

УДК 621.318: 599.23

Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.Д. Федорів,  
В.О. Коцюбинський, О.В. Морушко

## Про можливість однозначного визначення профілів зміни міжплощинної відстані в приповерхневих шарах монокристалів за даними двокристалльної рентгенівської дифрактометрії

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Проведено аналіз методики визначення профілів зміни міжплощинної відстані в приповерхневих шарах монокристалів за даними двокристалльної рентгенівської дифрактометрії. Показано, що мінімальне середнє квадратичне відхилення, як характеристика ступеня співпадання теоретичної та експериментальної кривих дифракційного відбивання, не завжди визначає реальний профіль зміни міжплощинної відстані. Запропоновано методику визначення та оцінки даних профілів при їх наближенні у вигляді асиметричної гаусіани.

**Ключові слова:** двокристална рентгенівська дифрактометрія, крива дифракційного відбивання, профіль зміни міжплощинної відстані, асиметрична гаусіана, локальний мінімум.

*Стаття постуила до редакції 15.01.2002; прийнята до друку 4.02.2002*

На сучасному етапі важливою проблемою структурного аналізу є розробка методів оцінки приповерхневих шарів матеріалів після різного роду їх обробки (іонної імплантації, дифузійного насичення та ін.). Одним з найдоступніших методів оцінки структури таких шарів є рентгенодифрактометричний. За даними [1] структурні зміни в приповерхневому шарі однозначно впливають на вигляд кривої дифракційного відбивання (КДВ). Вирішення оберненої задачі, тобто визначення структури приповерхневих шарів за даними КДВ, нашттовується на значні труднощі, оскільки для однозначного опису структури приповерхневого шару за КДВ необхідно знати комплексну амплітуду відбивання у всьому кутовому інтервалі, а експериментально вимірюваний коефіцієнт є лише модулем

цієї величини.

Для характеристики ступеня порушеності шару в більшості випадків використовують такі величини:  $\Delta d/d$  – відносна зміна міжплощинної відстані та  $W(z)$  – фактор аморфізації, які в загальному випадку є функціями відстані від поверхні в глибину порушеного шару. Щодо однозначності знаходження вищезазваних залежностей за рентгенодифрактометричними даними, то в літературі з цього приводу існує кілька думок. Автори [2,3] вважають, що однозначна інтерпретація КДВ можлива тільки при використанні, крім рентгенодифрактометричного, ще й інших методів досліджень. Для відновлення фазової інформації пропонується проводити додаткові дослідження методом трьохкристалльної рентгенівської дифрактометрії

[4], чи вимірювати інтенсивність рентгенівського фотоефекту [5]. Згідно інтерпретації кінематичної моделі авторами [6], при втраті фазової інформації задача має однозначний розв'язок тільки в тому випадку, коли враховується поглинання або відбивання від підкладки, а в динамічній моделі проблеми неоднозначності взагалі не існує. Крім того, суттєвим недоліком всіх моделей, які ґрунтуються на кінематичній теорії розсіювання рентгенівських променів, є той факт, що при заміні підшарів місцями вигляд КДВ не міняється, оскільки в даному методі розрахунку обчислюється звичайна сума амплітуд від кожного з підшарів.

Таким чином, однозначне відновлення структури поверхневого шару можливе тільки при використанні динамічної теорії дифракції рентгенівських променів, а результати обчислення за кінематичною теорією можна використовувати тільки в якості стартового наближення.

В багатьох роботах з даної проблеми [див. напр. 7,8] приповерхневий шар ділять на підшари однакової чи різної товщини, в кожному з яких відносна зміна міжплощинної відстані  $\Delta d/d$ , фактор аморфізації  $W(z)$  та інші параметри, що характеризують даний підшар, є величинами сталими і однаковими по всій його товщині. Співпадання експериментальної і теоретичної КДВ добиваються зміною вище названих параметрів в кожному підшарі. Профілем, який найкраще відображає значення параметрів по товщині порушеного шару, вважається профіль, якому відповідає мінімальне середнє квадратичне відхилення (СКВ). Вказаний шлях приводить до доброго співпадання теоретичної і експериментальної КДВ, однак велика кількість параметрів наближення при розрахунку визначає функцію багатьох змінних, для якої характерне існування певного числа локальних мінімумів середньоквадратичного відхилення. З наведених міркувань та з аналізу робіт [1,9] можна зробити висновок, що СКВ не є найкращий метод порівняння кривих дифракційного відбивання, і такі критерії, як кутова протяжність КДВ, співпадання додаткових піків по кількості і

формі, співвідношення інтенсивностей часто є важливіші, ніж СКВ.

