

548.73

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СТОЯЧИЕ ВОЛНЫ — НОВЫЙ МЕТОД
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ***М. В. Ковальчук, В. Г. Коп*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	69
2. Как увидеть и использовать стоячую рентгеновскую волну	72
3. Проблема экстинкции	75
4. Экспериментальная техника	78
5. Теория	82
6. Фотоэлектронная эмиссия (внешний фотоэффект)	88
7. Флуоресцентное излучение	93
8. Внутренний фотоэффект	95
9. Заключение	97
Список литературы	100

Стоячая волна Рентгена
Чувствительна и совершенна.
Она тотчас дает ответ,
На месте атом или нет
И далека ль от идеала.
Поверхность ценного кристалла.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет возникла и сформировалась новая область физики дифракции жесткого электромагнитного излучения, основанная на изучении и использовании стоячих рентгеновских волн, возникающих в совершенном кристалле в условиях динамической дифракции. Помимо общезначимого интереса, связанного с аномально резким изменением характера взаимодействия рентгеновских лучей с атомами в кристалле, эта область, как теперь стало ясно, является весьма перспективной для анализа структуры кристаллов, в том числе и на атомарном уровне.

Действительно, стоячая волна, имеющая тот же период, что и кристаллическая решетка, легко чувствует малейшее отклонение атомных плоскостей (или отдельных атомов) от их правильных положений в идеальном кристалле. Так, например, можно определить положение примесных атомов, внедренных в кристалл, или длину химической связи для монослоя инородных атомов, адсорбированных на чистой поверхности кристалла.

Что же представляет собой стоячая рентгеновская волна? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим распространение рентгеновских лучей в достаточно толстом кристалле. Пусть на кристалл падает плоская волна с волновым вектором \mathbf{k}_0 . Распространение этой волны в кристалле описывается блоховскими волнами, которые учитывают трансляционную симметрию кристалла и представляют собой когерентную суперпозицию преломленной и рассеянных волн, волновые векторы которых равны $\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}_m$, где \mathbf{h}_m — векторы обратной решетки кристалла с множителем 2π .

Амплитуды рассеянных волн определяются непосредственно из уравнений Максвелла и, как правило, очень малы — значительно меньше, чем амплитуда преломленной волны. Это связано с тем, что в рентгеновском диапазоне частот диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon_h(\omega) = 1 - \chi_h(\omega)$ весьма мало отличается от единицы ($\chi_h \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$). Поэтому возникающие в кристалле блоховские волны почти совпадают с падающей плоской волной.

Однако при выполнении определенных условий ситуация может резко измениться. Так, если $(\mathbf{k}_0 + \mathbf{h})^2 = k_0^2$ (условие Вульфа — Брэгга) для некоторого вектора обратной решетки, то амплитуда рассеянной волны становится сравнимой с амплитудой преломленной волны (двухволновое приближение). В этом случае, пренебрегая слабыми рассеянными волнами, имеем для амплитуды электрического поля в кристалле следующее выражение:

$$E(\mathbf{r}) = E_0 e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} + E_h e^{i\mathbf{h} \mathbf{r}}, \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$. Интенсивность поля определяется квадратом модуля амплитуды $E(\mathbf{r})$ и равна

$$I(\mathbf{r}) = |E_0|^2 \left[1 + \frac{|E_h|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_h|}{|E_0|} \cos(\mathbf{h} \mathbf{r} + \alpha) \right], \quad (2)$$

где α — фаза отношения (E_h/E_0) .

Как следует из формулы (2), интенсивность волнового поля в кристалле имеет в этом случае резко выраженную пространственную зависимость

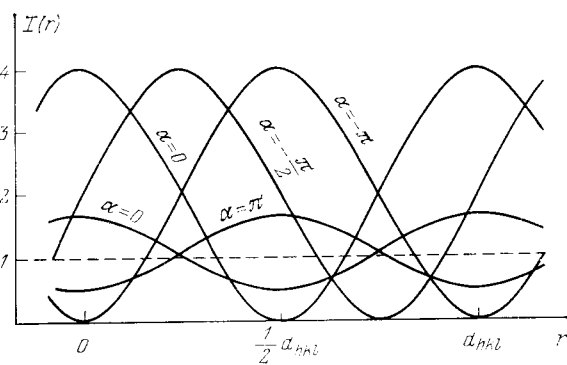


Рис. 1. Распределение интенсивности волнового поля в кристалле по отношению к атомным плоскостям при разных значениях $|E_h|/|E_0|$ и фазы α

в направлении вектора обратной решетки \mathbf{h} . Эта зависимость периодическая, причем период либо точно равен, либо в целое число раз меньше межплоскостного расстояния для рассматриваемой системы отражающих плоскостей ($|\mathbf{h}| = 2\pi/d$), а интенсивность поля одинакова на плоскостях, параллельных отражающим плоскостям кристалла.

Структура стоячей волны (2) определяется двумя параметрами: отношением $|E_h|/|E_0|$ и фазой α . В зависимости от конкретных условий эксперимента, т. е. отклонения угла падения от угла Брэгга, геометрии дифракции, указанные параметры могут принимать различные значения. Рассмотрим, например, ситуацию, в которой $|E_h| = |E_0|$, а фаза α меняется. При этом максимальное значение интенсивности в 4 раза превосходит интенсивность поля преломленной волны $|E_0|^2$, а минимальное — строго равно нулю.

Взаимное расположение атомных плоскостей, т. е. максимумов распределения электронной плотности в кристалле и плоскостей максимальной интенсивности волнового поля, определяется значением фазы α . Так, при $\alpha = 0$ максимумы интенсивности поля приходятся на атомные плоскости, а при $\alpha = -\pi$ атомные плоскости приходятся на узлы поля (рис. 1). Совершенно очевидно, что в этих двух предельных случаях характер взаимодействия поля рентгеновской волны с кристаллом резко различен. Как будет показано ниже, рассматриваемая ситуация реализуется в случае дифракции в геометрии Брэгга в так называемой фазочувствительной области углов падения, соответствующей области полного отражения рентгеновских лучей.

Наряду с рассмотренной, существует ситуация, в которой $|E_n| < |E_0|$. В этом случае в кристалле по-прежнему возникает стоячая волна, однако ее амплитуда так же, как и среднее значение, меньше, чем в предыдущем случае. В пределе $|E_n| \rightarrow 0$, что соответствует большому отклонению от угла Брэгга, амплитуда осциллирующей интенсивности стоячей волны стремится к нулю, а среднее значение становится равным интенсивности плоской падающей волны (см. рис. 1). Другими словами, происходит переход от двухволнового к одноволновому приближению.

Таким образом, из сказанного становится ясно, что характер взаимодействия электромагнитного излучения с кристаллом в условиях динамической дифракции резко меняется.

Эффект, связанный с существованием стоячей волны и изменением суммарного поля на атомах, образующих кристаллическую решетку, был известен давно. Однако в условиях классического рентгенодифракционного эксперимента, регистрирующего отдельно интенсивность отраженной и прошедшей волн, он проявляется весьма слабо. Это связано с тем, что амплитуда неупругих каналов рассеяния значительно меньше амплитуды упругого рассеяния. Стоячая волна в кристалле обнаруживает себя в традиционном рентгеновском эксперименте лишь в виде аномальной угловой зависимости поглощения (эффект аномального прохождения в случае Лауэ, открытый Борманом¹, а также слабая асимметрия кривой дифракционного отражения в случае Брэгга^{2,3}).

Наиболее прямым и естественным способом изучения и практического использования стоячих рентгеновских волн является регистрация вторичных излучений, возникающих при поглощении рентгеновских квантов. Это, в первую очередь, рентгеновские фото- и оже-электроны, флуоресцентные кванты, тепловое диффузное и комптоновское рассеяния.

Первый шаг в этом направлении был сделан в 1962 г. Баттерманом⁴, который регистрировал GeK_α -флуоресцентное излучение при дифракции MoK_α -излучения в кристалле германия. Он использовал брэгговскую геометрию дифракции в двухкристальном спектрометре и изучал угловую зависимость выхода флуоресценции. Вопреки ожиданиям, измеренная кривая угловой зависимости оказалась похожей на обращенную кривую отражения рентгеновских лучей, и структура волнового поля очень слабо проявляла себя лишь на краях области полного отражения. Как будет показано ниже, угловая зависимость выхода вторичных излучений определяется интенсивностью волнового поля на атомах лишь при выполнении определенных условий. А именно, необходимо, чтобы толщина слоя, эмиттирующего вторичные кванты (глубина выхода L_{y1}), была меньше минимальной глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл (длина экстинкции L_{ex}). Это условие ($L_{y1} < L_{ex}$) как раз и не выполнялось в эксперименте Баттермана.

Совершенно иная ситуация существует в случае внешнего рентгеновского фотоэффекта. Если флуоресцентное излучение с малым коэффициентом поглощения μ_{y1} выходит из достаточно толстого слоя кристалла с толщиной $L_{y1} \approx 1/\mu_{y1}$, то фотоэлектроны вылетают из очень тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка долей микрона, что значительно меньше длины экстинкции в обычных условиях. Уже в первых экспериментах по измерению внешнего фотоэффекта, выполненных в начале 70-х годов в Ленинградском университете Ефимовым, Кругловым и Щемелевым⁵⁻⁷, было ясно показано, что угловая зависимость выхода фотоэмиссии однозначно определяется положением стоячей рентгеновской волны по отношению к атомным плоскостям. Позднее Головченко, Баттерман и Браун⁸ нашли способ выявления структуры волнового поля, измеряя флуоресценцию от примесных атомов, введенных в решетку кристалла-матрицы на очень малую глубину. Очевидно, что при этом также выполняется условие $L_{y1} < L_{ex}$.

Помимо указанных выше, еще в середине 60-х годов были проведены исследования угловых зависимостей выхода таких вторичных излучений как

тепловое диффузное и комптоновское⁹⁻¹¹. Отметим также, что возникновение стоячей волны в кристалле приводит к аномальной угловой зависимости фото-ЭДС^{12,13} и фотопроводимости^{14,15} на полупроводниковых барьерных структурах.

В последующие годы интерес к изучению рассмотренных процессов постоянно рос и расширялся. Это привело к быстрому развитию принципиально новой экспериментальной техники, значительно упрощающей эксперимент и делающей его более экспрессным и информативным. Использование новых мощных источников излучения, таких как синхротронное излучение, генераторы с вращающимся анодом, принципиально новых систем стабилизации углового положения и поворота кристаллов, ЭВМ для обработки и накопления экспериментальных данных превратило эту область физики твердого тела и физики поверхности в одну из наиболее современных и перспективных.

2. КАК УВИДЕТЬ И ИСПОЛЬЗОВАТЬ СТОЯЧУЮ РЕНТГЕНОВСКУЮ ВОЛНУ

В качестве введения в проблему рассмотрим простую ситуацию, когда на поверхности совершенного кристалла находится слой атомов другого сорта. Для простоты ограничимся случаем симметричной дифракции в геометрии

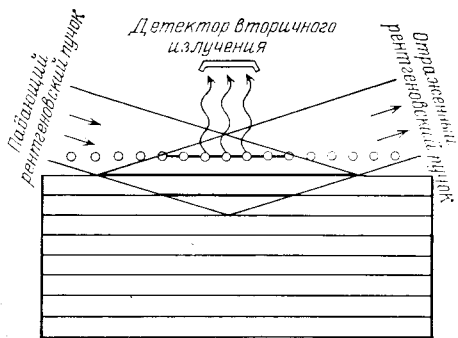


Рис. 2. Схема формирования стоячей волны и выход вторичного излучения от примесных атомов при дифракции рентгеновских лучей в геометрии Брэгга

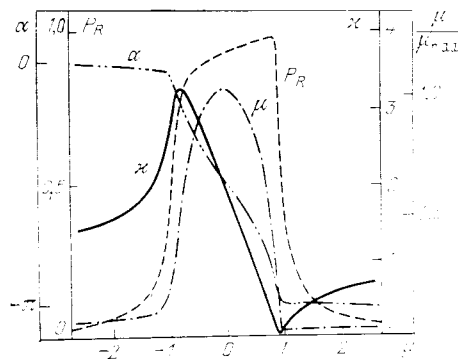


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности волнового поля на атомных плоскостях (χ , сплошная линия), коэффициента отражения (P_R , штриховая линия), интерференционного коэффициента поглощения (μ , штрих-пунктирная линия) и фазы α (штриховая линия с двумя точками)

Брэгга, когда отраженная волна выходит из кристалла с той же поверхности, через которую излучение входит в кристалл. Очевидно, что такая геометрия предпочтительна для исследования структуры поверхности и приповерхностных слоев, поскольку в этом случае рентгеновские лучи в области углов, соответствующих полному отражению (так называемая фазочувствительная часть кривой) проникают в кристалл на малую глубину и толщина образца (в противоположность случаю Лауэ) не влияет на структуру волнового поля (рис. 2).

