

УДК 539.261:544.022.552

**МАЛОУГЛОВЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
GaAs_{0,7}Se_{0,3} ПРИ ЭНЕРГИЯХ ВБЛИЗИ КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ As И Se****М.Д. Шарков, М.Е. Бойко, А.М. Бойко, А.В. Бобыль, С.Г. Конников***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург*

E-mail: mischar@mail.ioffe.ru

Статья поступила 25 января 2014 г.

Показана возможность одновременного применения рентгенодифракционной и рентгеноабсорбционной методик исследования в целях характеристики размеров, формы и химического состава зерен в образце (решение расширенной проблемы неопределенности Бабинне). На разработанном лабораторном приборе для совместного проведения рентгенодифракционных и рентгеноабсорбционных экспериментов исследован образец твердого раствора GaAs_{0,7}Se_{0,3}/GaAs. Показано, что образец GaAs_{0,7}Se_{0,3} распадается на отдельные домены GaAs и GaSe, образующие мозаичную структуру. Оценены размеры доменов GaAs и GaSe. Показано, что в составе зерен GaSe могут наблюдаться компоненты с линейной геометрией.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР), край поглощения, арсенид галлия, селенид галлия, мозаичная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Эксперименты, основанные на применении рентгеновского излучения, позволяют получать информацию о различных особенностях анализируемых образцов. Рентгеновская дифрактометрия (РД) дает сведения о кристаллической структуре образца. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) позволяет определять размеры микро- и наночастиц, не обязательно кристаллических (зерен, кластеров, пор), в широком диапазоне величин (от единиц до сотен нанометров), дает информацию о геометрическом характере структуры образца и наличии в нем регулярных слоев и/или сверхструктуры [1]. Методика EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — дальняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения) позволяет анализировать атомную структуру материалов [2, 3], а XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure — прикраевая структура спектров рентгеновского поглощения) или NEXAFS (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure — прикраевая тонкая структура спектров рентгеновского поглощения) – даже электронную структуру отдельных атомов [2]. Наконец, можно получить рентгеновский спектр поглощения (XAS — X-Ray Absorption Structure) в широком диапазоне значений (например, от 2 до 40 кэВ) с увеличенным шагом (порядка 10 эВ и больше), чтобы затем по полученному набору краев поглощения определить (полностью или частично) химический состав образца.

Углубленное изучение образцов с помощью методов МУРР, с одной стороны, и XAS — с другой, позволяет решить проблему, актуальную для исследований МУРР и известную как *принцип неопределенности Бабинне* или *принцип двойственности*. Изначально "принципом неопределенности Бабинне" называли оптический принцип, состоящий в том, что от плоского объекта наблюдается такая же дифракционная картина, как и от экрана с отверстием, совпадающим по форме с этим объектом.

Принцип Бабине носит фундаментальный характер и действует для электромагнитных волн любых энергий. В частности, для рентгеновских лучей он проявляется следующим образом. Кривые МУРР отражают флуктуации электронной плотности в объеме вещества. При этом при интерпретации данных МУРР появляется неопределенность: измеренные данные могут быть предоставлены объектами с электронной плотностью, отличающейся от электронной плотности окружающего вещества как в положительную, так и в отрицательную сторону, т.е. рассеяние пучка может быть обусловлено зернами / кластерами или порами, или же зернами разного атомарного состава. Именно тот факт, что положительные и отрицательные флуктуации электронной плотности на кривых МУРР проявляются одинаково, является обобщением принципа Бабине в области рассеяния рентгеновских лучей. Отсюда следует неопределенность химического состава зерен, размер которых выводится из получаемых данных МУРР. По сути, обобщенная проблема неопределенности Бабине в области рассеяния рентгеновских лучей — это проблема установления связи между размерами микро- и наночастиц в образце и их химическим составом.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Предлагаемое авторами решение проблемы, связанной с принципом Бабине, основано на проведении серии измерений МУРР с применением монохроматического рентгеновского излучения с различной длиной волны. Особую роль в данном случае играет подход, известный из литературы как аномальное МУРР (АМУРР), когда две или более кривые МУРР регистрируются на излучениях со значениями длины волны, *близкими к какому-либо из краев поглощения атомов исследуемого образца*. Во избежание возможной неоднозначности толкования, связанной с термином "аномальный", здесь и далее используется обозначение "прикраевое МУРР".