Метою даної роботи є дослідження достовірності та однозначності визначення профілів зміни міжплощинної відстані з глибиною за даними двокристалльної рентгенівської дифрактометрії у випадку задання даних профілів у вигляді функції наперед заданого типу (на прикладі асиметричної гаусіани).

В даній роботі розглянемо варіант, коли максимальна деформація порушеного шару є незначною і аморфізація відсутня, тобто  $W(z) = 0$ . Тоді визначальний вплив на вигляд КДВ буде мати залежність  $\Delta d/d$  – профіль відносної зміни міжплощинної відстані з глибиною. Така ситуація має місце при низькодозовій іонній імплантації легкими іонами. За даними [10] при малих дозах іонної імплантації профіль імплантації пропорційний профілю енергетичних втрат, форму якого можна задати асиметричною гаусіаною [11]. Із вище сказаного, та з метою мінімізації кількості параметрів, якими проводиться наближення, профіль відносної зміни міжплощинної відстані вибирався у вигляді асиметричної гаусіани [12]:

$$D = \begin{cases} D_{\max} \exp[-(z - R_p)^2 / \sigma_1^2], & \text{якщо } z < R_p \\ D_{\max} \exp[-(z - R_p)^2 / \sigma_2^2], & \text{якщо } z \geq R_p \end{cases}$$

$$D = \frac{\Delta d}{d}, \quad z - \text{відстань, яка відраховується від}$$

поверхні в глибину кристалу,  $R_p$  – точка зшивки гаусіан,  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті. Якщо  $R_p < 0$ , то одержаний профіль є монотонно-спадним. Моделювання розсіювання рентгенівських променів проводилося на основі рівняння Такагі [13].

Неоднозначність у визначенні профілю зміни міжплощинної відстані найчастіше виникає у випадках максимальних відносних деформацій, менших  $\sim 0,3\%$ . При більших максимальних деформаціях частина КДВ, одержана відбиванням рентгенівських променів від порушеного шару, набуває вигляду довгих “хвостів”, за формою яких можна робити висновки про особливості профілю. Коефіцієнт відбивання рентгенівських променів порушеним шаром  $P_R(\theta)$  в кінематичному наближенні визна-

чається з коефіцієнтів  $P_R^{(z < R_p)}(\theta)$  і  $P_R^{(z \geq R_p)}(\theta)$  за формулою:

$$P_R(\theta) = P_R^{(z < R_p)}(\theta) + P_R^{(z \geq R_p)}(\theta) + 2(P_R^{(z < R_p)}(\theta) \cdot P_R^{(z \geq R_p)}(\theta))^{1/2} \cos \Delta \varphi(\theta) \quad [1],$$

з якої слідує, що на КДВ будуть спостерігатися сильні осциляції. Звідси випливає, що наявність у КДВ сильної осцилюючої структури є ознакою немонотонності профілю [1].

При машинній обробці великої кількості профілів та їх відборі може виникнути ситуація, коли зовсім не “подібні” профілі з малими СКВ відбираються для подальшого розгляду, а профілі, теоретичні КДВ від яких в загальних рисах співпадають з експериментальними, але трохи зміщені по куту відбивання одна відносно одної, відкидаються. Для уникнення подібних випадків, як критерій ступеня співпадань, нами вводилося не СКВ  $\sum_{i=1}^n (I_{\theta_i}^T - I_{\theta_i}^E)^2$  – сума

квадратів різниці теоретично і експериментально знайденої інтенсивностей на куті  $\theta_i$ , а параметр  $S$ , такий, що  $S = \sum_{i=1}^n [(\theta^* - \theta_i)^2 + (I_{\theta^*}^T - I_{\theta_i}^E)^2]$ , де  $\theta^*$  і  $I_{\theta^*}^T$  – кут з