В этом случае угловая зависимость отношения амплитуд полей $|E_h|/|E_0|$ и фазы α для нормально поляризованного излучения (σ -поля) имеет следующий вид (см., например, ¹⁶⁻²²):

$$\frac{|E_h|}{|E_0|} e^{i\alpha} = -(1 - iy_h)^{-1} \{y - iy_0 + [(y - iy_0)^2 - (1 - iy_h)^2]^{1/2}\} \quad (3)$$

где

$$y = -\frac{\sin 2\theta_B}{|\chi_{rh}|} (\theta - \theta_0), \quad y_0 = \frac{\chi_{i0}}{|\chi_{rh}|}, \quad y_h = \frac{\chi_{ih}}{|\chi_{rh}|}, \quad (4)$$

θ — угол падения рентгеновского излучения на кристалл, θ_0 — угол, соответствующий середине фазочувствительной области кривой отражения («динамический» угол Брэгга), θ_B — угол Брэгга (кинематический без учета преломления), χ_{rh} , χ_{i0} и χ_{ih} — фурье-компоненты действительной и мнимой частей поляризуемости кристалла ($\chi = \chi_r + i\chi_i$). Для квадратного корня в формуле (3) используется ветвь с положительной мнимой частью.

С помощью формул (3) и (4) можно легко вычислить угловую зависимость интенсивности волнового поля по формуле (2). На рис. 3 показана эта зависимость на атомных плоскостях (фаза $\varphi = \mathbf{hr} = 2\pi n$, где n — целое число) для (220)-отражения CuK_α -излучения от кристалла кремния. На этом же рисунке изображены коэффициент отражения рентгеновских лучей, равный $|E_h|^2/|E_0|^2$, фаза α и интерференционный коэффициент поглощения μ , зависящий от угла падения θ следующим образом:

$$\mu = \frac{2}{L_{ex}} \operatorname{Re} [(1 - iy_h)^2 - (y - iy_0)^2]^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$L_{ex} = \frac{\lambda \sin \theta_B}{\pi |\chi_{rh}|} \quad (6)$$

— длина экстинкции, а λ — длина волны рентгеновских лучей. Как видно из рисунка, интенсивность волнового поля на атомах резко меняется с изменением угла падения излучения на кристалл в центральной части кривой отражения в отличие от коэффициента отражения, который практически постоянен в этой угловой области.

В то время как амплитуда отражения E_h/E_0 , являясь комплексной, имеет фазу α , которая, как видно на рис. 3, резко зависит от угла, мы, измеряя интенсивность отраженного пучка, пропорциональную квадрату модуля амплитуды отражения, теряем эту фазовую информацию. С другой стороны, интенсивность волнового поля на атоме, являясь квадратом модуля суммы амплитуд двух когерентных волн — преломленной E_0 и отраженной E_h , фиксирует эту фазу.

Ситуация полностью аналогична той, которая имеет место в голографическом способе записи фазы амплитуды рассеяния, причем роль опорного пучка в нашем случае играет преломленный пучок. Заметим также, что это открывает путь для прямого решения фазовой проблемы структурного анализа. Следует, однако, помнить, что речь идет об очень малой области углов, имеющей величину порядка угловых секунд ($0,5 \cdot 10^{-5}$ рад). Это связано с весьма малой амплитудой рассеяния рентгеновских лучей элементарной ячейкой кристалла, равной $|\chi_{rh}|$.

Итак, мы установили, что интенсивность волнового поля на атомах кристалла содержит более полную информацию. Естественно возникает вопрос: как экспериментально зафиксировать и использовать эту информацию? Один из способов решения этой задачи и заключается в регистрации интенсивности выхода вторичного излучения, например, характеристической флуоресценции от слоя инородных атомов, расположенных на поверхности монокристалла, которая пропорциональна локальной интенсивности волнового поля. Обратимся к рис. 4, а. Если все инородные атомы находятся строго в одной плоскости и положение этой плоскости совпадает с правильным положением отражающих плоскостей в кристалле, то угловая зависимость выхода флуоресцентного излучения от этих атомов повторит угловую зависимость интенсивности поля, показанную на рис. 3.

Реальная ситуация даже применительно к монослою атомов, адсорбированных на поверхности совершенного кристалла, может быть гораздо

сложнее. Во-первых, этот слой может иметь любое положение, которое определяется длиной химической связи этих атомов с атомами матрицы. Во-вторых, он может быть несколько разупорядочен, т. е. атомы, образующие слой, могут быть отклонены от среднего положения хаотическим образом, причем в эксперименте фиксируется суммарная картина от всех атомов слоя.

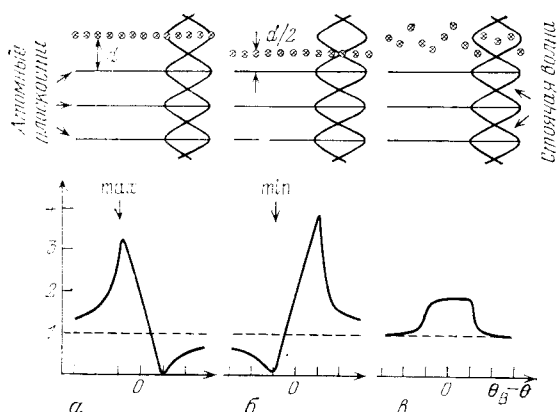


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая различные положения примесных атомов (кружки) относительно пучностей волнового поля и соответствующий им выход вторичного излучения

слоя примесных атомов соответствует минимумам поля (узлам) и, наоборот. Поэтому кривая угловой зависимости (ее фазочувствительная часть) оказывается зеркально перевернутой по отношению к ранее рассмотренному идеальному случаю, показанному на рис. 4.а. В действительности форма кривой чувствительна и гораздо меньшие смещения слоя, составляющие малые доли межплоскостного расстояния. При относительной точности эксперимента порядка одного процента можно зафиксировать смещение слоя на тысячные доли периода стоячей волны, что значительно меньше длины волны используемого излучения.

Совершенно другая ситуация возникает, когда слой примесных атомов сильно разупорядочен (рис. 4. в). В этом случае не существует предпочтительных (когерентных) позиций атомов относительно стоячей волны, и равные доли атомов одновременно приходятся как на пучности волнового поля, так и на его узлы. Очевидно, что выход флуоресцентного излучения от такого слоя описывается формулой (2) без третьего (интерференционного) члена, который пропадает в результате усреднения по координатам всех атомов слоя. При этом форма кривой выхода вторичного излучения, повторяя форму кривой отражения рентгеновских лучей, не несет в себе никакой фазовой информации.

Реальная картина является промежуточной между рассмотренными предельными случаями, т. е. слой атомов может быть частично разупорядочен и смещен. Проводя статистическое усреднение формулы (2) по координатам всех атомов слоя, легко получить для угловой зависимости флуоресцентного излучения следующее выражение:

$$I = I_0 \left[1 + \frac{|E_n|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_n|}{|E_0|} F_C \cos(P_C + \alpha) \right], \quad (7)$$

где

$$P_C = \mathbf{hr}_C = \frac{2\pi n z_C}{d}, \quad (8)$$

$$F_C = \langle \exp[i\mathbf{h}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_C)] \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} h^2 \langle (z - z_C)^2 \rangle\right). \quad (9)$$

Так, на рис. 4,б интересующий нас слой смещен на половину межплоскостного расстояния кристалла-матрицы. В этом случае в формуле (2) появляется дополнительная фаза, равная $P_C = \pi$ в первом порядке отражения. Это приводит к резкому изменению характера угловой зависимости выхода флуоресценции от примесных атомов, что ясно показано на рисунке. Действительно, в то время как максимумы интенсивности поля (пучности) совпадают с положением атомов в отражающих плоскостях кристалла-матрицы, положение

положение

Здесь появились два новых параметра: z_C — когерентная позиция, т. е. положение средней плоскости атомов примеси, относительно дифракционных плоскостей кристалла, F_C — когерентная фракция (фактор Дебая — Валлера), описывающая среднеквадратичные статические и тепловые смещения атомов из среднего положения z_C . Ниже для простоты изложения будем называть когерентной позицией также величину P_C . Координата z отсчитывается по нормали к поверхности кристалла, совпадающей по направлению с вектором дифракции \mathbf{h} .

Таким образом, из рассмотренного выше эксперимента только по виду формы кривой угловой зависимости выхода можно сразу и с высокой точностью определить когерентную позицию P_C (т. е. длину химической связи) и когерентную фракцию F_C .

Рассмотренный нами мысленный эксперимент был действительно реализован в работе Ковена, Головченко и Роббинса²³, где изучалась флуоресценция от атомов брома, хемосорбированных на поверхности монокристалла кремния с использованием (220)-отражения MoK_α -излучения. Полученная авторами угловая зависимость выхода флуоресценции показана на рис. 5. Путем обработки экспериментальных кривых методом наименьших квадратов по формуле (4) они определили, что $F_C = 30\%$, а $z_C = 1,73 \pm 0,07 \text{ \AA}$. Это значение соответствует длине ковалентной связи $\text{Si} - \text{Br}$.

Все сказанное в этом разделе относительно флуоресцентного излучения в действительности, как будет показано далее, имеет более общий характер и относится к любому вторичному процессу с малой глубиной выхода.

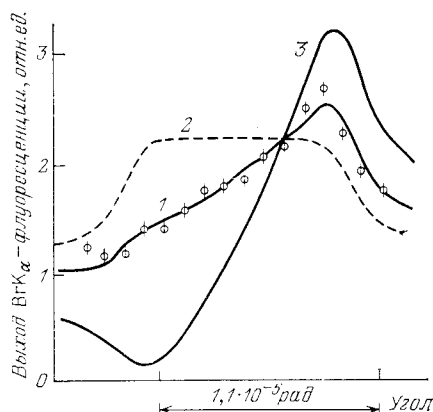


Рис. 5. Угловая зависимость выхода BrK_α -флуоресцентного излучения от монослоя атомов Br , хемосорбированных на поверхности Si в условиях (220)-дифракции MoK_α -излучения в Si (кривая 1)²³.

Кривые 2 и 3 соответствуют моделям полностью разупорядоченного и полностью упорядоченного слоев соответственно.

3. ПРОБЛЕМА ЭКСТИНКТЦИИ

Рассмотрим теперь выход вторичного излучения, возбуждаемого стоячей рентгеновской волной, от атомов самого кристалла. Этот случай является более сложным по сравнению с уже рассмотренной ситуацией по той причине, что мы теперь должны провести суммирование не только по координатам атомов, лежащих в одной отражающей плоскости, но и по всем отражающим плоскостям, дающим вклад в регистрируемое излучение. При таком суммировании необходимо принять во внимание два фактора. Во-первых, вклад в общий выход вторичного излучения от атомов, расположенных на различной глубине в кристалле, будет различным. Этот фактор учитывается с помощью специальной функции $P(z)$ (функции влияния), определяющей весовую долю атомов, находящихся на глубине z .

Во-вторых, необходимо учитывать изменение амплитуд волновых полей $|E_0|$ и $|E_h|$ в объеме кристалла. В совершенном кристалле эти амплитуды экспоненциально убывают с ростом глубины z , причем скорость убывания определяется интерференционным коэффициентом поглощения μ , который, в свою очередь, сильно зависит от угла падения излучения на кристалл (см. рис. 3). В соответствии с этим для интенсивности выхода вторичного

излучения вместо формулы (7) получаем следующее выражение:

$$I = I_0 \left[1 + \frac{|E_h|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_h|}{|E_0|} F_C \cos(P_C + \alpha) \right] \int_0^\infty dz P(z) e^{-\mu z}. \quad (10)$$

Конкретный вид функции влияния $P(z)$ зависит от типа регистрируемого вторичного излучения и условий регистрации. Ниже эта функция будет рассмотрена более подробно. Здесь же отметим, что в большинстве случаев функция $P(z)$ с достаточной точностью имеет экспоненциальный вид, т. е. $P(z) = \exp(-z/L_{y1})$, где параметр L_{y1} характеризует глубину выхода вторичного излучения. Подставляя эту функцию в формулу (10) и выполняя интегрирование, сразу получаем

$$I = \frac{I_0}{\mu + \mu_{y1}} \left[1 + \frac{|E_h|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_h|}{|E_0|} F_C \cos(P_C + \alpha) \right], \quad (11)$$

где $\mu_{y1} = 1/L_{y1}$.

Формула (11) качественно отличается от формулы (7). Действительно, согласно (11), угловая зависимость выхода вторичного излучения определяется теперь как величиной локального поля на атоме, так и толщиной приповерхностного слоя, дающего вклад в измеряемую интенсивность вторичного излучения, которая равна $L_{ef} = (\mu + \mu_{y1})^{-1}$. Эффективная глубина выхода L_{ef} учитывает наряду с ослаблением вторичного излучения при движении из глубины на поверхность кристалла также ослабление рентгеновской волны, возбуждающей вторичное излучение. Реальный вклад слоя на глубине z в общий выход излучения, естественно, зависит от каждого из этих процессов.

Рассмотрим снова флуоресцентное излучение, но от атомов, составляющих кристалл. Глубина выхода флуоресценции, как правило, велика и часто превосходит не только длину экстинкции L_{ex} , но и даже длину поглощения L_0 рентгеновских лучей вдали от области дифракционного отражения. В этом случае μ_{y1} значительно меньше, чем μ , и эффективная глубина выхода L_{ef} просто равна глубине проникновения рентгеновского поля в кристалл $L = \mu^{-1}$.

