УДК 548.732

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КРИСТАЛЛОВ

Степанов С. А., Кондрашкина Е. А., Чузо А. Н.

В последние годы внимание исследователей вновь привлекла проблема интерпретации кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновских лучей от кристаллов с тонкими нарушенными поверхностными слоями. В работах [1—4] продемонстрирована неоднозначность связи формы КДО с возможными профилями нарушений в поверхностном слое кристалла В работе [3] разработан метод определения множества решений дифракционной задачи по одному найденному профилю, что в работе [4] реализовано экспериментально. При этом авторы столкнулись с проблемой, когда несколько полученных профилей различаются между собой и в то же время не противоречат предварительным данным об исследуемом поверхностном слое. В связи с этим для правильного выбора профиля нарушений в общем случае необходимо привлекать результаты других методов исследования.

В связи с неоднозначностью решения обратной дифракционной задачи возрастает значение таких методов интерпретации КДО, которые дают хотя и ограниченные, но однозначные параметры нарушенных поверхностных слоев кристалла. В настоящее время единственным эффективным методом такого рода является метод интегральных характеристик (МИХ), предложенный в работе [5]. В МИХ установлена связь между величиной фурье-интегралов от КДО и параметрами нарушенного слоя кристалла — эффективной глубиной $L_{эф}$, средним $\overline{\Delta a/a}$ и средним квадратичным $[\overline{(\Delta a/a)^2}]^{1/2}$ изменениями межплоскостного расстояния:

$$L_{эф}=\int_0^\infty dz[\exp(-2W(z))-\exp(-W(z))\cos(\varphi(z))]=$$
$$=\frac{L_{ex}^2}{2\pi C^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha[P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)], \quad (1)$$

$$\left[h_z\left(\overline{\frac{\Delta a}{a}}\right)\right]L_{эф}=\int_0^\infty dz\exp(-2W(z))\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z}=$$
$$=\frac{L_{ex}^2}{2\pi C^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\,\alpha[P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)], \quad (2)$$

$$\left[h_z\left(\left(\overline{\frac{\Delta a}{a}}\right)^2\right)^{1/2}\right]^2 L_{эф}=\int_0^\infty dz\exp(-2W(z))\left(\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z}\right)^2=$$
$$=\frac{L_{ex}^2}{2\pi C^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\,\alpha^2[P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)]. \quad (3)$$

Здесь z — координата, отсчитываемая от поверхности в глубину кристалла; $\exp(-W(z))$ — фактор Дебая — Уоллера, характеризующий степень амор-

физации кристаллической структуры; $\psi(z)$ — фаза смещения атомных плоскостей, связанная с изменением межплоскостного расстояния в поверхностном слое кристалла:

$$\varphi(z)=h_z\int_{\infty}^{z}\frac{\Delta a}{a}(z')\,dz',$$

h_z — проекция вектора обратной решетки на внешнюю нормаль к поверхности; L_{ex} — длина экстинкции; α — параметр отклонения от центра брэгговского пика [5]; C — поляризационный множитель; $P_R(\alpha)$, $P_{R_0}(\alpha)$ — КДО образца и эталонного кристалла.

Формулы (1)—(3) получены в работе [5] при условии малой толщины нарушенного слоя $L_н$:

$$L_н \ll L_{ex}, \tag{4}$$

когда дифракционное рассеяние слоем может быть учтено в кинематическом приближении. Применение этих формул при интерпретации экспериментальных КДО позволяет получить усредненные параметры нарушенного слоя.

В настоящей работе обращено внимание на то, что определение толщины нарушенного слоя с помощью формулы (1) требует дополнительного условия $\overline{|\varphi(z)|}\gg 2\pi$, т. е.

$$h_z\left|\overline{\frac{\Delta a}{a}}\right|L_н\gg 2\pi. \tag{5}$$

Во многих реальных объектах, таких, как ионно-легированные, диффузионные и тонкие автоэпитаксиальные слои в кремнии и других полупроводниках, как правило, $\overline{|\varphi(z)|}\leqslant 2\pi$. Следовательно, возникает проблема определения толщины нарушенного поверхностного слоя кристалла непосредственно из рентгенодифракционных данных.