На первом шаге предлагаемого алгоритма решения проблемы неопределенности Бабине требуется определить энергию пучка, примерно отвечающую максимуму коэффициента поглощения для данного образца. Для этого предварительно измеряется XAS-спектр образца в широком диапазоне энергий (например, от 2 до 40 кэВ) с крупным шагом энергетического сканирования (10 эВ и больше). Полученный XAS-спектр дает набор порогов поглощения в веществе образца (откуда, кстати, можно уточнить его химический состав).

Затем из набора выбирается один конкретный край поглощения и определяется величина энергии, которая незначительно превосходит величину края; предпочтительно — вблизи значения максимума коэффициента поглощения. Далее это значение энергии выбирается для отдельного эксперимента по регистрации кривой МУРР в роли энергии анализирующего монохроматического пучка.

При энергии пучка, которая существенно отличается от всех зарегистрированных краев поглощения, измеренная кривая МУРР содержит вклады от любых фрагментов образца. Тогда же, когда энергия пучка чуть выше пороговой энергии, фрагменты образца, содержащие элемент, которому отвечает данный край, интенсивно поглощают падающее излучение. Поэтому вклад в кривую МУРР от компонентов образца, содержащих данный элемент, существенно ослаблен, и кривая МУРР содержит в основном информацию от фрагментов образца, *не содержащих данного элемента*.

Таким образом, из сравнения двух кривых МУРР — полученных при энергии пучка возле величины, отвечающей максимуму коэффициента поглощения, и при энергии, существенно отличающейся от всех пороговых величин, — можно установить связь между химическим составом различных фрагментов образца и их особенностями, влияющими на вид полученной пары кривых МУРР.

На рис. 1, *а* показана общая схема прибора, предназначенного для реализации любой из перечисленных методик [4]. Прибор состоит из источника рентгеновского излучения и двух отдельных блоков, каждый из которых позволяет проводить отдельный рентгеновский эксперимент — дифракционный или абсорбционный. На рис. 1, *б* показан прибор MAPS [5], работающий в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и отвечающий схеме на рис. 1, *а*. На этой установке были получены данные МУРР и XAS от образца $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, приведенные ниже.

