой приведенной интенсивности отражения положению $\theta_{B1} \approx 0.675$ град. (рис.2) период реально выраженной СР $d \approx 7.4$ нм.

Отсутствие даже следов второго брэгговского пика СР на экспериментальной кривой отражения (см. рис.1) и наличие множителя $\sin \phi_2$ в структурном факторе бислоя определяют еще одно простое уравнение:

$$\sin \phi_2(\theta_{B2}) = 0, \quad (17)$$

несложный анализ которого совместно с уравнениями (14) и (15) позволяет сделать еще одну важную оценку $\alpha \approx 1$, которая в отличие от технологического параметра соответствует приблизительно одинаковой толщине разнородных слоев в бислое, $L_1 \approx L_2$. Отметим, что сам по себе факт такого различия не удивителен, поскольку на границе двух сред всегда происходит их перемешивание, вопрос только в толщине переходного слоя. Поэтому, в силу малого количества Мп, закладываемого по технологии роста, полученный выше результат нужно скорее трактовать как оценку глубины диффузии атомов Мп в соседние слои GaSb $L_2 \approx 3.7$ нм, а равенство толщин слоев в бислое – как случайное совпадение, обусловленное выбранными технологическими параметрами.

Выписанные выше простейшие уравнения, как и основанные на них оценки, хорошо известны в литературе, но качественный анализ формы кривых рефлектометрии обычно ими и ограничивается [1]. Такой подход справедлив в случае совершенных СР с большим числом периодов, когда при выполнении условия (6) влиянием поверхности, то есть функцией $f(\theta)$, можно пренебречь, и наличие фазового множителя в амплитуде отражения (13) практически не сказывается на интенсивности отражения в брэгговских максимумах:

$$\tilde{I}(\theta_{Bm}) \approx (2K\Delta\tilde{\chi}\sin \phi_{2m})^2, \quad (18)$$

где

$$\phi_{2m} \approx m\pi\alpha/(1 + \alpha). \quad (19)$$

В общем случае пренебрегать функцией $f(\theta)$, а значит, и фазовым множителем в (13) нельзя даже в качественном анализе, причем это справедливо не только для нашего конкретного случая несовершенной СР, но и для идеальных СР, если амплитуда второго члена в (13) становится порядка единицы.

С учетом конкретного вида экспериментальной кривой на рис.1 мы ограничимся рассмотрением формы кривой отражения от СР в окрестности первого брэгговского максимума, когда

$$\phi_1 + \phi_2 = \pi + \delta, \quad (20)$$

где $\delta \ll 1$. В предположении, что в этой окрестности функция $f(\theta)$ меняется слабо (см. рис.2), приведен-

ную интенсивность отражения (13) можно записать в следующем приближенном виде:

$$\tilde{I}_N(\theta) \approx F_1 \left[1 + 4\overline{\Delta\chi} \frac{\sin \delta'}{\delta'} \left(\overline{\Delta\chi} \frac{\sin \delta'}{\delta'} - \sin(\delta' + \phi_{N1} - \phi_{21}) \right) \right], \quad (21)$$

где $\delta' = K\delta$, $F_1 \equiv |f(\theta_{B1})|^2$, $\phi_{N1} \equiv \phi_N(\theta_{B1})$ – фаза функции $f(\theta)$ в точке $\theta = \theta_{B1}$, а $\phi_{21} \equiv \phi_2(\theta_{B1})$ определяется выражением (19),

$$\overline{\Delta\chi} = K \sin \phi_{21} \Delta\tilde{\chi} / |f(\theta_{B1})|. \quad (22)$$

Несложный анализ выражения (21) показывает, что симметричный двугорбый профиль первого брэгговского пика реализуется либо при $|\overline{\Delta\chi}| \ll 1$, что явно не соответствует нашей ситуации (см. (22) и рис.2), либо для $|\overline{\Delta\chi}| < 2$ и $\phi_{N1} - \phi_{21} \approx (2m + 1)\pi - (\overline{\Delta\chi}/|\overline{\Delta\chi}|)\pi/2$. С учетом сделанной ранее оценки $\phi_{21} \approx \pi/2$ и $\overline{\Delta\chi} > 0$ для нашей СР получаем еще одну оценку: $\phi_{N1} \approx (2m+1)\pi$. На рис.3 приведен