околу  $\theta_i$  та теоретично обчислена інтенсивність на цьому куті відповідно. Геометричний зміст параметра  $S$  – сума квадратів відстаней від експериментальної точки на куті  $\theta_i$  до найближчої ділянки теоретичної КДВ з наперед заданого околу цього кута. Таким чином, параметр  $S$  співпадає з СКВ в тому випадку, коли всі відстані між експериментальною і теоретичною КДВ на кожному з кутів  $\theta_i$  будуть обчислюватися вздовж вертикальних прямих. При розшифруванні КДВ за допомогою комп’ютерної програми для великої кількості профілів (кілька тисяч) обчислювався параметр  $S$ . В залежності від потреби, параметри гаусіан для кожного з профілів мали можливість мінятися дискретно чи задаватися випадковим чином в певному наперед заданому діапазоні. На нашу думку, більш обґрунтованими для цілеспрямованої зміни параметрів профілю будуть не параметри  $D_{\max}$ ,  $R_p$ ,  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$ , а  $D_{\max}$ ,  $R_p$ ,  $D_0$ ,  $D_{\min}$  і  $L$  ( $D_0$  – деформація на поверхні зразка,  $L$  – товщина порушеного шару,  $D_{\min}$  – деформація на

глибині  $L$ ).

Для обґрунтованого вибору профілю потрібно вирішити такі завдання:

визначити кількість найбільш імовірних типів профілів;

вибрати конкретний тип профілю та мінімізувати параметр  $S$  для нього;

визначити точність обчислення параметрів гаусіан.

Як показала перевірка, вибір профілю за мінімальним значенням СКВ чи параметра  $S$  не завжди є обґрунтованим, бо не виключене попадання функції СКВ в локальний мінімум чи на його “схил”, що може привести до помилкового вибору конкретного профілю. Щоб виключити можливість такого попадання, проводились дослідження сукупності параметрів нев’язки  $S$  теоретичної і експериментальної КДВ по всіх можливих профілях одночасно. На цьому етапі при переборі різних профілів нами пропонується інтервальна зміна параметрів гаусіан в досить широких межах. Кількість найбільш імовірних типів профілів визначається кількістю мінімумів на графіку функції  $S(R_p)$  (саме параметр  $R_p$  найсуттєвіше впливає на вигляд і тип профілю, а параметри  $D_{\max}$  та  $L$  визначаються з більшим ступенем однозначності). Як показала практика, кількість мінімумів на графіку функції  $S(R_p)$  у випадку немонотонного профілю з великою деформацією суттєво зменшується і результати обчислень профілів такого типу є більш однозначними.

Коли відомо, що в певному околі існує єдиний локальний мінімум, то для подальшого наближення вибирають один з відомих способів мінімізації функції багатьох змінних. Вибір конкретного типу профілю здійснюється з фізичних міркувань чи додаткових експериментів.

Довірча область визначається шляхом обмеження зверху параметра  $S$  відповідно

до формули  $S_d = S_{\min} \left( 1 + \frac{p F_{p, n-p, \alpha}}{n-p} \right)$ ,  $S_d$  – па-

раметр нев’язки теоретичних та експериментальних КДВ, дотичних до границі довірчої області,  $S_{\min}$  – параметр нев’язки для оптимальної кривої,  $p$  – кількість параметрів,  $n$  – кількість експериментальних точок,