Так как глубина проникновения поля в кристалл внутри фазочувствительной области углов зависит от угла падения (см. рис. 3), то угловая зависимость выхода флуоресценции должна приобрести совершенно иной характер по сравнению с рассмотренным ранее случаем выхода излучения из одной плоскости. В угловой области вне области дифракции флуоресцентное излучение будет выходить из большого объема кристалла, определяемого длиной поглощения L_0 . При подходе к центру угловой области полного отражения глубина проникновения поля резко сокращается и достигает минимального значения, равного L_{ex} , причем L_{ex} в десятки раз меньше L_0 . Следовательно, в десятки раз падает число регистрируемых квантов флуоресцентного излучения. На фоне этого эффекта, называемого экстинкционным, изменение интенсивности вторичного излучения за счет интерференционного характера формирования поля на атомах практически исчезает. Иными словами, эффект экстинкции делает невозможным наблюдение интерференционного поведения поля, а значит, и получение фазовой информации.

Действительно, с учетом формул (3) — (5) можно показать, что если когерентная фракция F_C определяется только тепловыми колебаниями, т. е. $F_C = y_h/y_0$, то

$$L \left(1 + \frac{|E_h|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_h|}{|E_0|} F_C \cos \alpha \right) = L_0 (1 - P_R). \quad (12)$$

Следовательно, кривая выхода вторичного излучения имеет форму обращенной кривой отражения рентгеновских лучей.

Такая ситуация реализуется, например, при регистрации флуоресцентного излучения GeK_α в кристалле Ge при (220)-дифракции MoK_α -излучения.

Этот случай исследовался в пионерской работе Баттермана ⁴ (см. также ²⁴⁻²⁶). Измеренная экспериментально кривая угловой зависимости выхода флуоресценции, показанная на рис. 6, а, практически полностью повторяет обращенную кривую отражения и отличается от нее лишь в очень слабой степени на «хвостах», где L_{ef} не точно равно L .

Таким образом, в случае вторичного излучения с большой глубиной выхода мы сталкиваемся с весьма серьезной проблемой экстинкции, мешающей регистрировать стоячую рентгеновскую волну. Для решения этой проблемы необходимо, с одной стороны, уменьшать глубину выхода вторичного излучения, а с другой — увеличивать глубину проникновения поля в кристалл. Однако даже для вторичного излучения с большой глубиной выхода $L_{y1} \gg L_{ex}$ можно наблюдать структуру волнового поля при условии $L_{y1} < L_0$ на краях фазочувствительной области углов. Это связано с тем, что ширина угловой области, соответствующей anomalously малой глубине проникновения поля в кристалл, меньше ширины фазочувствительной области углов. При этом на краях этой области эффективная глубина выхода L_{ef} близка к L_{y1} и перестает зависеть от угла.

Такой случай реализуется, например, при регистрации SiK_{α} -флуоресцентного излучения в условиях (220)-дифракции MoK_{α} -излучения в кремнии, рассмотренный в работе ²⁶. Полученная при этом экспериментальная кривая показана на рис. 6, б. Заметим, что все сказанное выше относится не только к флуоресцентному излучению, но и к любому другому вторичному излучению с большой глубиной выхода.

Перейдем к анализу случая, в котором глубина выхода вторичного излучения L_{y1} меньше минимальной глубины проникновения поля в кристалл L_{ex} . При этом, естественно, эффективная глубина выхода L_{ef} практически равна физической глубине выхода данного вторичного процесса L_{y1} , поскольку на глубине L_{y1} поле рентгеновской волны практически не затухает, и вместо формулы (11) имеем

$$I = \frac{I_0}{\mu_{y1}} \left[1 + \frac{|E_n|^2}{|E_0|^2} + 2 \frac{|E_n|}{|E_0|} F_C \cos(P_C + \alpha) \right] \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{y1}} + \dots \right). \quad (13)$$

Теперь угловая зависимость выхода вторичного излучения в основном определяется движением стоячей волны через атомные плоскости так же, как в случае с примесным монослоем, и эффект экстинкции практически не играет роли.

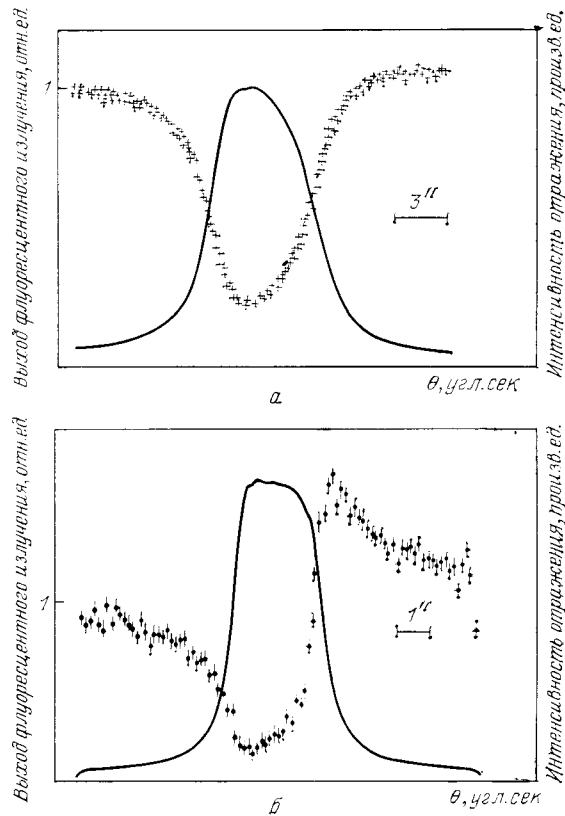


Рис. 6. Экспериментальные кривые выхода флуоресценции и отражения в условиях (220)-дифракции MoK_{α} -излучения для кристаллов ⁷⁶Ge (а) и Si (б) ²⁶

Из формулы (13) следует, что максимальное изменение формы кривой за счет экстинкции в этом случае происходит в центральной части и приводит к слабому изменению наклона линейного участка, т. е. к слабому уменьшению интенсивности выхода при углах θ , близких к θ_0 . Заметим, что в таком виде экстинкция, фактически не искажая наблюдения стоячей рентгеновской волны, несет в себе информацию о реальной глубине выхода вторичного излучения, которая может быть использована на практике^{27,28}.

Рассмотренный случай реализуется при регистрации внешнего рентгеновского фотоэффекта. Именно благодаря этому обстоятельству, внешний фотоэффект получил широкое распространение при исследовании структуры поверхностных слоев с помощью стоячих рентгеновских волн^{29,30}.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Экспериментальное измерение вторичных процессов, возбуждаемых стоячей рентгеновской волной, представляет собой относительно сложную задачу, поскольку в одном приборе необходимо совместить высокую угловую точность, присущую рентгенодифракционному эксперименту, с возможностью регистрации различных неупругих процессов, каждый из которых имеет

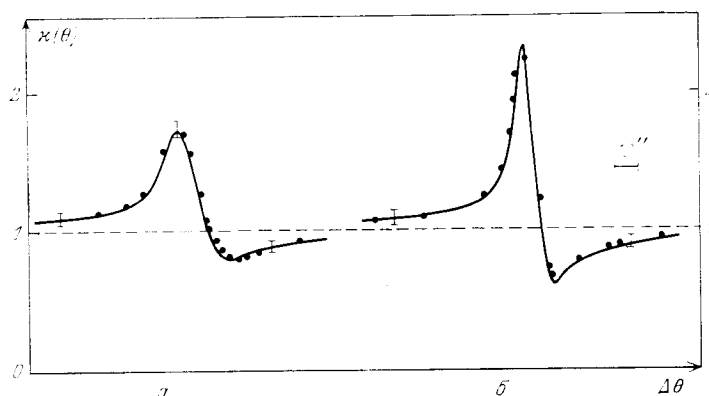


Рис. 7. Угловая зависимость фотоэмиссии в случае (111)-дифракции CuK_α -излучения в Ge с симметричным (a) и асимметричным (b) монохроматором³³

свою специфику. Естественно, что общим для всех вторичных излучений является использование многокристального рентгеновского спектрометра, предназначенного для создания стоячей рентгеновской волны в кристалле путем реализации дифракционных условий и ее движения по атомным плоскостям за счет вращения кристалла вблизи максимального значения отражения. Заметим, что речь идет о высокой угловой точности ($\approx 0,1$ угл. сек), требуемой для установки образца в отражающее положение, и об очень малом угловом диапазоне (10—100 угл. сек), соответствующем области полного отражения рентгеновских лучей. Для создания плоской рентгеновской волны в эксперименте используется асимметричное отражение от одного или двух кристаллов-монохроматоров (подробнее см. ³¹). Это иллюстрируется рис. 7, на котором приведены кривые выхода фотоэлектронов из кристалла германия в условиях (111)-отражения CuK_α -излучения с симметричным (a) и асимметричным (b) отражением от монохроматора.

Таким образом, приборной основой для реализации метода стоячих волн является рентгеновский спектрометр, состоящий из блока монохроматоров, предназначенного для формирования плоской падающей волны, и прецизионного гониометра, используемого для юстировки и вращения исследуемого кристалла. В нашей стране таким прибором явился трехкристальный рентге-

новский спектрометр (ТРС)³², разработанный в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР. Спектрометр должен обеспечивать возможность проведения измерений с использованием высоких порядков отражения (с большими значениями индексов Миллера hkl), поскольку при этом увеличивается длина экстинкции (что важно для выполнения соотношения $L_{\text{э}} \ll \ll L_{\text{ex}}$) и уменьшается период стоячей волны, а значит, повышается фазовая чувствительность метода.

Что касается специфики использования для этих же целей высокоинтенсивного в широкой области энергий синхротронного излучения (СИ)³³, то все сказанное выше в целом справедливо и в этом случае с той лишь разницей, что плоскость дифракции перпендикулярна плоскости, в которой происходит дифракция при использовании обычных рентгеновских трубок. Это, естественно, потребовало специальных конструкторских решений — создания гониометров с горизонтально расположенными осями вращения кристаллов. Как будет показано ниже, использование синхротронного излучения коренным образом расширило возможности метода стоячих рентгеновских волн, увеличив его чувствительность и точность, а также обеспечив возможность проведения измерений вблизи краев поглощения атомов, составляющих исследуемый кристалл.

Перейдем к рассмотрению экспериментальных аспектов регистрации самих вторичных излучений. Для этого необходимо соединить описанный выше рентгеновский спектрометр со специальными приставками, обеспечивающими регистрацию вторичного излучения с учетом его конкретной специфики.

Проще всего обстоит дело с измерением характеристического флуоресцентного излучения невакуумного диапазона (длина волны $\lambda < 3 \text{ \AA}$). Для этого требуется введение в спектрометр лишь дополнительного детектора, помимо сцинтилляционного счетчика рентгеновского излучения. Этот детектор устанавливается в непосредственной близости от поверхности образца и обеспечивает регистрацию флуоресцентных квантов определенной энергии (рис. 8). Таковым является, например, Si(Li)-твердотельный детектор (p-i-n-структура), имеющий энергетическое разрешение 150—400 эВ и используемый в комплекте с многоканальным анализатором³⁴.

Видимо, именно поэтому история использования стоячих рентгеновских волн была начата уже упомянутым экспериментом по измерению флуоресценции от атомов германия⁴. Отметим попутно, что практически сразу после публикации работы Баттермана появилось несколько статей японских авторов⁹⁻¹¹, посвященных изучению комптоновского и теплового диффузного рассеяния в условиях дифракции. Это естественно, поскольку для их регистрации необходима та же самая экспериментальная техника, что и для флуоресценции.

Длина свободного пробега фотоэлектронов на воздухе очень мала, поэтому для их регистрации с необходимостью требуется установка исследуемого кристалла и детектора в вакуумный объем. Конструктивно это может быть решено либо расположением в вакууме всего спектрометра, как это было сделано в работах^{6,35,36}, либо одного исследуемого образца³⁷⁻⁴⁰. Заметим, что первые эксперименты по измерению фотоэмиссии были проведены с помощью полностью вакуумного спектрометра⁶, у которого в вакууме находилась даже разборная рентгеновская трубка, что позволяло использовать различные длины волн, включая относительно длинноволновое излучение, например, CaK_α ($\lambda \approx 3,36 \text{ \AA}$). В силу своей конструктивной простоты наиболее

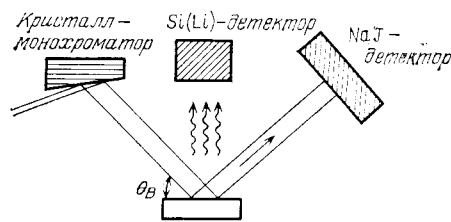


Рис. 8. Схема эксперимента для измерения флуоресцентного излучения в условиях дифракции

широкое распространение получили приборы, у которых в вакууме расположены только кристалл и детектор.

Подавляющее большинство экспериментов по измерению угловой зависимости выхода фотоэлектронов, выполненных до 1980 г. (за исключением нескольких работ японских ученых ^{35,41-44}, которые будут подробно обсуждены ниже), носило интегральный характер, т. е. регистрировались все вышедшие из кристалла электроны независимо от их энергии. В этой схеме измерений детектор фотоэлектронов ВЭУ (вторичный электронный умножитель) для увеличения числа регистрируемых частиц располагался максимально близко к поверхности образца. С этой же целью между образцом и входом детектора подавалось засасывающее напряжение (≈ 200 В). Для практической реализации метода стоячих рентгеновских волн в случае интегральной фотоэмиссии разработан специальный вакуумный объем в виде приставки к стандартному рентгеновскому спектрометру ТРС ⁴⁵.