Несмотря на довольно большое количество работ по МИХ [5—9] указанная проблема рассмотрена только в работе [9]: предложено определять $L_{эф}$ путем деления соотношения (3) на (2). Отметим, что деление недопустимо для знакопеременных профилей $(\Delta a/a)(z)$, а при деформациях решетки одного знака будет приводить к искажениям, так как интегралы (3) и (2) определяют различающиеся между собой среднеквадратичную и среднюю деформации.

В настоящей работе найден другой, более эффективный метод определения толщины поверхностного слоя, основанный на дополнительных фурье-преобразованиях КДО.

Вывод основных соотношений. Следуя работе [5], будем анализировать только «хвосты» КДО, пренебрегая отличием КДО образца от КДО идеального кристалла на брэгговском пике. На «хвостах» КДО отражение от основной матрицы кристалла слабое, поэтому амплитуда отражения рентгеновских лучей от кристалла с нарушенным слоем приблизительно равна сумме амплитуд отражения от слоя и подложки:

$$R(\alpha)=\Delta R(\alpha)+\exp(i\alpha L_н)R_0(\alpha). \tag{6}$$

Здесь

$$\Delta R(\alpha)=\frac{iC}{L_{ex}}\int_0^{L_н}dz\exp[i\alpha z-W(z)-i\varphi(z)] \tag{7}$$

— амплитуда отражения от тонкого поверхностного слоя в кинематическом приближении ($|\Delta R(\alpha)|\ll 1$); $R_0(\alpha)=C/(\alpha L_{ex})$ — амплитуда отражения от идеального кристалла на «хвосте» КДО ($|R_0(\alpha)|\ll 1$).

Путем несложных преобразований соотношения (6) и (7) можно представить в более удобном виде, позволяющем исключить неизвестный параметр $L_н$:

$$R(\alpha)=\Delta R_1(\alpha)+R_0(\alpha),$$

где

$$\Delta R_1(\alpha)=\frac{iC}{L_{ex}}\int_0^{\infty}dz\exp(i\alpha z)f^*(z), \tag{8}$$

$$f(z)=\exp[-W(z)+i\varphi(z)]-1. \tag{9}$$

При $z>L_н$ функция $f(z)$ обращается в нуль, что позволяет заменить в формуле (8) интегрирование по слою интегрированием по всей глубине кристалла.

Из соотношения (8) следует, что $f(z)$ представляет собой фактически фурье-компоненту амплитуды $\Delta R_1(\alpha)$, поэтому значение $\Delta R_1(\alpha)$ дает возможность в принципе однозначно определить $f(z)$ методом фурье-преобразования. Однако эксперименты позволяют измерить не $\Delta R_1(\alpha)$, а только коэффициент отражения $P_R(\alpha)$ либо разность между коэффициентами отражения образца и идеального кристалла:

$$P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)=\frac{2C}{\alpha L_{ex}}\mathrm{Re}[\Delta R_1(\alpha)]+|\Delta R_1(\alpha)|^2. \tag{10}$$

Рассмотрим следующее фурье-преобразование разности КДО:

$$I(x)=-\frac{L_{ex}^2}{2\pi C^2}\frac{d^2}{dx^2}\int_{-\infty}^{+\infty}d\alpha[P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)]\exp(i\alpha x)\approx$$

$$\approx\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}d\alpha\frac{P_R(\alpha)-P_{R_0}(\alpha)}{P_{R_0}(\alpha)}\exp(i\alpha x). \tag{11}$$

Подставляя формулы (8)—(10), нетрудно получить комплексное нелинейное уравнение, являющееся аналогом дифракционного уравнения (10) в фурье-пространстве:

$$I(x)=\gamma(x)+\int_0^{\infty}dz\,\gamma^*(z)[\gamma(z+x)-\gamma(x)]. \tag{12}$$

Здесь дополнительно введена комплексная функция нарушений $\gamma(z)$, однозначно связанная с $f(z)$:

$$\gamma(z)=df(z)/dz,$$

$$f(z)=\int_{\infty}^{z}dz'\,f(z'). \tag{13}$$

Уравнение (12) является исходным для предлагаемой модификации МИХ.