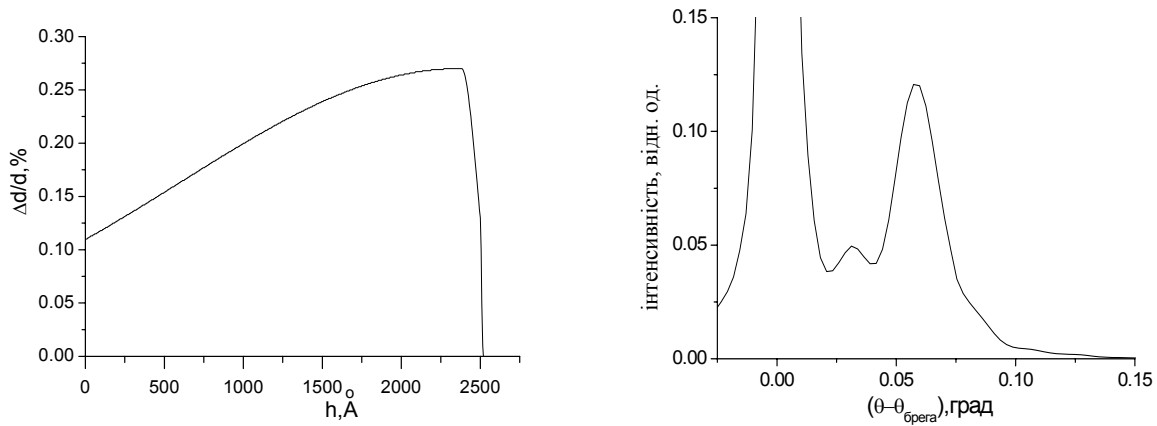


Рис. 1. Вихідний профіль зміни міжплощинної відстані (а) та відповідна йому КДВ (б).

$F_{p,n-p,\alpha}$  – граничне значення  $\alpha$  100 % довірчого рівня розподілу Фішера [14]. Діапазони зміни параметрів гаусіан в межах довірчої області визначаються із сукупності профілів, теоретична КДВ від яких задовольняє умову  $S < S_d$ . Будуючи графіки залежностей одних параметрів гаусіан від інших, крім розкиду конкретних параметрів можна встановити, на скільки є суттєвим вплив кожного параметра на вигляд теоретичної КДВ.

**Апробація методики.**

Розглянемо застосування даної методики на прикладі. В якості експериментальної КДВ візьмемо теоретично змодельовану криву дифракційного відбивання від наперед заданого профілю (рис. 1). Покрочно міняючи параметри гаусіан, одержимо залежність  $S(R_p)$ . Як видно з рис. 2,  $S(R_p)$  має шість локальних мінімумів, яким від-

повідають шість типів профілів (рис.3).

Слід зауважити, що профіль зміни міжплощинної відстані з мінімальним  $S$  не відповідає вихідному профілю, і тому для об’єктивної оцінки залежності  $\Delta d/d$  потрібно розглядати всі шість можливих випадків, а подальший відбір здійснювати з фізичних міркувань чи додаткового експерименту.

Одним із способів відкидання певного типу профілю є неможливість “хорошого” наближення його теоретичної КДВ до експериментальної, однак тут потрібно врахувати, що моделювання ведеться в наближенні асиметричної гаусіани, яка не завжди адекватно відображає залежність міжплощинної відстані від глибини порушеного шару.

Нехай з певних міркувань вибрано шостий тип профілю (рис. 3 VI). Провівши мінімізацію, одержимо параметри оптима-

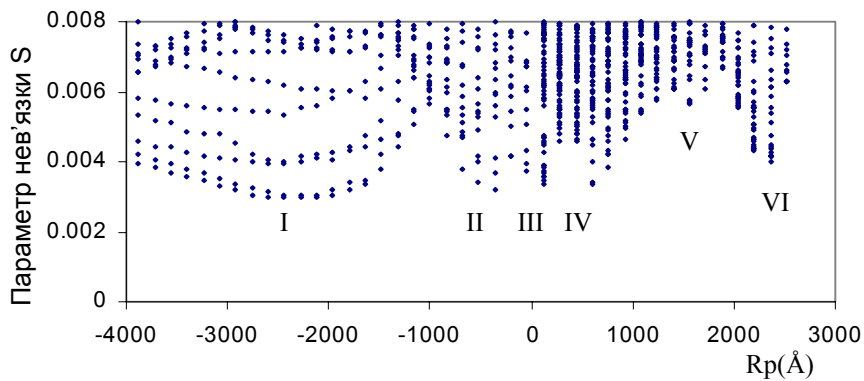


Рис. 2. Визначення кількості локальних мінімумів за графіком функції  $S(R_p)$  (I–VI – порядкові номери локальних мінімумів).