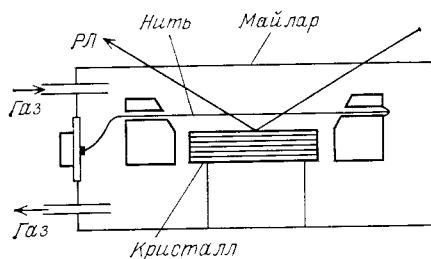


Рис. 9. Схематическое изображение газового пропорционального счетчика ⁴⁶

проточного счетчика ^{46,47}. Метод крайне прост и сводится к тому (по аналогии с мёссбауэровской спектроскопией конверсионных электронов ⁴⁸), что исследуемый кристалл помещается непосредственно внутрь газового пропорционального счетчика (рис. 9). Падающий рентгеновский луч попадает в счетчик через специальное окно, закрытое тонкой органической пленкой (майларом) и, отразившись от кристалла, выходит наружу, где регистрируется обычным сцинтилляционным детектором. Электроны, возбужденные стоячей рентгеновской волной в образце, выходят непосредственно в газовую смесь, наполняющую счетчик, ускоряются электрическим полем, которое создается высоким напряжением, приложенным между кристаллом и тонкой нитью (электродом), ионизуют газ и регистрируются в виде электрического импульса с помощью зарядочувствительного предусилителя. Газовая смесь 90% He + 10% CH₄ обладает 100% эффективностью при регистрации электронов и практически не ионизируется рентгеновским излучением.

Описанный метод измерения имеет ряд несомненных преимуществ: простота, экспрессность, возможность реализации на любом рентгеновском спектрометре. Подробное описание работы счетчика и его конструктивных разновидностей можно найти в ^{46,49-51}. Но главное достоинство нового метода — возможность выделять электроны определенного энергетического диапазона (энергоанализ). Впервые энергоанализ фото- и оже-электронов, возбужденных стоячей волной, был осуществлен в работе ³⁵ с помощью уже упомянутого полностью вакуумного спектрометра ^{35,36}, снабженного электростатическим анализатором. Этот прибор позволил получить целый ряд интересных результатов на идеальных кристаллах ⁴¹⁻⁴⁴. Однако он не получил широкого распространения для изучения структуры нарушенных слоев, по всей видимости, из-за малости регистрируемого электронного выхода и некоторых конструктивных особенностей. Он, в некотором смысле, опередил свое время.

Газовый пропорциональный счетчик в качестве электронного спектрометра низкого разрешения ($\approx 16-20\%$) послужил основой для создания нового направления в использовании техники стоячих рентгеновских волн — селективной по глубине техники стоячих волн, предназначенной для послойного неразрушающего анализа структуры на основе регистрации угловых

зависимостей выхода фотоэлектронов с различными потерями энергии. Впервые идея послынного анализа была сформулирована в работе ⁴⁷, а первые энергодисперсионные эксперименты с помощью счетчика были выполнены в работах ^{47, 50-54}.

Заканчивая обсуждение экспериментальной техники измерения фотоэлектронной эмиссии, отметим недавно реализованную возможность ⁵⁵ проведения энергодисперсионных измерений с помощью магнитного (соленоидального) анализатора. Анализатор представляет собой горизонтально расположенный внутри соленоида вакуумный цилиндр, в котором находится исследуемый кристалл, кольцевая диафрагма и ВЭУ. Изменяя величину тока, протекающего через соленоид, мы изменяем величину магнитного поля и тем самым фокусируем в детекторе электроны определенной энергии с разрешением в несколько процентов.

Что касается измерения такого вторичного процесса как внутренний фотоэффект, то здесь все зависит от того, какой способ его наблюдения выбирается. Например, при измерении фотопроводимости достаточно нанести на поверхность исследуемого кристалла тонкий контактный слой металла и соединить его с измерительным прибором (электрометром), как это было сделано в первой работе Брюмера и Стефаника при измерении фотопроводимости в кристалле CdS ¹⁴.

Другой способ наблюдения изменения числа носителей заряда (электронов и дырок), обусловленного стоячей рентгеновской волной, сводится к регистрации фото-ЭДС, возникающей в кристалле за счет разделения носителей полем потенциального барьера в виде р-п-перехода или барьера Шоттки. Фактически потенциальный барьер в данном случае служит лишь «инструментом», позволяющим увидеть поведение волнового поля. Впервые возможность измерения фото-э.д.с. была продемонстрирована в работе ¹², а подробное описание процедуры измерений дано в ⁵⁶. Для измерения фото-э.д.с. кристалл с потенциальным барьером и омическими контактами устанавливается через изолирующую подложку на специальное основание, имеющее контактные разъемы. К этим разъемам с одной стороны присоединяются омические контакты, нанесенные на области кристалла с различным типом проводимости, а с другой — измерительный прибор. В качестве одного из вариантов может быть использован синхронный детектор (lock-in-amplifier). Все основание помещается в светонепроницаемый колпак и устанавливается в кристаллодержатель рентгеновского спектрометра. Поскольку регистрируемый электрический сигнал весьма мал ($\sim 1-100$ мкВ), то с целью его отделения от различных паразитных сигналов, например, шумов на контактах, падающее рентгеновское излучение модулируется специальным модулятором, вращающимся с частотой несколько сотен герц (подробнее см. ⁵⁶).

Все двадцатилетнее развитие техники стоячих рентгеновских волн, направленное на повышение чувствительности и точности метода, расширение его возможностей, так или иначе приводило к катастрофическому уменьшению регистрируемого сигнала, в ряде случаев делая невозможным его измерение. Например, решение проблемы экстинкции, необходимое для выделения фазочувствительной части кривой угловой зависимости интенсивности вторичных излучений с большой глубиной выхода ($L_{yi} > L_{ex}$), таких, как флуоресценция и внутренний фотоэффект (см. ниже), потребовало измерять слабый сигнал, формируемый очень тонким слоем. Та же проблема возникла при повышении энергетического разрешения энергодисперсионных измерений фотоэмиссии в методе селективной по глубине техники стоячих рентгеновских волн.

Казалось, самый прямой и простой путь решения этой проблемы — использование мощных источников рентгеновского излучения, таких, как генераторы с вращающимся анодом и синхротрон ⁵⁷. Однако этот путь не дает принципиального решения проблемы, поскольку применение высокоинтенсивного излучения лишь несколько сдвигает «линию горизонта». Например,

если в эксперименте с обычным источником мы можем зафиксировать флуоресцентный сигнал от некоторого числа атомов, то, применяя синхротронное излучение, мы можем уменьшить это число. Однако следующий шаг опять потребует нового повышения интенсивности используемого источника.

Путь, полностью решающий проблему измерения слабых сигналов, состоит в создании и использовании в экспериментах как на обычных, так и высокоинтенсивных источниках специальных систем накопления^{55,58-61}. Отметим, что длительное накопление сигнала в условиях рентгеновского эксперимента, имеющего высокую угловую точность, является весьма сложной задачей. Дело в том, что в течение всего эксперимента необходимо непрерывно поворачивать исследуемый кристалл в малом угловом интервале (фазочувствительная область кривой) в прямом и обратном направлении так, чтобы угловые диапазоны каждого сканирования совпадали с точностью 0,01 угл. сек.

Это реализуется с помощью пьезопривода, управляемого динамической обратной связью, имеющей две петли. Одна из них служит для линейризации характеристик самого пьезопривода за счет компенсации гистерезиса пьезокристалла путем мгновенного измерения его истинного удлинения (при подаче управляющего напряжения) с помощью индуктивного^{55,58} или емкостного⁵⁹⁻⁶¹ измерителя перемещений. Вторая предназначена для обеспечения долговременной стабильности и служит для удержания регистрируемой кривой в центре области сканирования. Это легко сделать, поскольку несмотря на практическое отсутствие интересующего нас вторичного сигнала после одного цикла сканирования (например, при измерении интенсивности выхода флуоресценции от малой концентрации примесных атомов), мы в то же время всегда имеем высокоинтенсивный реперный сигнал в виде кривой дифракционного отражения рентгеновских лучей.

Использование таких систем позволяет с высокой статистикой измерить на обычном рентгеновском источнике сигнал от малого количества атомов, адсорбированных на поверхности кристалла или внедренных в его решетку⁶². Использование систем стабилизации и синхротронного излучения позволяет снизить время, требуемое для подобного эксперимента, с десятков часов до десятков минут и снизить концентрацию атомов, доступную для исследования⁶³.

5. ТЕОРИЯ

Перейдем к более систематическому изложению теоретических основ техники стоячих рентгеновских волн. В качестве объекта изучения рассмотрим совершенный кристалл, поверхностный слой которого с толщиной L_d имеет искаженную структуру. Эти искажения реально могут возникнуть при полной имплантации, диффузии примесных атомов, эпитаксиальном наращивании и т. д. и довольно медленно меняются вдоль поверхности кристалла. Пренебрегая этим изменением, будем считать, что искажения однородны вдоль поверхности и характеризуются лишь двумя параметрами: средним смещением атомных плоскостей из их положений в ненарушенном кристалле $u(z)$ и статическим фактором Дебая — Валлера $\exp(-w(z))$, зависящими от координаты z по нормали к поверхности кристалла⁶⁴. Амплитуда суммарного электрического поля рентгеновского излучения в кристалле в двухволновом приближении описывается формулой (1), но с переменными амплитудами E_0 и E_h :

$$E(\mathbf{r}) = \sum_s (\mathbf{e}_{0s} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} E_{0s}(z) + \mathbf{e}_{hs} e^{i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}} E_{hs}(z)), \quad (14)$$

где \mathbf{e}_{0s} и \mathbf{e}_{hs} — единичные векторы поляризации, $s = \pi, \sigma$.

Скалярные амплитуды $E_{0s}(z)$ и $E_{hs}(z)$ удовлетворяют уравнениям Такаги — Топена^{65,66}, которые выводятся непосредственно из уравнений Максвелла и в общем случае асимметричной дифракции имеют следующий

вид:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{0s}}{dz} &= \frac{i\pi}{\lambda\gamma_0} [\chi_0 E_{0s} + \chi_h^{(s)} e^{i\varphi(z)-w(z)} E_{hs}], \\ \frac{dE_{hs}}{dz} &= \frac{i\pi}{\lambda\gamma_h} [(\chi_0 - \alpha) E_{hs} + \chi_h^{(s)} e^{-i\varphi(z)-w(z)} E_{0s}]; \end{aligned} \quad (15)$$

здесь $\varphi(z) = \mathbf{h}\mathbf{u}(z)$, γ_0, γ_h — косинусы углов между векторами $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_h$ и внутренней нормалью к входной поверхности кристалла \mathbf{n}_0 . Параметр α характеризует отклонение волнового вектора \mathbf{k}_0 от точного брэгговского направления, соответствующего параметру кристаллической решетки подложки

$$\alpha = \frac{k_h^2 - k_0^2}{k_0^2} \approx -2 \sin 2\theta_B \cdot (\theta - \theta_B). \quad (16)$$

Фурье-компоненты тензора поляризуемости кристалла $\hat{\chi}_0, \hat{\chi}_h$ и $\hat{\chi}_h^- \equiv \hat{\chi}_{-h}$, являясь комплексными, описывают как упругое, так и неупругое рассеяние рентгеновских лучей, причем $\hat{\chi}_h^- = \mathbf{e}_{hs} \hat{\chi}_h \mathbf{e}_{0s}$, $\hat{\chi}_h = \mathbf{e}_{0s} \hat{\chi}_h^- \mathbf{e}_{hs}$. Мнимая часть тензора поляризуемости χ_i содержит вклады от всех неупругих процессов: фотоэффекта, теплового диффузного и комптоновского рассеяний.

Для нахождения интенсивности выхода вторичного излучения на глубине z в кристалле необходимо определить число поглощенных квантов в слое толщиной dz с единичной площадью и в единицу времени. Это проще всего сделать, вычисляя разность входящих и выходящих потоков энергии рентгеновской волны в слое и деля ее на энергию кванта излучения. Такой подход был предложен в работе Афанасьева и Кона⁶⁷ (см. также⁶⁸). Соответствующий расчет приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} \frac{dN_m^{(s)}(z)}{dz} &= \frac{c}{8\pi} \frac{\mu_{0m}}{\hbar\omega} \left[|E_{0s}(z)|^2 + |E_{hs}(z)|^2 + \right. \\ &\quad \left. + 2 \operatorname{Re} \left\{ E_{0s}^*(z) E_{hs}(z) \frac{\chi_{ih}^{(s)}(m)}{\chi_{io}^{(s)}(m)} \exp[i\varphi(z) - w(z)] \right\} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь введен индекс m , характеризующий вклад определенного (рассматриваемого) вторичного процесса в общие амплитуды неупругого рассеяния χ_{io} и χ_{ih}^- , $\mu_{0m} = 2\pi\chi_{io}^{(s)}(m)/\lambda$. Напомним, что величины E_{0s} и E_{hs} , являясь решениями уравнений (15), зависят от угла падения рентгеновских лучей на кристалл.