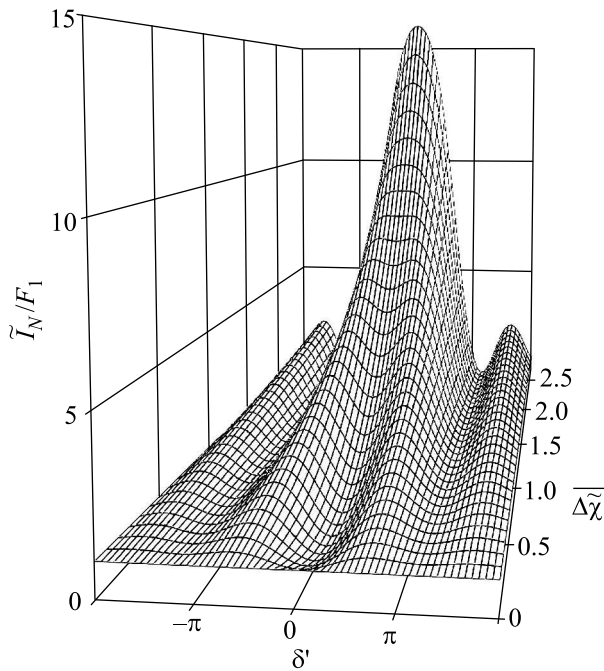


Рис.3. Приведенная интенсивность зеркального отражения в окрестности первого брэгговского пика в зависимости от эффективного параметра $\overline{\Delta\chi}$, рассчитанная по формуле (21) для $\phi_{21} = \pi/2$ и $\phi_{N1} = \pi$

профиль распределения приведенной интенсивности отражения в зависимости $\overline{\Delta\chi}$ для этой ситуации, сравнение которого с наблюдаемым на рис.2 соотношением амплитуд максимумов и минимума в окрестности θ_{B1} позволяет оценить величину $\overline{\Delta\chi} \approx 1$.

Теперь осталось оценить функциональную зависимость $f(\theta)$, что можно сделать, только задавая в явном виде профиль распределения электронной плотности (поляризуемости) по глубине нарушенного приповерхностного слоя. Простейшей формой такого распределения является линейная зависимость

$$\chi_N(z) = \chi_{0N-1}z/L_N, \quad (23)$$

для которой нетрудно получить аналитическое выражение искомой функции:

$$f(\theta) = e^{i\phi_N} \sin \phi_N / \phi_N. \quad (24)$$

Подгонка начального плавного участка приведенной интенсивности отражения на рис.2 этой зависимостью позволила не только оценить величину $L_0 \approx 6.8$ нм, которая фактически означает, что верхний период выращенной СР оказался практически полностью нарушенным, но и уточнить предыдущую оценку $\phi_{N1} \approx \pi$.

Все приведенные выше оценки фактически представляют собой набор параметров начальной модели структуры, которая наиболее близко соответствует реально выращенной. Это позволяет провести дальнейший анализ экспериментальной кривой отражения по общим формулам (1)–(5), используя стандартный метод наименьших квадратов с учетом погрешности измерений интенсивности отражения в каждой точке (при заданном угле θ) кривой. При этом в процедуре расчета результирующей интенсивности необходимо учесть усреднение коэффициента зеркального отражения от исследуемого образца по системе щелей в экспериментальной схеме и вклад диффузного рассеяния:

$$I(\theta) = \int_S P_s(\theta, \theta') I_N(\theta - \theta') d\theta' / \int_S P_s(\theta \gg \theta_c, \theta') d\theta' + I_d(\theta), \quad (25)$$

где $P_S(\theta, \theta')$ – функция плотности распределения интенсивности излучения по углу θ' с учетом всех геометрических эффектов, дисперсии и свертки с кривой отражения от кристалла монохроматора, а диффузная составляющая I_d аппроксимируется кусочно-гладкой функцией [6].