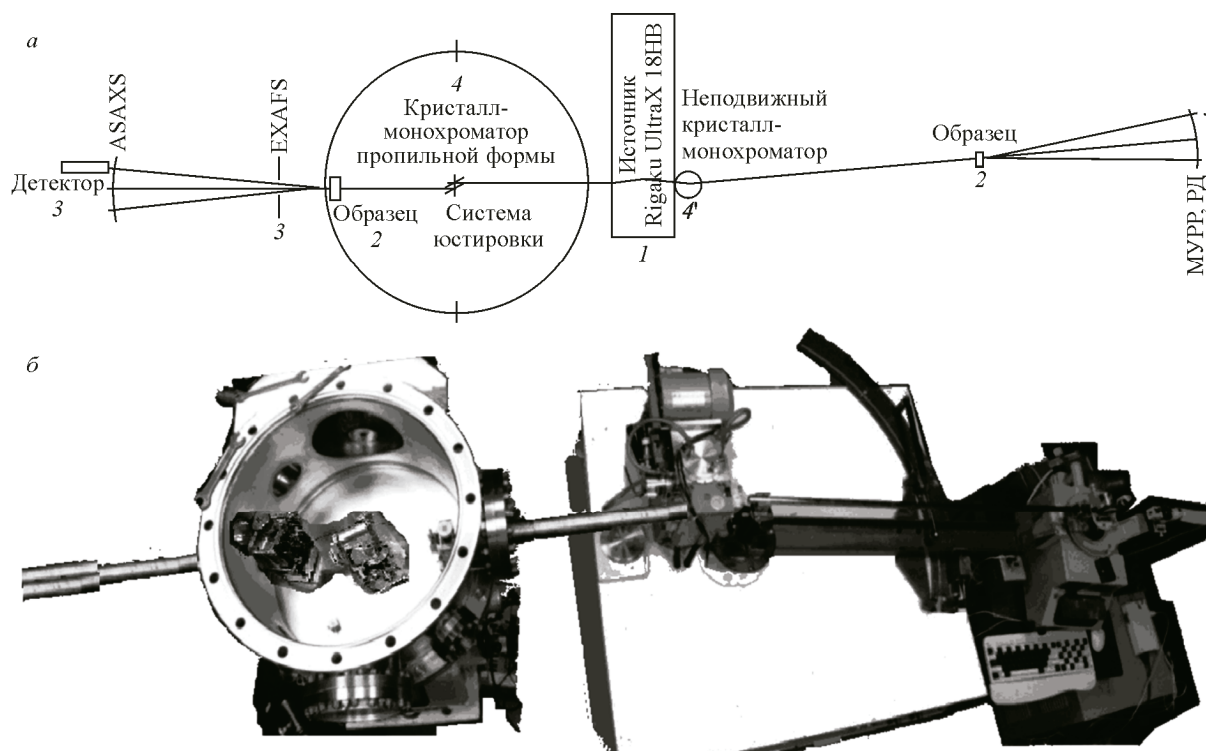


Рис. 1. Общая функциональная схема рентгеновского спектрометра: 1 — источник рентгеновского излучения; 2 — положения образцов в двух фрагментах спектрометра; 3 — положение детектора рентгеновского излучения; 4 — положения кристаллов-монокроматоров в двух фрагментах спектрометра (а); лабораторный прибор МАРС-2 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) на основе источника рентгеновского излучения с вращающимся анодом Rigaku UltraX 18 HB (компания Rigaku Corporation, Япония) (б)

ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании описанной методики прикраевого МУРР было проведено исследование образца твердого раствора $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, выращенного на подложке GaAs ориентации [110] размером $13 \times 15 \times 0,35$ мм методом газофазной эпитаксии.

Предварительные РД-измерения при длине волны $1,54 \text{ \AA}$ (CuK_α -линия) показали присутствие кристаллических фаз GaAs и GaSe. Далее для рассматриваемого образца была проведена серия МУРР-измерений в режиме отражения на приборе МАРС-2 (см. рис. 1, б) с различными значениями длины волны фотонов.

Для фиксации энергии анализирующего пучка был использован щелевой двухкристальный Ge(220) монокроматор. Угол поворота кристалла-монокроматора определял узкий участок спектра тормозного излучения, в котором находилась энергия анализирующего пучка. На первом шаге процедуры регистрировались спектры рентгеновского поглощения (XAS) с широким шагом по энергии с целью определения краев поглощения образца в обширной области энергий (от 8 до 35 кэВ), после определения пороговых длин волн были проведены эксперименты по измерению прикраевых МУРР в режиме отражения (Брэгга). Кроме того, были проведены измерения кривых МУРР в просвечивающем режиме (рис. 2) при длине волны CuK_α ($1,54 \text{ \AA}$).

Эксперименты по измерению МУРР от обсуждаемого образца в просвечивающем режиме показали, что в двух взаимно перпендикулярных направлениях вдоль поверхности образца при различных значениях длины волны пучка кривые МУРР имеют схожий вид (см. рис. 2). Положения брэгговских пиков отвечают величинам около 350 нм. Вероятно, в образце присутствует сверхструктура, образуемая зернами с размерами 350×350 нм параллельно поверхности.