Полное число квантов вторичного излучения, регистрируемого экспериментально, получаем после интегрирования формулы (17) по координате z с учетом функции влияния $P(z)$, введенной в разделе 3:

$$N_m^{(s)}(\theta) = \int_0^\infty dz P_m(z) \frac{dN_m^{(s)}(z, \theta)}{dz}. \quad (18)$$

Приведенные формулы являются общими. Они справедливы для любого типа вторичного излучения, включая, помимо фотоэффекта, флуоресценции, теплового диффузного и комптоновского излучений, также вторичные электроны, т. е. оже-электроны и электроны, выбитые в результате поглощения флуоресцентного излучения. Нужно лишь соответствующим образом определить амплитуды $\chi_{io}^{(m)}$ и $\chi_{ih}^{(m)}$, а также функцию влияния $P_m(z)$.

Фурье-компоненты поляризуемости кристалла вычислялись в ряде работ в связи с анализом эффекта аномального прохождения (см., например, ^{69,70}). Диэлектрическая проницаемость в рентгеновском диапазоне частот обсуждается также в обзоре⁷¹.

Согласно (17), число квантов вторичного излучения не определяется в общем случае интенсивностью волнового поля на атомах. Тем не менее

формулу (17) можно записать в виде, аналогичном формуле (7):

$$\frac{dN_m^{(s)}}{dz} \sim I_{0s} \left[1 + \frac{|E_{hs}|^2}{|E_{0s}|^2} + 2 \frac{|E_{hs}|}{|E_{0s}|} F_C^{(s)} \cos(P_C^{(s)} + \alpha^{(s)}) \right], \quad (19)$$

где введены обозначения

$$I_{0s}(z) = |E_{0s}(z)|^2, \quad \alpha^{(s)}(z) = \arg \frac{E_{hs}(z)}{E_{0s}(z)} \quad (20)$$

и опущен коэффициент пропорциональности.

Как следует из (19), в самом общем случае выход вторичного излучения происходит в условиях формирования стоячей рентгеновской волны в кристалле, причем когерентная фракция

$$F_C^{(s)}(z) = \left| \frac{\chi_{ih}^{(s)}(m)}{\chi_{io}^{(s)}(m)} \right| e^{-w(z)} \quad (21)$$

и когерентная позиция

$$P_C^{(s)}(z) = \varphi(z) + \arg \frac{\chi_{ih}^{(s)}(m)}{\chi_{io}^{(s)}(m)} \quad (22)$$

в нарушенном поверхностном слое могут зависеть от координаты z .

Самый простой случай возникает в дипольном приближении для фотоэффекта и флуоресценции в кристаллах с одним сортом атомов. Например, для кристаллов Ge и Si и отражений с четно-четными индексами Миллера имеем

$$F_C^{(s)}(z) = C \exp[-M - w(z)], \quad P_C(z) = \varphi(z), \quad (23)$$

где C — поляризационный множитель, равный единице для σ -поляризации и $\cos 2\theta_B$ для λ -поляризации, $\exp(-M)$ — тепловой фактор Дебая — Валлера. Этот случай применительно к совершенному кристаллу и σ -поляризованному излучению и был рассмотрен в предыдущих главах.

Для отражений с нечетно-нечетными индексами Миллера ситуация несколько усложняется. При этом

$$F_C^{(s)}(z) = \frac{C}{\sqrt{2}} \exp[-M - w(z)],$$

$$P_C(z) = \varphi(z) \pm \frac{\pi}{4}. \quad (24)$$

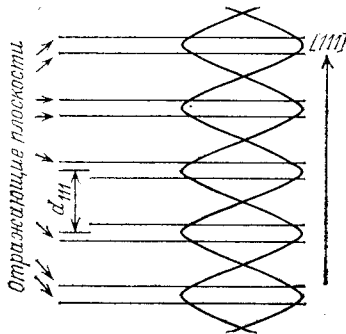


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая расположение стоячей рентгеновской волны в случае дифракции на плоскостях с нечетно-нечетными индексами Миллера

решетки кристаллов Ge и Si проектируются на направление вектора обратной решетки так, что проекции атомов образуют периодическую цепочку со сложным базисом (рис. 10). Синусоидальная стоячая рентгеновская волна не может «подстроиться» под такую цепочку. На языке когерентных позиции и фракции это означает, что когерентная позиция находится посередине между двумя близкими плоскостями (см. рис. 10), а когерентная фракция $F_C \approx 1/\sqrt{2}$ формально описывает отклонение атомных плоскостей от когерентной позиции.

Еще более сложная ситуация имеет место в нецентросимметричных кристаллах, например, состоящих из атомов двух сортов, таких как GaAs,

InSb, при отражении с нечетно-нечетными индексами. При этом

$$\frac{\chi_{\text{in}}^{(s)}}{\chi_{10}} = C \frac{e^{-M_a} \pm i e^{-M_b}}{e^{-M_a} + e^{-M_b}}, \quad (25)$$

где $\exp(-M_a)$ и $\exp(-M_b)$ есть тепловые факторы Дебая — Валлера для атомов сорта a и b , а F_C и P_C находятся по общим формулам (21), (22).

Заметим, что в этом случае появляется дополнительная возможность спектроскопически выделить вторичное излучение от атомов только одного сорта (a или b). Тогда для атомов сорта a , находящихся в основной подрешетке кристалла, имеем

$$F_C^{(s)}(z) = C \exp[-M_a - w(z)],$$

$$P_C(z) = \varphi(z), \quad (26)$$

а для атомов сорта b в подрешетке, сдвинутой на одну четверть диагонали куба, получаем

$$F_C^{(s)}(z) = C \exp[-M_b - w(z)],$$

$$P_C(z) = \varphi(z) \pm \frac{\pi}{2}. \quad (27)$$

Согласно формулам (26), (27), атомы разных сортов имеют резко различные когерентные позиции P_C . Это, естественно, будет приводить к разной форме угловой зависимости любого вторичного излучения в совершенном кристалле, при условии $L_{\gamma 1} \ll L_{\text{ex}}$. Такая картина применительно к кристаллу GaP наблюдалась в работах ^{44,72}, а в кристаллах GaAs — в работах ^{73,74} (рис. 11).

Дипольный член в мультипольном разложении χ_1 , хотя и является основным, но не единственным. Как показали расчеты Вагенфельда, Стефенсона и Хильдебрандта ⁷⁵⁻⁷⁷, вклад квадрупольного члена составляет несколько процентов и должен быть учтен при более точном анализе экспериментальных данных. При этом в формулах (23), (24), (26), (27) следует заменить поляризационный множитель C на

$$C_T = (1 - Q)C + QC_1, \quad (28)$$

где $Q = \sigma^Q / (\sigma^D + \sigma^Q)$. σ^D и σ^Q — сечения дипольного и квадрупольного фотопоглощения, а параметр C_1 равен $\cos 2\theta_B$ для σ -поляризации и $\cos 4\theta_B$ для π -поляризации. В формуле (25) такую замену надо сделать отдельно для атомов сорта a и b :

$$\frac{\chi_{\text{in}}^{(s)}}{\chi_{10}} = \frac{C_T^{(a)} e^{-M_a} \pm i C_T^{(b)} e^{-M_b}}{e^{-M_a} + e^{-M_b}}. \quad (29)$$

При расчете зависимости амплитуд E_{0s} и E_{hs} от z можно не принимать во внимание слабые процессы и ограничиться дипольным приближением как это обычно делается. Наиболее важной является дифракция в геометрии Брэгга. В этом случае решение уравнений (15) должно удовлетворять следующим граничным условиям: $E_{0s}(0) = E_s^{(\text{in})}$, $E_{hs}(t) = 0$, где t — толщина кристалла. Так как граничные условия имеют довольно сложный вид,

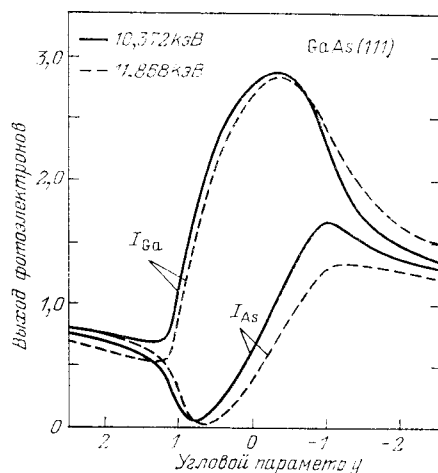


Рис. 11. Угловая зависимость интенсивности волнового поля в кристалле GaAs на атомах Ga (I_{Ga}) и As (I_{As}) при (111)-дифракции рентгеновского излучения с энергией 10,372 кэВ (сплошная линия) и 11,868 кэВ (штриховая линия) для σ -поляризации ⁷⁴. Энергии излучения выбраны на 5 эВ выше К-края галлия и К-края мышьяка соответственно.

удобно перейти к одному нелинейному уравнению ⁶⁸ для величины

$$R(z) = \frac{E_{hs}(z)}{E_{os}(z)} \left(\frac{\chi_{rh}}{\chi_h} \left| \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right| \right)^{1/2} e^{i\varphi(z)}. \quad (30)$$

Последняя удовлетворяет уравнению

$$\frac{dR}{dz} = \frac{2i}{L_{ex}} [y - iy_0 - Y(z)] R(z) + i \frac{\tilde{C}}{L_{ex}} e^{-w(z)} [1 + R^2(z)], \quad (31)$$

где

$$\left. \begin{aligned} y &= -\beta^{1/2} \frac{\sin 2\theta_B}{|\chi_{rh}|} (\theta - \theta_0), \quad \beta = \frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}, \\ y_0 &= \frac{\chi_{io}}{|\chi_{rh}|} \frac{1+\beta}{2\beta^{1/2}}, \quad \tilde{C} = C \frac{(\chi_h \chi_{rh})^{1/2}}{|\chi_{rh}|}, \\ Y(z) &= -\frac{1}{2} L_{ex} \frac{d\varphi}{dz} = \frac{1}{2} L_{ex} |h_z| \frac{\Delta d(z)}{d}, \\ L_{ex} &= \frac{\lambda (\gamma_0 |\gamma_h|)^{1/2}}{\pi |\chi_{rh}|}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Уравнение (31) решается с учетом лишь одного граничного условия при $z = t$. Если совершенная подложка кристалла достаточно толстая, т. е. $\mu_0 t \gg \gamma_0$, где μ_0 — нормальный коэффициент поглощения, то решение в совершенной подложке не зависит от толщины кристалла, т. е. $dR/dz = 0$. С учетом этого факта сразу получаем

$$R_0 = \frac{1}{\tilde{C}} \{y - iy_0 + [(y - iy_0)^2 - \tilde{C}^2]^{1/2}\}, \quad (33)$$

где используется ветвь квадратного корня с положительной мнимой частью. Уравнение следует решать лишь в области $0 < z < L_d$, где L_d — толщина нарушенного слоя, с граничным условием $R(L_d) = R_0$.

Для интенсивности преломленной волны непосредственно из системы (15) имеем выражение

$$I_0(z) = \exp \left[-\frac{\mu_0 z}{\gamma_0} + \frac{2}{L_{ex}} \operatorname{Im} \left(\tilde{C} \int_0^z dz' e^{-w(z')} R(z') \right) \right]. \quad (34)$$

В свою очередь, кривая дифракционного отражения рентгеновских лучей определяется функцией

$$P_R^{(s)} = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{rh}} \right| |R(0)|^2. \quad (35)$$

Формулы (15) — (35) полностью определяют схему расчета угловой зависимости выхода вторичных процессов в самом общем случае при условии, что на кристалл падает плоская волна. Реально эксперимент проводится в двух-кристалльной схеме с первым кристаллом-монохроматором. При этом для сравнения с экспериментальными результатами необходимо вычислить свертку кривой выхода вторичного излучения с кривой дифракционного отражения кристалла-монохроматора. Если в обоих кристаллах используется асимметричное отражение, т. е. параметр β и фактор асимметрии кристалла монохроматора β_1 не равны единице, то

$$\bar{\kappa}_m(\varphi) = \frac{N_m(\varphi)}{N_m(\infty)} = \frac{\sum_s \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 P_R^{(s)}(y_1) \kappa_m^{(s)}(y + y_1 (\beta_1 \beta)^{1/2})}{\sum_s \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 P_R^{(s)}(y_1)}; \quad (36)$$

здесь

$$y = -\beta^{1/2} \frac{\sin 2\theta_B}{\chi_{rh}} (\varphi + \varphi_0), \quad \varphi_0 = \frac{|\chi_{r0}|}{\sin 2\theta_B} \left(\frac{1+\beta_1}{2} - \frac{1+\beta}{2\beta} \right), \quad (37)$$

φ — угол между отражающими плоскостями первого и второго кристаллов (угол качания). Аналогично определяется функция $\overline{P_R}(\varphi)$.

Приведенный формализм позволяет теоретически проанализировать угловую зависимость практически всех вторичных процессов, возбуждаемых стоячей рентгеновской волной, включая, помимо указанных выше, фотоэ. д. с. и фототок в геометрии дифракции по Брэггу. Относительно простые ситуации были рассмотрены в предыдущих разделах. В более сложных случаях для кристаллов с нарушенным поверхностным слоем и произвольным соотношением между параметрами L_{y1} , L_{ex} и L_d , необходимо использование ЭВМ для проведения численного моделирования эксперимента и анализа экспериментальных данных. В настоящее время разработано несколько вариантов вычислительных программ для решения этой задачи^{68, 78, 79}. Наиболее последовательная и универсальная программа применительно к расчету фотоэмиссии описана в работе⁶⁸. В работе⁸⁰ она была эффективно использована для анализа экспериментальных угловых зависимостей внешнего рентгеновского фотоэффекта (ВРФ) из имплантированных слоев на кремнии и из эпитаксиальных слоев на поверхности германия и арсенида галлия.