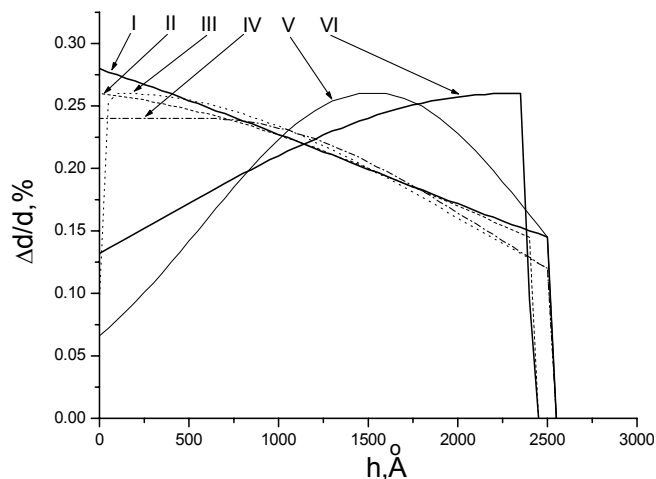


Рис. 3. Типи профілів, які відповідають локальним мінімумам функції  $S(R_p)$ .

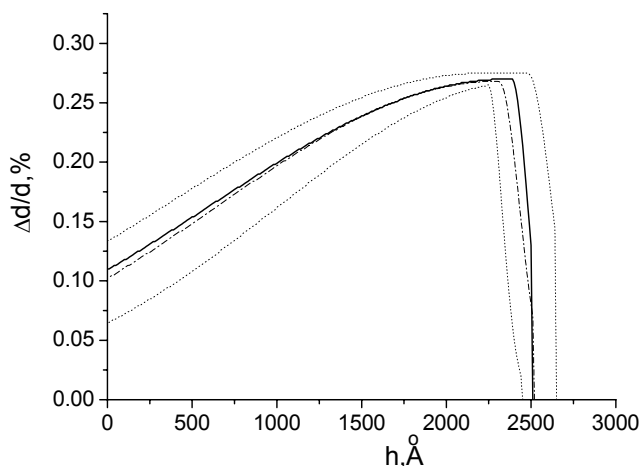


Рис. 4. Вихідний (—) та обчислений (---) профілі зміни міжплощинної відстані та межі 95 % довірчої області (.....).

льного профілю:  $D_{\max} = 0,268 \%$ ,  
 $L = 2520 \text{ \AA}$ ,  $R_p = 2310 \text{ \AA}$ ,  $D_0 = 0,102 \%$ ,  
 $D_{\min} = 0,07 \%$ . При оцінці довірчої області  
 візьмемо  $\alpha = 0,05$  ( $F \approx 1$ ). В ході обчислен-  
 ня виявилось, що значення  $D_{\min}$  не впливає  
 суттєво на величину параметра  $S$ , і його

можна виключити з параметрів, які харак-  
 теризують профіль. Остаточний результат  
 запишемо у вигляді:  $D_{\max} = 0.27_{-0.00}^{+0.01} \%$ ,  
 $L = 2520_{-40}^{+120} \text{ \AA}$ ,  $R_p = 2310_{-80}^{+170} \text{ \AA}$ ,  
 $D_0 = 0.10_{-0.04}^{+0.03} \%$  (рис. 4).

### Висновки.

При моделюванні профілю зміни між-  
 площинної відстані у формі асиметричної  
 гаусіани, вибір профілю за мінімальним  
 СКВ не завжди є обґрунтованим. Так, як-  
 що у випадку великих деформацій достові-  
 рність у виборі профілю за мінімальним  
 СКВ є задовільною, то при максимальних  
 відносних деформаціях менших 0,3 % сту-  
 пень неоднозначності суттєво зростає. Для  
 знаходження профілю зміни міжплощин-  
 ної відстані у цьому випадку потрібно роз-  
 глядати всі локальні мінімуми функції  
 СКВ, а конкретний тип профілю вибирати  
 з фізичних міркувань чи додаткового експ-  
 перименту. Крім того, при визначенні про-  
 філю необхідно враховувати, що реальний  
 профіль зміни міжплощинної відстані не  
 завжди можна описати у вигляді асимет-  
 ричної гаусіани. Запропоновано методику  
 обчислення похибки визначення профілю  
 зміни міжплощинної відстані, при його за-  
 данні у вигляді функції наперед визначено-  
 го типу.