Анализ полученных уравнений. В первую очередь отметим, что фурье-интеграл $I(x)$, вычисленный по формуле (11), может принимать ненулевые значения только в области $0\leqslant z\leqslant L_н$. При $z>L_н$ функция $\gamma(z)$ обращается в нуль, правая часть уравнения (12) также становится равной нулю, поэтому $I(z)$ тождественно обращается в нуль.

Таким образом, вычисляя фурье-интеграл (11) от разности между КДО образца и КДО эталонного кристалла, непосредственно получаем эффективную толщину нарушенного поверхностного слоя образца, равную глубине области, в которой $I(z)\neq 0$. Предложенный способ определения толщины по $I(z)$ в комбинации с формулами (2) и (3) рекомендуется в качестве усовершенствованного МИХ для интерпретации КДО рентгеновских лучей от кристаллов с поверхностными слоями, удовлетворяющими условию (4). В отличие от предшествующего варианта, применение нового МИХ не требует выполнения условия (5).

Рассмотрим другие следствия из уравнения (12). Форма данного уравнения удобна для решения относительно $\gamma(z)$ методом последовательных приближений. Опыт показывает, что итерации, как правило, быстро схо-

дятся к одному из решений $\gamma_i(z)$, с которым однозначно связано одно из возможных распределений $\{(\Delta a/a)(z),\ \exp(-W(z))\}$ в поверхностном слое кристалла:

$$\exp(-W_i(z))=|1+f_i(z)|^2, \tag{14}$$

$$\left[\frac{\Delta a}{a}(z)\right]_i=\mathrm{Im}\{\gamma_i(z)[1+f_i^*(z)]\}/[h_z\exp(-W_i(z))]. \tag{15}$$

В формулах (14), (15) $f_i(z)$ вычисляется по $\gamma_i(z)$ с помощью выражения (13).

Отметим, что решение уравнения (12) итерациями предпочтительнее поиска распределений $(\Delta a/a)(z)$ и $\exp(-W(z))$ с помощью предлагавшегося ранее метода моделирования КДО [10—13], так как итерации требуют меньшего объема вычислений на ЭВМ. В то же время независимо от способа получения одного решения дифракционной задачи поиск полного множества возможных профилей нарушений следует осуществлять методом Афанасьева — Фанченко [3].

Форма уравнения (12) позволяет легко сформулировать условие, при котором проблема неоднозначности определения профилей нарушений в кристалле не возникает и, следовательно, применения метода Афанасьева — Фанченко не требуется. При $|\overline{\varphi(z)}|\ll 2\pi$ или

$$h_z\overline{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)}L_{\text{н}}\ll 2\pi \tag{16}$$

вторым слагаемым в правой части формулы (12) можно пренебречь и уравнение (12) преобразуется к виду $I(z)\approx\gamma(z)$. Подстановка $I(z)$ вместо $\gamma(z)$ в соотношениях (14) и (15) позволяет однозначно определить $\exp(-W(z)$ и $(\Delta a/a)(z)$. (Неоднозначность остается в нефиксируемости тонкой аморфной пленки на поверхности нарушенного слоя.) В частности, при отсутствии аморфизации в слое $(\exp(-W(z))=1)$

$$\frac{\Delta a}{a}(z)=\frac{1}{h_z}\mathrm{Im}[I(z)]. \tag{17}$$

Результат, идентичный формуле (17), ранее получен в работе [14], однако на основе более жесткого условия $h_z\overline{(\Delta a/a)}L_{ex}\ll 2\pi$. Отметим, что выполнение условия (16) и, следовательно, степень соответствия $I(z)$ профилю деформации решетки кристалла легко проверить для любого образца по соответствующим интегральным характеристикам.

Проверка метода. Предложенный метод проверен с помощью численных экспериментов и экспериментов на реальных кристаллах.