Примеры использования программы показаны на рис. 12 и 13. На рис. 12 представлена расчетная угловая зависимость выхода вторичного излучения из совершенного кристалла Si при (400)-дифракции CuK_α -излучения ($L_{ex} = 3.60$ мкм) в двухкристальной схеме с симметричным монохроматором для различных значений параметра L_{y1} . На нем хорошо видно, как меняется кривая при изменении соотношения между L_{ex} и L_{y1} . На рис. 13 показаны результаты расчетов «собственных» кривых отражения и ВРФ в случае (111)-дифракции CuK_α -излучения в кристалле кремния с нарушенным поверхностным слоем. Серия кривых соответствует как всему слою (верхние кривые), так и его части. Толщина слоя L_d сравнима с L_{ex} , поэтому изменение формы кривых обусловлено как изменением когерентной позиции, так и изменением амплитуд волновых полей в искаженной решетке.

В недавней работе⁸¹ точно решена задача по угловой зависимости вторичных процессов с экспоненциальной функцией влияния $P(z)$ в бикристалле, т. е. в кристалле, на поверхности которого находится слой с отличным от матрицы межплоскостным расстоянием и частично аморфизованный. Это решение положено в основу многослойного алгоритма быстрого расчета кривой $\bar{\chi}(y)$. В сочетании с методом быстрого вычисления интеграла-свертки с использованием сплайн-интерполяции кривых разработана программа автоматической обработки экспериментальных кривых методом наименьших квадратов (χ^2 -фит) в достаточно сложных ситуациях.

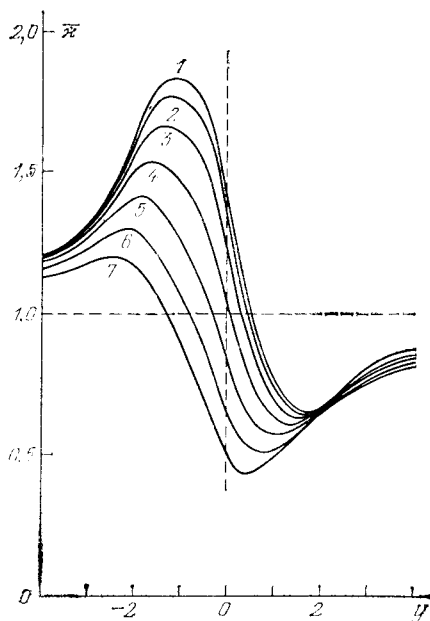


Рис. 12. Угловые зависимости выхода вторичного излучения, рассчитанные для Si, (400)-отражения и CuK_α -излучения при различных значениях отношения L_{ex}/L_{y1} , равных 12 (1), 7,2 (2), 3,6 (3), 1,8 (4), 0,9 (5), 0,45 (6) и 0,225 (7), в схеме с симметричным монохроматором

Уже сегодня обработка экспериментальных данных, получаемых с помощью техники стоячих волн, в ряде работ проводится с помощью ЭВМ. При этом сигналы с детекторов непосредственно поступают в вычислительную машину и после обработки выдаются в форме значений конкретных параметров кристаллической структуры исследуемого кристалла.

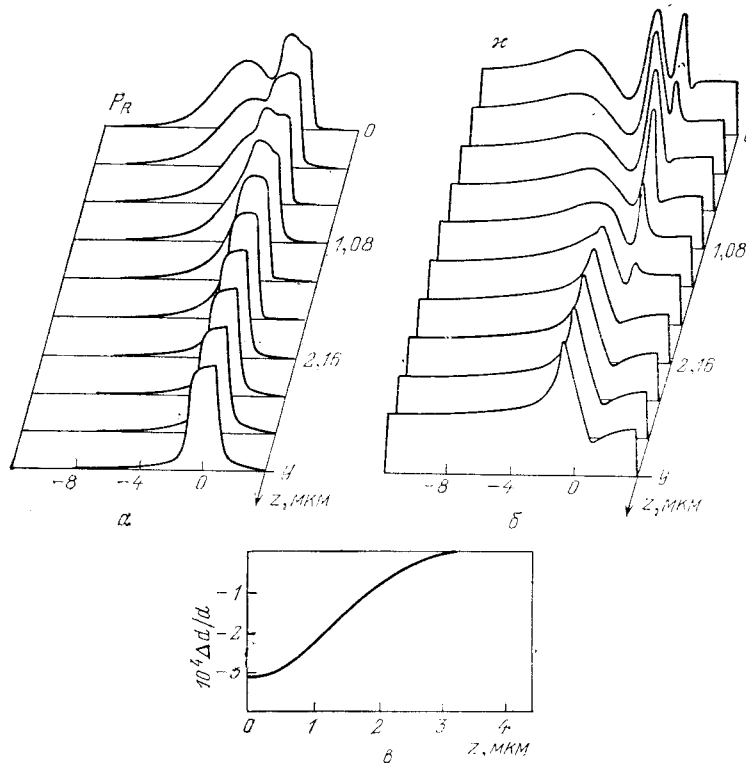


Рис. 13. Кривые дифракционного отражения рентгеновских лучей $P_R(y)$ (а) и фотоэмиссии $x(y)$ (б), рассчитанные для кристалла Si с нарушенным поверхностным слоем в условиях (111)-дифракции плоской монохроматической волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения, а также зависимость $\Delta d/d$ в слое от z (в)

Развитая выше общая теория справедлива также в случае геометрии Лауэ. Однако до сих пор исследования в геометрии Лауэ как экспериментальные, так и теоретические проводились лишь на совершенных кристаллах и носили эпизодический характер^{12-14, 56, 82-84}. Дело в том, что, например, в симметричном случае Лауэ вектор дифракции направлен вдоль поверхности кристалла. Поэтому стоячая волна модулирована также вдоль поверхности и не позволяет исследовать изменение структуры в глубь кристалла. Заметим, что исследование атомного порядка в поверхностном слое вдоль поверхности кристалла также представляет собой весьма интересную с физической и прикладной точек зрения задачу и, по-видимому, в будущем схема дифракции в геометрии Лауэ будет широко использоваться в технике стоячих волн. Сочетание же обеих геометрий дифракции позволяет получить двумерную картину структурных искажений в кристалле. Первый интересный шаг в этом направлении был сделан в работе⁸⁵.

6. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ (ВНЕШНИЙ ФОТОЭФФЕКТ)

Перейдем к более систематическому обсуждению результатов исследований по регистрации внешнего рентгеновского фотоэффекта. Эти исследования на первом этапе получили наибольшее распространение, поскольку

здесь практически не существует проблемы экстинкции из-за того, что глубина выхода фотоэлектронов L_{y1} , составляющая обычно доли микрона, значительно меньше длины экстинкции L_{ex} , имеющей величину порядка нескольких микрон.

Первые исследования, выполненные Щемелевым, Кругловым и др. были направлены на изучение общих закономерностей формирования внешнего фотоэффекта в условиях рентгеновской дифракции в совершенных кристаллах. Они изучили угловые зависимости выхода фотоэмиссии в германии и кремнии при различных отражениях и длинах волн рентгеновского излучения^{5-7, 86-89}.

При анализе экспериментальных результатов сразу же возник вопрос о виде функции влияния $P(z)$ и конкретных величинах пробега электронов в кристалле. В работах^{87, 88} была предложена простая модель для функции $P(z)$, основанная на следующих соображениях. Вылетевший из атома фотоэлектрон, многократно испытывая неупругие столкновения, быстро теряет свое первоначальное направление движения и энергию. Его движение в кристалле происходит диффузионным образом. В зависимости от значения начальной энергии электрон способен преодолеть определенное расстояние L_{y1} в кристалле, после чего его энергия уменьшается до такой степени, что становится меньше работы выхода, и он не может покинуть кристалл. В этой модели вероятность обнаружить электрон над поверхностью кристалла пропорциональна площади поверхности сферы радиусом L_{y1} над поверхностью кристалла.

Легко убедиться, что функция влияния $P(z)$ при таком рассмотрении имеет следующий вид:

$$P(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{L_{y1}} \right). \quad (38)$$

Параметр L_{y1} определяется экспериментально из опытов по прострелу тонких пленок электронным пучком определенной энергии. В книге Бронштейна и Фраймана⁹⁰ приведена эмпирическая формула, обобщающая экспериментальные результаты:

$$L_{y1} = \frac{6 \cdot 10^{-6} A E^\gamma}{\rho Z}, \quad \gamma = 1,3 - 1,5, \quad (39)$$

где ρ — плотность вещества в г/см³, Z — порядковый номер элемента, A — атомный вес, E — начальная энергия электронов в кэВ. Эта формула справедлива в диапазоне энергий E от 0,1 до 10 кэВ. Такая модель получила широкое распространение при анализе экспериментальных результатов на начальном этапе исследований.

Практически с самого начала было ясно, что исследования на идеальных кристаллах, хотя и позволяли явно увидеть стоячую рентгеновскую волну, но имели чисто академический характер. Естественно, возник вопрос о практическом использовании метода. Очевидно, что наиболее подходящим объектом для исследования новым методом являются совершенные кристаллы полупроводников с поверхностным слоем, нарушенным в результате различных воздействий, используемых в современной технологии твердотельной микроэлектроники (ионная имплантация, диффузия, лазерное воздействие, эпитаксиальное наращивание, механическая обработка). Толщина этих слоев находится в диапазоне от долей микрона до нескольких микрон. При этом изучение структуры этих слоев с помощью обычных рентгенодифракционных методов оказывается малоэффективным из-за отсутствия фазовой информации (см., например,⁹¹⁻⁹⁴). Кроме того, проблема восстановления структуры нарушенного слоя только по рентгеновским данным не всегда решается однозначно^{64, 94}.

Что касается внешнего фотоэффекта, то, поскольку глубина выхода электронов как раз по порядку величины близка к толщине этих слоев, он

наиболее приспособлен для их исследования. Кроме того, как уже отмечалось ранее, кривая выхода фотоэмиссии обладает высокой чувствительностью к степени аморфизации (разупорядочению) этих слоев в отличие от кривой рентгеновского отражения. Поэтому следующий этап развития метода был связан с изучением кристаллов с нарушенным поверхностным слоем.

Эти исследования условно можно разделить на два направления. Первое из них было посвящено изучению смещений приповерхностного слоя на глубине выхода электронов вследствие релаксации кристаллической решетки, связанной с присутствием примесных атомов в нарушенном слое (когерентная позиция). В первой работе этой серии⁹⁵ была обнаружена аномальная угловая зависимость выхода электронов, резко отличающаяся по форме от кривой для идеального кристалла. Этот результат был объяснен А. М. Афанасьевым на основе предположения о том, что нарушенный слой, эмиттирующий фотоэлектроны, имеет атомные плоскости, смещенные по отношению к их положению в ненарушенной части кристалла на $3/4$ межплоскостного расстояния. Естественно, сравнивая часть нарушенного слоя, можно получить различные смещения поверхности кристалла, что должно в явном виде сказаться на форме экспериментальных кривых. В последующих экспериментах⁹⁶ эта идея полностью подтвердилась.

Как было показано ранее, в наиболее чистом виде фазовая чувствительность проявляется при выполнении условия $L_{y1} < L_d < L_{ex}$. В случае ионнолегированного слоя всегда выполняется условие $L_d < L_{ex}$. Для того чтобы реализовать условие $L_{y1} < L_d$, в работах^{95, 96} использовалось CaK_α -излучение. Эпитаксиальные пленки, как правило, имеют значительно большую толщину $L_d > L_{y1}$. В этом случае для реализации условия $L_{ex} > L_d$ необходимо использовать отражение с высокими индексами Миллера. Такой путь был использован в работах^{38, 97} при изучении эпитаксиальных пленок Ge и GaAs ((440)-отражение, CuK_α -излучение), а также в работах^{81, 98} при изучении эпитаксиальных пленок кремния ((444)-отражение, CuK_α -излучение).

Второе направление было связано с изучением частично или полностью разупорядоченных слоев (когерентная фракция)^{37, 99, 100}. В одной из работ этой серии¹⁰⁰ для анализа экспериментальных результатов была предложена простая модель, в которой кривая угловой зависимости выхода $\kappa(\theta)$ представляется в виде суперпозиции двух кривых: идеальной $\kappa_{id}(\theta)$ и кривой от полностью аморфного слоя $\kappa_a(\theta)$, имеющих принципиально различную и хорошо известную форму (см. рис. 4):

$$\kappa(\theta) = K\kappa_a(\theta) + (1 - K)\kappa_{id}(\theta). \quad (40)$$

В случае, когда изучаемый слой полностью аморфизован, но его толщина L_d меньше глубины выхода электронов L_{y1} , параметр K , очевидно, характеризует толщину нарушенного слоя. Если же, наоборот, известна толщина аморфного слоя, то измерением параметра K из эксперимента можно оценить глубину выхода электронов. Отметим, что кристаллы с аморфной пленкой известной толщины являются удобной моделью для исследования процесса выхода фотоэлектронов и в более сложной ситуации, когда фиксируется потеря энергии вылетевшего электрона (см. ниже).