В процессе подгонки экспериментальной кривой отражения по общим формулам (1)–(5) и (25) варьировались значения поляризуемости и толщины для всех слоев структуры, и результирующий профиль распределения нормированной электронной плотности $\tilde{\rho}(z) = |\chi_0(z)|/|\chi_{01}|$ по глубине структуры показан на рис.4. Результаты анализа подтверждают все ка-

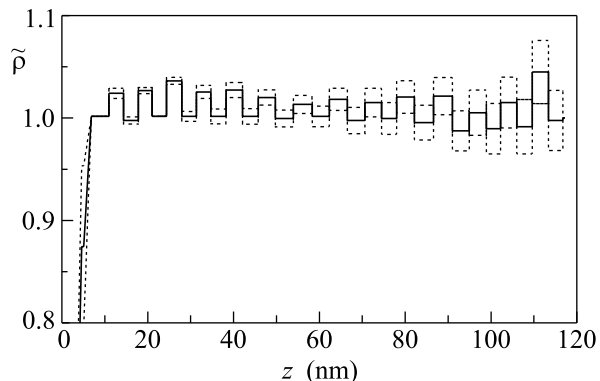


Рис.4. Профиль распределения нормированной электронной плотности по глубине структуры (сплошная линия), восстановленный в результате анализа экспериментальной кривой рефлектометрии. Пунктирные линии показывают средние квадратичные ошибки в определении $\tilde{\rho}(z)$

ественные и количественные оценки структурных параметров реально выращенной СР, отмеченные выше. Действительно, несложный анализ восстановленного профиля распределения $\tilde{\rho}(z)$ (рис.4) показывает, что: 1) число слоев равно 14, причем 8 из них представляют собой не что иное, как некий “градиентный буфер” на подложке, 2) средние значения толщины слоев по СР $L_1 = 3.5(3)$ нм и $L_2 = 3.8(3)$ нм, 3) электронная плотность слоев “марганца” соответствует перемешиванию Mn и GaSb в этих слоях, 4) толщина нарушенного слоя на поверхности $L_N = 6.6(2)$ нм.

Нетрудно понять, что рассмотренные здесь особенности формирования кривых рефлектометрии представляют несомненный интерес не только в случае несовершенных СР (когда их физические приложения, например, рассмотренных здесь маг-

нитных дискретных сплавов, совсем не требуют выращивания идеальных СР, однако при этом все равно необходимо проводить структурную диагностику реально выращенной СР), но и для идеальных СР, когда величина эффективной электронной плотности $\overline{\Delta\chi}$ становится порядка 1 (см. (22)). Предварительные исследования показали, что нетривиальное проявление фазовых соотношений на кривых рефлектометрии от исследованной СР находит свое не менее яркое подтверждение на кривых дифракционного отражения от той же СР. В настоящее время проводится соответствующий анализ последних, который наряду с описанными в этой работе результатами должен помочь не только уточнить результирующую модель конкретной, реально выращенной СР (рис.4), но и выработать общую идеологию диагностики несовершенных СР на основе совместного анализа кривых рентгеновских рефлектометрии и дифрактометрии.

Авторы выражают благодарность В.В.Подольскому за приготовление образца и А.Е.Голованову за техническую помощь.

1. М. Херман, *Полупроводниковые сверхрешетки*, М.: Мир, 1989.
2. R. A. Cowley and T. W. Ryan, *J. Phys. D* **20**, 61 (1987).
3. L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
4. M. von Ortenberg, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1041 (1982); B. D. McCombe, M. Na, X. Chen et al., *Physica E* **16**, 90 (2003).
5. С. Н. Якунин, Э. М. Пашаев, А. А. Зайцев и др., *Микроэлектроника* **34**, 291 (2005).
6. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Р. М. Имамов и др., *Письма в ЖЭТФ* **74**, 560 (2001).