В процессе численных экспериментов по выбранным распределениям $(\Delta a/a)(z)$ и $\exp(-W(z))$ в поверхностных слоях кристаллов осуществляли моделирование КДО рентгеновских лучей на основе уравнения Такаги — Топена и с учетом свертки на двухкристальном спектрометре. По модельным КДО проводили вычисление интегральных характеристик поверхностных слоев, которые затем сопоставляли с параметрами исходных профилей $(\Delta a/a)(z)$ и $\exp(-W(z))$. На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты для профиля типа «ступенька» с параметрами $W(z)=0$, $L_{\text{н}}=0{,}1$ мкм, $(\Delta a/a)_{\max}=10^{-4}$, 10^{-3} и 10^{-2}, полученные путем обработки модельных КДО симметричного (111)-отражения Cu K_α-излучения от кристаллов Si. Как видно из рис. 1, мнимая часть фурье-образа $I(z)$ адекватно отображает профиль $(\Delta a/a)(z)$ лишь в случае *а*, для которого выполняется условие (16) $|\overline{\varphi(z)}|\ll 2\pi$ [1]; в случае *б* $|\overline{\varphi(z)}|\sim 2\pi$ и наблюдаются искажения; в случае *в* профиль $I(z)$ резко отличается от $(\Delta a/a)(z)$. В то

[1] Искажения вблизи поверхности связаны с ограниченностью угловой области измерения КДО; граница искажений определяется из условия $z_{\max}\sim 2\pi/\alpha_{\max}$, где $\alpha_{\max}$ — угловой предел измерения КДО.

же время во всех трех случаях функция $I(z)$ приблизительно обращается в нуль при $z \geqslant 0{,}1$ мкм, т. е. дает верное значение глубины нарушенного слоя с точностью не хуже 20%. При этом, как следует из табл. 1, интегральные характеристики средней и средней квадратичной деформации также отличаются от истинных не более чем на 20%, причем в диапазоне 100-кратных изменений $\Delta a/a$.

Для сравнения в табл. 1 приведены значения $L_{эф}^{ст}$, вычисленные согласно предыдущему варианту МИХ. Как и следовало ожидать, применение старого метода возможно лишь в случае *в*, для которого выполняется условие (5).

Аналогичные закономерности наблюдались при выборе других профилей $(\Delta a/a)(z)$, в том числе для знакопеременных профилей. Отметим, что

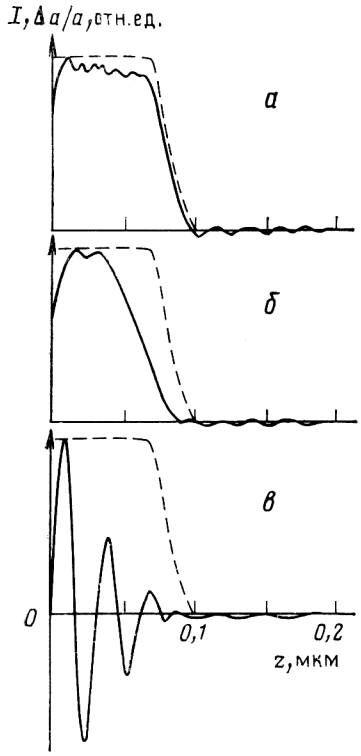

Рис. 1

Рис. 1. Сопоставление формы фурье-образов модельных КДО (111)-отражения рентгеновских лучей от кристалла Si с исходным профилем деформации кристаллической решетки. Величина относительной деформации: *а* — 10^{-4}, *б* — 10^{-3}, *в* — 10^{-2}. Профиль деформации обозначен пунктиром

Рис. 2. Определение толщины автоэпитаксиальной пленки по фурье-образу КДО (444)-отражения рентгеновских лучей от кристалла Si

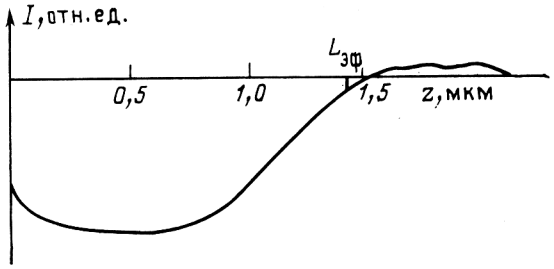

Рис. 2

существование знакопеременных изменений межплоскостного расстояния по глубине поверхностного слоя кристалла может быть зафиксировано по существенному различию между интегральными характеристиками средней и средней квадратичной деформации.