Были также проведены исследования фотоэмиссии в кристаллах с самым различным характером нарушений при произвольном соотношении параметров L_{y1} , L_d и L_{ex} ^{37, 80, 97}. Значительная часть этих исследований выполнена Захаровым и Созонтовым.

Анализ экспериментальных данных в этом случае представляет собой более сложную задачу и требует привлечения численных расчетов на ЭВМ на основе теории, развитой в работах^{67, 68} (см. предыдущий раздел). При этом задача может быть поставлена значительно шире, а именно, определение полного профиля распределения деформации по глубине нарушенного слоя. Попытки такого определения только на основе данных рентгеновского экс-

перимента были сделаны многими исследователями (см., например, ⁹¹⁻⁹⁴). Однако, как было показано авторами настоящего обзора ⁶⁸, использование данных, получаемых по двум каналам: фотоэмиссии и рентгену, делает это определение более точным и достоверным. Наглядным примером такого подхода является работа ⁸⁰.

В последние годы в технологии микроэлектроники и физике поверхности внимание исследователей привлекают все более тонкие слои (толщиной порядка сотен ангстрем). Эти слои также успешно изучались рассматриваемым методом ^{101, 102}, однако уменьшение толщины слоя, естественно, приводило к ослаблению вклада этого слоя в регистрируемый электронный выход, и поэтому измерения проводились на пределе чувствительности. Ясно, что повысить чувствительность метода можно, уменьшая полную глубину выхода фотоэлектронов. Один из путей такого уменьшения состоит в использовании более мягкого рентгеновского излучения (что было сделано в уже упоминавшихся работах ^{95, 96}).

Другой путь основан на регистрации электронов определенного энергетического диапазона. Как уже отмечалось выше, первые работы в этом направлении на идеальных кристаллах были выполнены японскими учеными, а на образцах с нарушенным слоем — в Институте кристаллографии АН СССР при участии одного из авторов (Ковальчука). На этом пути снова возникает проблема определения функции влияния $P(z, \Delta E)$, зависящей от величины энергетических потерь электрона при движении к поверхности. Эта задача является весьма сложной вследствие сложности механизма взаимодействия электрона с кристаллической решеткой, носящего статистический характер.

Один из путей ее решения, основанный на прямом численном моделировании методом Монте-Карло, был развит Лилъеквистом ¹⁰³. В его работе были вычислены функции $P(z, \Delta E)$ для различных значений ΔE , а также в интегральном режиме $P(z)$. Для функции $P(z)$ была предложена аппроксимация простой формулой:

$$P(z) = 0.74 \left[1 - 2.01 \frac{z}{L_{y1}} + 1.02 \left(\frac{z}{L_{y1}} \right)^2 \right], \quad z < L_{y1}, \quad (41)$$

причем глубина выхода L_{y1} определяется выражением

$$L_{y1} = 780 \frac{E^2}{\rho} \frac{1}{\ln(E/E_0)} \quad (\text{Å}), \quad (42)$$

где параметры E и ρ имеют тот же смысл, что и в формуле (39), а $E_0 \approx 0.39$ кэВ. Недавно Лилъеквистом совместно с авторами настоящего обзора формулы (41), (42) были проверены прямым расчетом методом Монте-Карло на Si, Ge и InSb, и получено хорошее согласие.

Что же касается самого вида функции $P(z, \Delta E)$, то она является монотонной и достигает максимального значения на определенной глубине z_{\max} , зависящей от величины ΔE . Схематический вид этой функции при разных значениях ΔE показан на рис. 14. Естественно, изменение вида функции $P(z, \Delta E)$ при изменении энергии регистрируемых фотоэлектронов будет приводить к изменению формы кривой фотоэмиссии лишь при условии переменного (зависящего от глубины) характера взаимодействия стоячей рентгеновской волны с атомами кристалла. Такая ситуация всегда имеет место из-за эффекта экстинкции, а также может возникать при наличии искажений, меняющихся на глубине выхода. Наиболее простой путь обнаружить это изменение состоит в использовании уже упомянутых модельных кристаллов с аморфной пленкой известной толщины. Этот путь впервые был использован в работах ^{27, 28, 50, 52, 53} и развит в работах ^{104, 105}. Более того, в работе ¹⁰⁵ был предложен и реализован способ определения $P(z)$ из экспериментальных данных.

Поскольку процесс распространения электронов в кристалле, описываемый функцией $P(z)$, имеет общий характер для физики твердого тела и используется как в методах исследования, так и в технологии, то развитие методов прямого экспериментального определения этой функции представляется важным. Видимо, именно поэтому в последние годы эта проблема привлекает к себе внимание исследователей^{84, 106, 107}.

Наблюдение изменения формы кривых выхода фотоэлектронов, обусловленного эффектом экстинкции, значительно сложнее и требует проведения эксперимента с высокой точностью, поскольку речь идет об очень слабых изменениях. Такой уникальный эксперимент с использованием синхротронного излучения (с энергией фотонов 15,1 кэВ) и описанных ранее системы стабилизации углового положения образца и газового пропорционального счетчика был проведен в работах^{27, 28}. Рис. 15 иллюстрирует изменение формы кривой $\chi(\theta)$ для идеального кристалла при различной энергии электронов. Обработка этих кривых позволила определить средние глубины выхода, которые, как и ожидалось, увеличиваются с ростом величины энергетических потерь электронов.

Фактически использование энергоанализа положило начало фотоэлек-

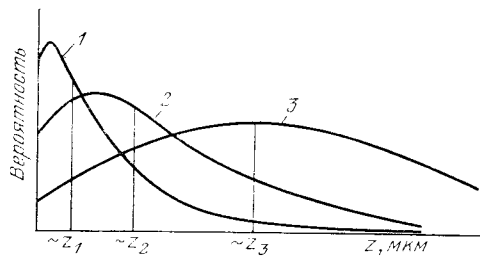


Рис. 14. Схематичное изображение профилей распределения вероятности выхода электронов по глубине для электронов разной энергии (кривые 1—3)

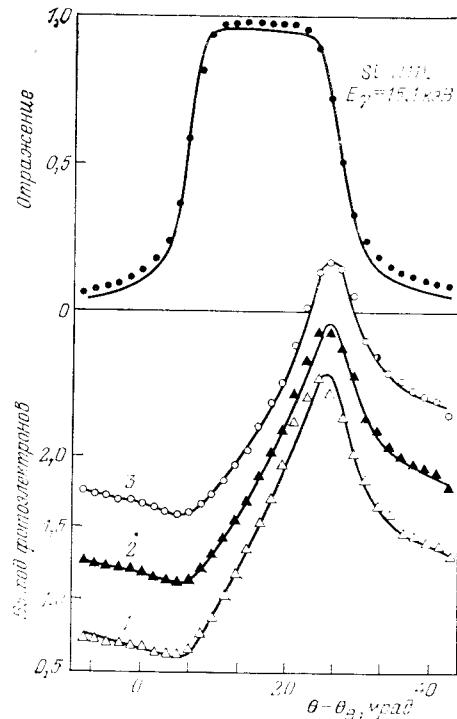


Рис. 15. Угловая зависимость рентгеновского отражения и выхода фотоэлектронов при (111)-дифракции синхротронного излучения с энергией 15,1 кэВ в совершенном кристалле Si²⁸.

Кривые 1—3 соответствуют электронам с различными энергетическими потерями ΔE ($\Delta E = 0; 2,5$ и 5 кэВ соответственно)

тронной спектроскопии, возбужденной стоячей рентгеновской волной, которая, например, может быть использована для выделения сигнала от атомов разного сорта в нецентросимметричных кристаллах. Первая экспериментальная работа такого рода была выполнена Такахашии Кикуты⁴⁴ на кристалле GaP. Выделяя с высоким разрешением сигнал от GaL-электронов, они определили полярность граней кристалла. Отметим, что измерения на нецентросимметричных кристаллах без энергоанализа были выполнены в работах¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Дополнительные возможности для исследования такого рода представляет синхротронное излучение, позволяющее использовать любой интересующий нас интервал энергий падающих фотонов, в том числе вблизи краев поглощения одного из элементов, когда фурье-компонента поляризуемости χ (амплитуда рассеяния) для данного элемента резко зависит от энергии падающего фотона. Это приводит к резкой энергетической зави-

симости положения дифракционных плоскостей в нецентросимметричном кристалле.

Такая возможность реализована в работе ⁷⁴, в которой был определен малый, составляющий сотые доли ангстрема, энергетически зависимый сдвиг Δ дифракционных плоскостей в нецентросимметричном кристалле GaAs по отношению к их положению в центросимметричном (см. рис. 16). Попутно отметим, что в этой же работе были определены средние глубины выхода электронов в кристаллах Ge и GaAs и полярность кристалла.

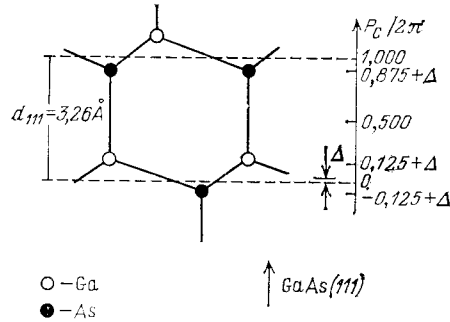


Рис. 16. Схема, иллюстрирующая положение нецентросимметричных дифракционных плоскостей (111) в кристалле GaAs (штриховые линии) по отношению к атомам Ga и атомам As ⁷⁴.

Параметр P_c определяет положение атомных слоев в этой структуре в направлении (111) по отношению к (111)-дифракционным плоскостям, которые сдвинуты на величину Δ относительно положения (111)-дифракционных плоскостей в центросимметричном кристалле

7. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

История развития техники стоячих волн на основе регистрации флуоресцентного излучения на начальном этапе представляла собой решение проблемы экстинкции. Первый шаг в этом направлении был связан с использованием детектора, расположенного под малым углом к поверхности ²⁴.

Регистрировались флуоресцентные кванты, выходящие из кристалла по направлениям, составляющим с поверхностью образца угол не более 5°. Такая геометрия эксперимента позволила значительно увеличить асимметрию «хвостов» фазочувствительной части кривой выхода, но не решила проблему экстинкции полностью.

Следующий шаг состоял в использовании важной специфики флуоресцентного излучения, а именно, легко реализуемой возможности с высоким разрешением анализировать спектральный состав регистрируемых квантов. Это открыло принципиально новую возможность измерения вторичного излучения от атомов примеси либо внедренных в решетку кристалла-матрицы, либо осажденных на его поверхности. Первая работа такого рода была сделана Баттерманом ²⁵, который измерял флуоресцентное излучение от атомов мышьяка равномерно распределенного по объему кристалла кремния.

Наиболее информативной, очевидно, будет ситуация, в которой примесь распределена в тонком приповерхностном слое. В этом случае глубина выхода определяется не длиной свободного пробега флуоресцентных квантов, а толщиной слоя, в котором локализована примесь. При этом сразу же решается проблема экстинкции, и кривая выхода имеет ярко выраженную фазочувствительную часть. Экспериментально такая ситуация была реализована в работе Головченко и др. ⁸ введением атомов мышьяка в кремний на малую глубину. Этот эксперимент также автоматически дал ответ на очень важный вопрос: где находится примесь в решетке? Форма фазочувствительной части кривой выхода, полученная в работе ⁸, однозначно указала, что мышьяк находится в узлах кристаллической решетки кремния (примесь замещения).

Логически следующим шагом явилась целенаправленная постановка эксперимента для явной демонстрации уникальной фазовой чувствительности новой методики. В работе Андерсена, Головченко и Маира ⁶² для этой цели была приготовлена серия образцов кремния, в тонкий поверхностный слой которых на глубину 400 Å были введены атомы мышьяка. Затем в эти образцы на глубину 2000 Å были имплантированы ионы азота, доза облучения для разных образцов менялась от 0 до $5 \cdot 10^{15}$ ат/см². Вследствие релаксации решетки поверхностный слой, содержащий атомы мышьяка, оказался смещенным по нормали к поверхности, причем величина смещения зависела от

дозы облучения. Угловые зависимости выхода AsK_{α} -флуоресцентного излучения, как и ожидалось, имели форму, соответствующую различным значениям когерентной позиции.

Этот эксперимент полностью аналогичен уже обсуждавшемуся нами ранее эксперименту по измерению внешнего фотоэффекта, с той лишь разницей, что здесь атомы мышьяка использовались как «датчик» вторичного сигнала с малой глубиной выхода.

Отметим, что в ходе развития экспериментальной техники, необходимой для постановки исследований такого типа (измерение слабого сигнала), впервые была создана система долговременной стабилизации углового положения кристаллов, которая описана в разделе 4. Так, в работе⁶² время измерения составило 10 часов. В дальнейшем, на базе экспериментальной техники, созданной в Университете г. Орхуса (Дания), были проведены широкие исследования по локализации атомов примеси различного типа в монокристаллах кремния. Затем эти эксперименты были продолжены Матерликом, Хертелем и др. с использованием синхротронного излучения (СИ) на синхротроне DESY (г. Гамбург, ФРГ), что позволило значительно сократить время эксперимента (с десятков часов до десятков минут) и сделало доступным измерение флуоресценции от ничтожно малого количества примесных атомов (см.⁶³).