**Б.К. Остафійчук** – д.ф.-м.н., професор, проректор  
 по науковій роботі, зав. кафедрою матеріалознав-  
 ства та новітніх технологій;

**І.П. Яремій** – молодший науковий співробітник;

**В.І. Кравець** – к.ф.-м.н., доцент;

**В.Д. Федорів** – к.ф.-м.н., доцент;

**В.О. Коцюбинський** – молодший науковий співро-  
 бітник;

**О.В. Морушко** – аспірант.

- [1] В.Г. Кон, М.В. Прилепский, И.М. Суходрева. Простой метод определения структуры нарушенного поверхностного слоя монокристаллов из рентгенодифракционных данных // *Поверхность*, **11**, сс. 122-128 (1984).
- [2] А.М. Афанасьев, В.Г. Кон. Внешний фотоэффект при дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с нарушенным поверхностным слоем // *ЖЭТФ.*, **74** (1), сс. 300-313 (1978).
- [3] И.Н. Мордкович, И.М. Суходрева, Л.Д. Черюканова. Профили деформации в имплантированных слоях арсенида галлия // *Поверхность*, **4**, сс. 90-95 (1983).

- [4] В.И/ Пунегов. Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей на непрерывно деформированных по толщине приповерхностных слоях монокристаллов с учетом статистики микродефектов // *Поверхность*, **3**, сс. 45-49 (1991).
- [5] А.А. Завьялова, Р.М. Имамов, А.А. Ломов и др. Анализ структурных искажений в приповерхностном слое монокристалла кремния по спектрам трехкристальной рентгеновской дифрактометрии методом Афанасьева-Фанченко // *Кристаллография*, **32**(5), сс. 1235-1239 (1987).
- [6] А.В. Гончарский, А.А. Степанов. Вычислительная диагностика полупроводниковых кристаллов // *Доклады АН СССР*, **292**(1), сс. 60-63 (1987).
- [7] M. Servidory, R. Fabbri. Analysis of (n,-n) and (n,-n,n) X-ray rocking curves of processed silicon // *J.Phys.D.*, **26**, pp. A22-A28 (1993).
- [8] В.І. Кравець, В.М. Пилипів. Моделювання профілів деформації поверхневих шарів монокристалів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія прикладна математика*, **411**, сс. 192-196 (2000).
- [9] В.И. Кравец, Б.К. Остафийчук, С.И. Олиховский. Определение профиля деформации в ионно-имплантированных пленках железо-иттриевого граната с помощью кинематической теории рассеяния // *Металлофизика*, **13**(6), сс. 102-106 (1991).
- [10] В.Е. MacNeal, V.S. Speriosu // *J.Appl.Phys.*, **52**, pp. 1981-1987 (1981).
- [11] J.F. Gibbons. *Proc. IEEE* P. 60 (1972).
- [12] G. Balestrino, S. Lagomarsino, E. Milani, P. Gerard, A. Tucciarone. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet film // *J. Appl.Phys.*, **63**(8), сс. 2751-2755 (1988).
- [13] V.G. Kohn, M.V. Kovalchuk. On the Theory of External Photoeffect Accompanying X-Ray Diffraction in an Ideal Crystal with Disturbed Surface Layer // *Phys. stat. sol. A.*, **64**(2), pp. 359-366 (1981).
- [14] Д. Худсон. *Статистика для физиков*. Мир, М., 296 с (1970).
- [15] С.И. Ющук, П.С. Костюк. Монокристаллические пленки феррогранатов с повышенной термостабильностью намагниченности и поля ферромагнитного резонанса // *Письма в ЖТФ.*, **27**(3), сс. 49-53 (2001).

В.К. Ostafiychuk, I.P. Yaremiy, V.D. Fedoriv, V.I. Kravets,  
V.O Kotsubunskiy, O.V. Morushko

## **Possibility of Onevalued Definition of a Relative Modification of Interplanar Distance Profiles in Surface Layers of Single Crystals From Datas of a Two-Crystalline X-Ray Diffractometry**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 76005,  
Ivano-Frankivsk, Shevchenko St., 57*

The analysis of profiles interplanar distance modification procedure definition in surface layers of single crystals from double-crystal X-ray diffractometry datas. It is shown, that a minimum average square-law aberration, as the performance of theoretical and experimental diffraction curves hit rate, not always determines a substantial profile of interplanar distance modification. The procedure of profiles  $\Delta d/d(z)$  definition and estimation as approximation by asymmetric gaussians is offered.