При аморфизации кристаллической структуры в поверхностном слое кристалла интегральные характеристики $\overline{(\Delta a/a)}$ и $\overline{((\Delta a/a)^2)}^{1/2}$ дают заниженные значения деформации решетки, так как по определению (формулы (2) и (3)) они включают квадрат фактора Дебая — Уоллера.

Для проверки метода на реальных кристаллах выбрана серия бездислокационных кристаллов Si с автоэпитаксиальными пленками различной толщины. Образцы представляли собой пластины диаметром 76 мм и толщиной 350 мкм, вырезанные вдоль плоскости (111). Подложки содержали примесные атомы Sb с концентрацией $4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, а автоэпитаксиальные пленки были легированы бором с концентрацией $1 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. Толщина пленок, измеренная методом шарового шлифа, изменялась в пределах

Таблица 1

Соотношение параметров исходных профилей деформации решетки в поверхностном слое кристалла и соответствующих интегральных характеристик, рассчитанных по модельным КДО (111)-отражения Cu K_α-излучения от кристаллов Si

Номер образца	Параметры исходного профиля					Интегральные характеристики				
	$L_н$, мкм	$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{max}$	$\overline{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)}$	$\overline{\left[\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2\right]}^{1/2}$	$\varphi(z)$, ед. π	$L_{эф}$, мкм	$\overline{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)}$	$\overline{\left[\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2\right]}^{1/2}$	$\varphi(z)$, ед. π	$L_{эф}^{ст}$, мкм
1	0,1	$0{,}1\cdot10^{-3}$	$0{,}83\cdot10^{-4}$	$0{,}89\cdot10^{-4}$	0,053	0,1	$0{,}76\cdot10^{-4}$	$0{,}78\cdot10^{-4}$	0,048	−0,0005
2	0,1	$0{,}1\cdot10^{-2}$	$0{,}83\cdot10^{-3}$	$0{,}89\cdot10^{-3}$	0,53	0,09	$0{,}86\cdot10^{-3}$	$0{,}95\cdot10^{-3}$	0,49	0,03
3	0,1	$0{,}1\cdot10^{-1}$	$0{,}83\cdot10^{-2}$	$0{,}89\cdot10^{-2}$	5,3	0,08	$0{,}99\cdot10^{-2}$	$0{,}98\cdot10^{-2}$	5,3	0,09

Таблица 2

Сопоставление толщины автоэпитаксиальных пленок Si, определенной по КДО (444)-отражения Cu K_α-излучения от кристаллов Si, с данными метода шарового шлифа

Номер образца	$L_{эф}$, мкм	L, мкм	Номер образца	$L_{эф}$, мкм	L, мкм
1	0,8	0,5	4	1,4	1,4
2	1,2	1,2	5	1,7	1,7
3	1,6	1,6	6	2,3	2,3

Примечание: $L_{эф}$ определено методом интегральных характеристик, L — методом шарового шлифа.

0,5—2,3 мкм. Благодаря различной легированности пленок и подложек в исследуемых кристаллах имело место уменьшение межплоскостного расстояния при переходе из подложки в пленку. Различие межплоскостных расстояний в явном виде проявлялось на КДО (444)-отражения Cu K_α-излучения, что позволило определить интегральные характеристики пленок. Типичный профиль $I(z)$ для пленки толщиной 1,4 мкм представлен на рис. 2. Результаты определения толщины пленок по $I(z)$ представлены в табл. 2. За границу пленки выбирали такое расстояние от поверхности кристалла, при котором величина $I(z)$ сравнивается с уровнем фоновых осцилляций. Как видно из табл. 2, наблюдается хорошее соответствие с данными метода шарового шлифа с учетом того, что точность этого метода составляет 10%.