На основе анализа прикраевых МУРР была определена толщина слоев, включающих соединения GaAs и GaSe в структуре твердого раствора $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$. Три серии МУРР-измерений

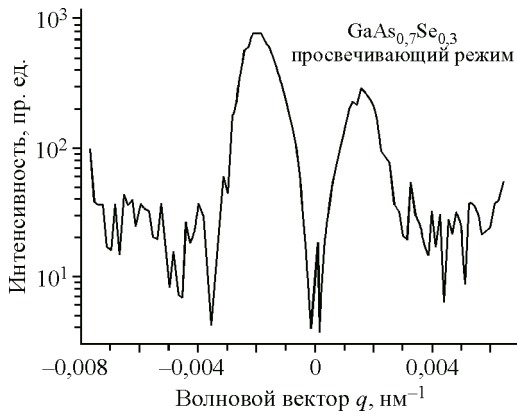


Рис. 2. Кривая МУРР от образца $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, полученная в просвечивающем режиме при длине волны характеристического излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $1,54 \text{ \AA}$ ($8,05 \text{ кэВ}$)

были проведены при ряде значений длины волны пучка: K_{α} Cu ($1,54 \text{ \AA}$), незначительно короче K -края As ($1,043 \text{ \AA}$), незначительно короче K -края Se ($0,979 \text{ \AA}$). Соответствующие данные МУРР приведены на рис. 3.

При применении K_{α} Cu излучения на кривой МУРР (см. рис. 3, *а*) наблюдался широкий брэгговский пик, положение которого может соответствовать толщине слоев от 15 до 30 нм. Кривая МУРР на рис. 3, *а* отображает суммарный размерный эффект. Однако применение более жестких монохроматических пучков приводит к существенному изменению формы пика.

Например, регистрация данных МУРР с применением излучения энергии $11,89 \text{ кэВ}$, превосходящей K As ($11,87 \text{ кэВ}$), демонстрирует единственный выраженный брэгговский пик, положение которого примерно соответствует величине 15 нм (см. рис. 3, *б*). Поскольку фотоны пучка в данной ситуации интенсивно поглощаются атомами As, приведенный пик, должно быть, обусловлен структурами, формируемыми без участия атомов As, т.е. слоями, сформированными из зерен GaSe.

Анализ кривой МУРР, приведенной на рис. 3, *б*, в области значений от $0,05$ до $0,10 \text{ нм}^{-1}$ по модели Порода [6] привел к величине модуля показателя $1,3$, характерной для объектов преимущественно с линейной геометрией. Таким образом, исследуемый образец, вероятно, включает в себя низкоразмерные компоненты с линейной геометрией, не содержащие атомов As. Таковы могут быть, например, линейчатые кластеры, вытянутые перпендикулярно поверхности, или интерфейсы между отдельными доменами малой толщины в плотной сетке.

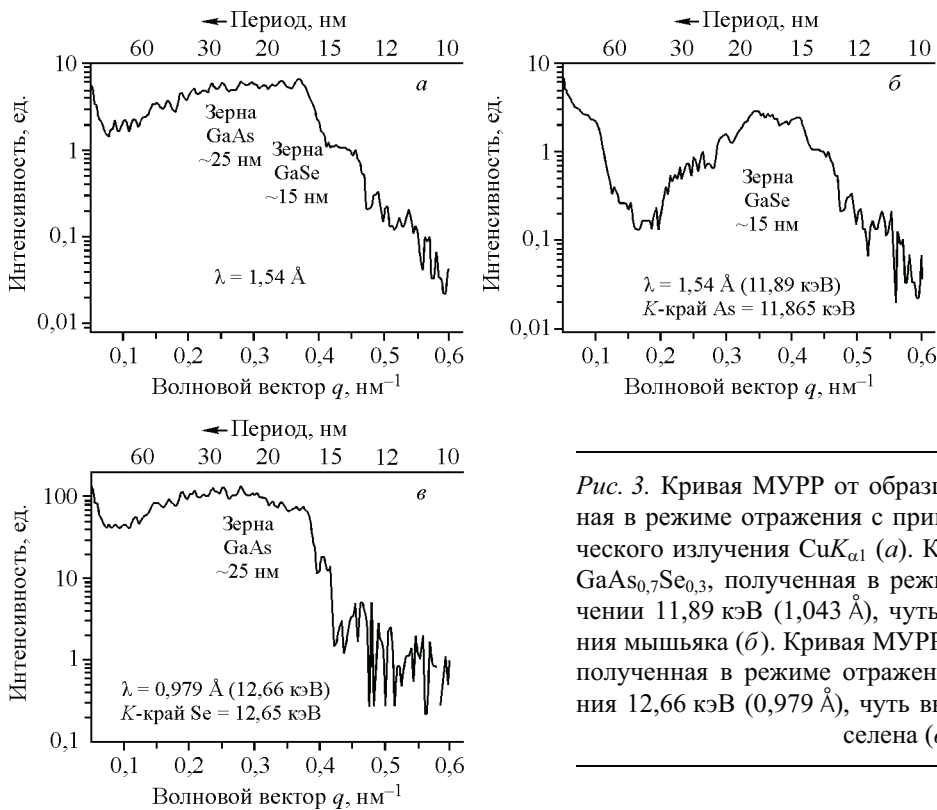


Рис. 3. Кривая МУРР от образца $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, полученная в режиме отражения с применением характеристического излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (*а*). Кривая МУРР от образца $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, полученная в режиме отражения на излучении $11,89 \text{ кэВ}$ ($1,043 \text{ \AA}$), чуть выше порога поглощения мышьяка (*б*). Кривая МУРР от образца $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$, полученная в режиме отражения при энергии излучения $12,66 \text{ кэВ}$ ($0,979 \text{ \AA}$), чуть выше порога поглощения селена (*в*)

Аналогично, данные МУРР, приведенные на рис. 3, в, получены с применением излучения с энергией 12,66 кэВ, которая незначительно выше пороговой энергии K Se (12,65 кэВ). Следовательно, на данной кривой МУРР присутствует вклад фрагментов образца, не содержащих атомов Se (GaAs). Положение пика, наблюдаемого на рис. 3, в, отвечает толщине слоя около 25 нм.

Таким образом, установлена связь между размерными параметрами и химическим составом компонент материала $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$. На основании всех полученных данных МУРР структура образца может быть описана как мозаичная доменная сетка из ячеек, по форме близких к квадрату с размером стороны около 350 нм в плоскости, параллельной поверхности образца. Толщина ячеек из GaAs составляет около 25 нм, а из GaSe — 15 нм.

ВЫВОДЫ

Показано, как использование прикраевого рентгеновского малоуглового рассеяния позволяет решить задачи определения размерных характеристик и состава нано- и микрообъектов в гетерогенных материалах. Приведен путь решения проблемы, связанной с принципом неопределенности Бабинера, в области рентгеновского излучения.

Применение методики прикраевого МУРР позволило установить связь между размерами и химическим составом, по крайней мере, двух разных компонент, формирующих образец $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$. Было показано, что в образце $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}/\text{GaAs}$ образуется мозаичная структура. Определены пространственные характеристики и химический состав, по крайней мере, двух разных компонент, формирующих образец $\text{GaAs}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$: GaAs (ячейки примерно $350 \times 350 \times 25$ нм) и GaSe (ячейки примерно $350 \times 350 \times 15$ нм). Показано, что исследуемый образец может включать в себя компоненты с линейной геометрией (интерфейсы тонких доменов), не содержащие мышьяка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. – М.: Наука, 1974.
2. Шарков М.Д., Погребницкий К.Ю., Конников С.Г. // Письма в ЖТФ. – 2007. – 33, № 14. – С. 72.
3. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, V. 92 / Ed. D.C. Koningsberger and R. Prins. – Eindhoven, The Netherlands: Eindhoven University of Technology; N.-Y. / Chichester / Brisbane / Toronto / Singapore: John Wiley & Sons Inc., 1988.
4. Sharkov M.D., Pogrebitsky K.Ju., Boiko M.E., Konnikov S.G. // Precision Instrument and Mechanology. – 2012. – 1, N 2. – P. 32.
5. Погребницкий К.Ю., Шарков М.Д. // ФТП. – 2010. – 44, N 6. – С. 753.
6. *Small Angle X-Ray Scattering* / Ed. O. Glatter and O. Kratky. – London: Academic Press, 1982.