Интегральные характеристики средней и средней квадратичной деформации совпали для всех образцов в этом эксперименте с точностью ±15%. Величина деформаций $(\overline{\Delta a/a})=-0{,}19\cdot10^{-4}$ и $((\overline{\Delta a/a})^2)^{1/2}=0{,}22\cdot10^{-4}$ соответствует величине $\Delta a/a$, рассчитанной исходя из разности концентраций атомов Sb в пленке и подложке (разностью концентраций атомов бора можно пренебречь):

$$\Delta a/a=K\beta_{Sb}C_{Sb}=-0{,}22\cdot10^{-4}.$$

Здесь $C_{Sb}=4\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ — концентрация атомов сурьмы; $\beta_{Sb}=-3{,}8\cdot10^{-24}$ см^3 — линейный эквивалент удельного изменения объема при замещении кремния сурьмой; $K=1{,}44$ — дополнительный коэффициент для расчета нормальной деформации в тонком слое на толстой подложке [15].

Таким образом, проведенные эксперименты продемонстрировали адекватность предложенной модификации метода интегральных характеристик для исследования напряжений, возникающих в тонких поверхностных слоях совершенных кристаллов. Показано, что по сравнению с предшествующим вариантом данный метод применим в более широком диапазоне изменения параметра решетки кристалла.

Предлагаемая методика может быть эффективно использована не только при измерениях КДО в стандартной геометрии Брэгга, но и для обработки КДО, полученных в скользящей геометрии Брэгга — Лауэ [16]. В последнем случае благодаря уменьшению глубины экстинкции рентгеновских лучей можно получить количественную информацию о поверхностных кристаллических слоях толщиной ~10 нм.

Авторы выражают благодарность А. М. Афанасьеву и Р. М. Имамову, а также В. Г. Кону за полезные обсуждения и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nemiroff M., Speriosu V. S.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 10. P. 3735.
2. *Cembali F., Gabilli E., Lotti R., Servidori M., Zani A.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 96. P. K31.
3. *Афанасьев А. М., Фанченко С. С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 6. С. 1395.
4. *Завьялова А. А., Имамов Р. М., Ломов А. А., Маслов А. В., Маргушев З. Ч.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 1235.
5. *Afanas'ev A. M., Kovalchuk M. V., Kovev E. K., Kohn V. G.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 42. P. 415.
6. *Kohn V. G., Kovalchuk M. V., Imamov R. M., Lobanovich E. F.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 64. P. 435.
7. *Лобанович Э. Ф., Ковальчук М. В., Имамов Р. М., Болдырев В. П., Буйко Л. Д.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1981. № 5(154). С. 32.
8. *Ковальчук М. В., Лобанович Э. Ф.* // Поверхность. 1984. № 5. С. 68.
9. *Golovin A. L., Imamov R. M., Kondrashkina E. A.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 88. P. 505.
10. *Burgeat T., Taupin D.* // Acta Crystallogr. 1968. V. A24. P. 99.
11. *Fukuhara A., Takano Y., Namba M., Maki M.* // J. Appl. Crystallogr. 1980. V. 13. P. 31.
12. *Larson B. C., Barhorst J. F.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 6. P. 3181.
13. *Kyutt R. N., Petrashen P. V., Sorokin L. M.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 60. P. 381.
14. *Петрашень П. В.* // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 8. С. 2168.
15. *Александров А. В., Кютт Р. Н., Алкснис Т. Г.* // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. С. 2892.
16. *Aleksandrov P. A., Afanas'ev A. M., Stepanov S. A.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 86. P. 143.

Минский радиотехнический институт

Принята в печать
18.VIII.1987

IMPROVED METHOD OF INTEGRAL CHARACTERISTICS FOR *X*-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF CRYSTAL SURFACE LAYERS

Stepanov S. A., Kondrashkina E. A., Chuzo A. N.

The limitation to integral characteristics method for the surface layers analysis has been discussed. This method has been shown to give incorrect value of the surface layers depth if the difference of the lattice spacing in the layer and in the crystal bulk is small. Inadequate depth determination leads to incorrect values of the other parameters, i. e., mean and mean square lattice strain. A new way for the determination of the disturbed layer depth is proposed for the method of integral characteristics. This way is based on additional Fourier transforms of *X*-ray rocking curves and is free of the above-mentioned disadvantages. The improved method has been checked up by means of computer simulations and thickness and strain measurements in self-epitaxial silicon films. A successful check up allows one to recommend the new method for control of semiconductor surface layers.