Развитие экспериментальной техники позволило также начать исследования принципиально нового типа: изучение структурных аспектов физической адсорбции, хемсорбции и др., т. е. моноатомных слоев примесных атомов на поверхности совершенного кристалла. Начало этому направлению было положено работой Кована, Головченко и Роббинса²³, в которой определена длина химической связи Si — Вг (эта работа уже обсуждалась в разделе 2), оно получило развитие в серии работ с использованием как обычных источников^{111, 112}, так и СИ^{85, 113}. Выделим один из экспериментов этого типа¹¹⁴, в котором исследовались адсорбированные слои Tl и Cd, нанесенные электролитическим путем на поверхностях (111) и (100) монокристалла Си.

В работе Матерлика, Фрама и Бедзика⁸⁵ впервые для исследования структуры моноатомного слоя Вг вдоль поверхности использовалась стоячая рентгеновская волна, созданная в трехблочном рентгеновском интерферометре¹¹⁵ и меняющаяся вдоль поверхности (дифракция в геометрии Лауэ). Вместо измерения обычной угловой зависимости, как это делалось во всех экспериментах, обсуждавшихся нами ранее, в этом случае просто измерялось изменение флуоресцентного сигнала при равномерном изменении фазы в одном из плеч интерферометра, приводящем к движению стоячей волны вдоль поверхности кристалла.

Возвращаясь к обсуждению работ по исследованию флуоресценции от атомов кристалла-матрицы, отметим два момента. Во-первых, для наблюдения заметного изменения формы кривой, обусловленного фазовой чувствительностью выхода, условие $L_{y1} < L_{ex}$ не является столь жестким. Так, например, можно определить полярность граней нецентросимметричного кристалла (GaP)⁷² и местоположение слоев атомов разного сорта в кристаллах с более сложной структурой, например, в галлий-гадолиниевых гранатах ГГГ¹¹⁶ при глубине выхода L_{y1} , в 4—5 раз превышающей длину экстинкции L_{ex} .

Во-вторых, соотношение $L_{y1} < L_{ex}$ может быть выполнено в случае флуоресцентного излучения от атомов матрицы дальнейшим развитием подхода, использованного Баттерманом в его первых экспериментах^{24, 25}. Речь идет о регистрации вторичных квантов, вылетающих вдоль поверхности кристалла в узком угловом интервале. Так, в работе Пателя и Головченко⁷³ угловой диапазон сбора излучения был снижен до величины 7 мрад (по сравнению с 5° в эксперименте Баттермана). Это потребовало тщательнейшей обработки поверхности на большой площади. На рис. 17 показано изменение формы кривой GeK_{α} -флуоресценции при постепенном уменьшении угла

сбора излучения от 34 до 7 мрад, что соответствует уменьшению отношения L_{y1}/L_{ex} от 5 до 1 (глубина выхода при этом изменяется от 1.6 мкм до 3000 Å). Видно, что уже при $L_{y1} = 5L_{ex}$ форма кривой в значительной степени определяется движением стоячей рентгеновской волны по атомным плоскостям,

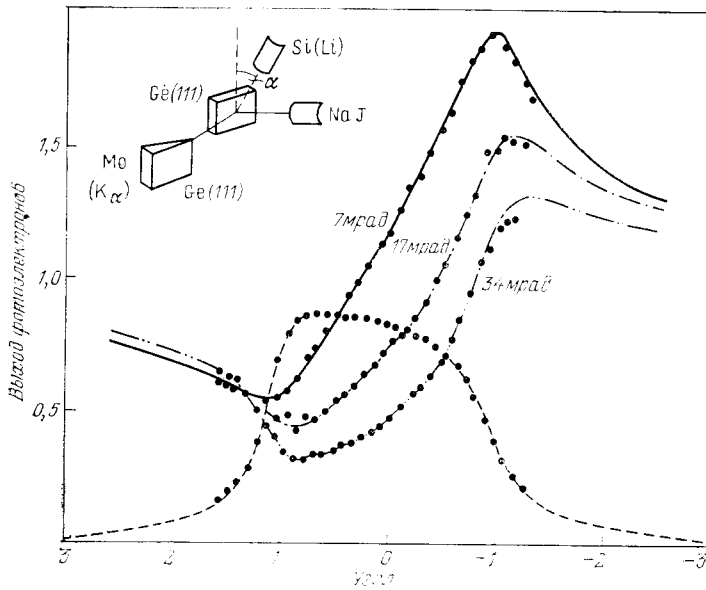


Рис. 17. Угловая зависимость выхода GeK_{α} -флуоресценции и рентгеновского отражения при (111)-дифракции MoK_{α} -излучения ⁷³.

Кривые флуоресценции измерены с помощью Si(Li)-детектора, расположенного под скользким углом к поверхности, значение которого в миллирадианах указано на рисунке

а при дальнейшем уменьшении L_{y1} влияние эффекта экстинкции практически пропадает. Рассматриваемый результат полностью аналогичен обсуждавшемуся ранее результату Бедзика, Ковальчука и Матерлика ^{27, 28}, в котором глубина выхода варьировалась путем регистрации фотоэлектронов с различными энергиями.

8. ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ

Принципиально новые возможности открываются при изучении такого вторичного процесса как внутренний рентгеновский фотоэффект. Речь идет об измерении фотопроводимости или фото-э. д. с., возникающей в полупроводниковом кристалле под действием рентгеновского излучения в условиях существования стоячей волны. В отличие от ранее рассмотренных вторичных процессов в экспериментах такого типа одновременно измеряются как структурные, так и электрофизические характеристики кристалла, что принципиально позволяет установить их взаимосвязь.

История развития этого направления началась в 1968 г. работой Брюмера и Стефаника ¹⁴ по измерению фотопроводимости и работами Фокина ^{12, 13} по измерению фото-э. д. с. в кристалле с p — n-переходом. В этих работах была показана принципиальная возможность наблюдения аномальной угловой зависимости фототока и фото-э. д. с. в условиях дифракции как в геометрии Брэгга, так и в геометрии Лауэ. Форма измеренных кривых практически повторяла поведение угловой зависимости выхода флуоресценции ⁴, что однозначно указывало на большую глубину формирования данного процесса. Исходя из этой аналогии, в работе ¹¹⁷ было сделано утверждение о том, что глубиной выхода в данном случае является длина диффузии не-

основных носителей L_D . Более детально, как теоретически, так и экспериментально, эти исследования были продолжены в работе ¹¹⁸, в которой была ясно показана правильность этого вывода.

Отмеченные пять работ являются единственными за последние 15 лет, что фактически указывает на отсутствие интереса к использованию этого процесса. Частично это связано с его малой информативностью из-за сильного эффекта экстинкции. Сложность, возникшая здесь, полностью аналогична той, что обсуждалась нами

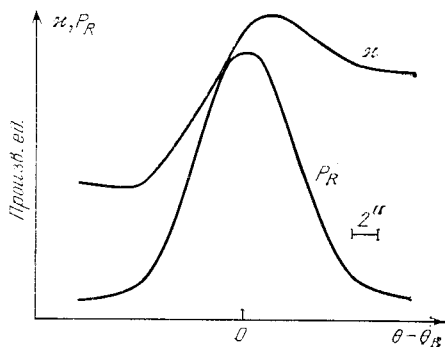


Рис. 18. Угловая зависимость рентгеновского отражения P_R и фото-э. д. с. I_{ph} ¹²⁰, измеренные при дифракции синхротронного излучения с энергией 7,74 кэВ для барьера Шоттки Cu/GaAs и (400)-отражения

что позволяет, зная его толщину, определить диффузионную длину неосновных носителей в нижнем более толстом слое. Этот вывод был наглядно подтвержден результатами экспериментальных исследований на серии образцов кремния с различной глубиной залегания p — n-перехода. В работе ⁵⁶ были также проведены детальные теоретические и экспериментальные исследования в случае Лауэ-дифракции. При этом (в отличие от случая Брэгга) следует учитывать наличие двух блоховских волн в кристалле с разными коэффициентами поглощения.

Все рассмотренные выше исследования были проведены на кристаллах кремния, имеющих большую длину диффузии ($L_D \gg L_{ex}$). Естественное решение проблемы экстинкции, как и в случае флуоресценции, состоит в уменьшении L_D . При этом падает интересующий нас сигнал, но в отличие от предыдущих случаев отсутствует принципиальная возможность его накопления. Большие преимущества в этом плане дает использование синхротронного излучения (СИ).

Так, например, в кристаллах GaAs длина диффузии, как правило, достаточно мала. С использованием СИ в работе Бедзика и др. ¹²⁰, впервые была получена кривая фото-э. д. с. в кристалле арсенида галлия с потенциальным барьером Шоттки с ярко выраженной фазочувствительной областью (рис. 18). Помимо указанного, существуют и другие пути уменьшения или частичного ослабления экстинкционного эффекта. Эти возможности были проанализированы в работе Желудевой и Ковальчука ¹²¹ с учетом специфики внутреннего фотоэффекта, например, подачи напряжения на p — n-переход. Кроме того, как уже отмечалось при анализе внешнего фотоэффекта и флуоресценции, в случае, когда кривая угловой зависимости лишь частично искажена эффектом экстинкции, эффект играет положительную роль, неся в себе информацию о специфических характеристиках конкретного вторичного процесса. В данном случае такой характеристикой является длина диффузии неосновных носителей, а также размер области пространственного заряда.

предыдущем разделе при рассмотрении флуоресцентного излучения. Однако, если флуоресценция на первом этапе решения проблемы экстинкции «нашла себя» в изучении положения примесных атомов, то в случае внутреннего фотоэффекта нет и такой возможности.

Тем не менее, в последние годы проводится интенсивное изучение специфики этого процесса, главным образом в Институте кристаллографии АН СССР. Важное значение имеет работа Желудевой и др. ⁵⁶, где была вычислена функция влияния $P(z)$ в кристаллах с p — n-переходом, толщина верхнего слоя которого $L_d \geq L_{ex}$. Верхний слой p — n-перехода в этих условиях существенно влияет на формирование угловой зависимости фото-э. д. с. ¹¹⁹.

Простым и надежным способом ослабления влияния экстинкции на вид кривых является использование высоких порядков отражения, приводящее к увеличению $L_{\text{сх}}$, а также переход к рентгеновскому излучению с большой длиной поглощения, что приводит к росту асимметрии «хвостов» кривой.

В заключение этого раздела продемонстрируем структурную чувствительность метода на примере регистрации фото-э. д. с. в кристаллах кремния с р — n-переходом, созданным диффузионным введением атомов фосфора

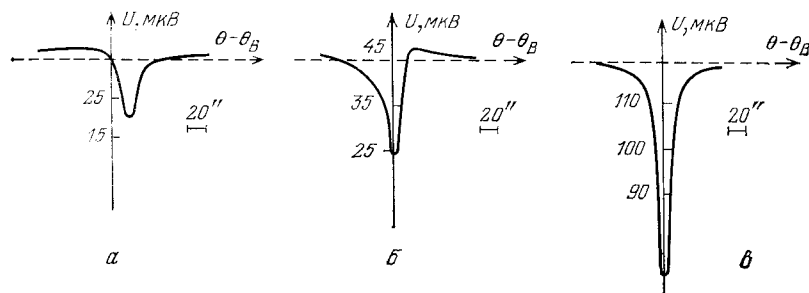


Рис. 19. Угловая зависимость фото-э. д. с. на кристалле Si с р — n-переходом, созданным в результате диффузии В («загонка») (а), а также кривые от того же образца после отжига в течение 10 мин (б) и 30 мин (в).

CuK_{α} -излучение, (111)-отражение

в тонкий приповерхностный слой (толщина $\approx 0,2$ мкм) (рис. 19, а). Впоследствии образец был отожжен в течение 10 и 30 минут и записаны соответствующие кривые фото-э. д. с., приведенные на рис. 19, б и в. Видно резкое изменение формы кривой. Обратим внимание на заметное изменение величины сигнала в области углов, далеких от центра области полного отражения. Это однозначно свидетельствует об увеличении диффузионной длины в исследуемых образцах. Вообще важной спецификой этого вторичного процесса является информативность «фоновой» интенсивности.

В этой связи определенный интерес представляет изучение угловой зависимости процесса в широком диапазоне углов падения рентгеновских лучей на кристалл (от 0 до 90°), т. е. так называемый бездифракционный режим. Такое исследование было проведено в работе¹²². Однако в этой работе как экспериментальные результаты, так и их интерпретация в области малых (скользящих) углов падения оказались неверными. Более корректно исследование такого типа проведено в уже упоминавшейся работе⁵⁶.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении десятилетий, прошедших со времени открытия рентгеновских лучей, рентгенодифракционные методы традиционно использовались для получения структурной информации о достаточно больших объемах кристаллических твердых тел, что было связано с весьма большой глубиной формирования дифракционной картины. Настоящий обзор наглядно свидетельствует о том, что в течение последних 10—15 лет рентгеновская дифракция превратилась в один из самых структурно-чувствительных методов исследования поверхности. Здесь мы подробно рассмотрели проблемы, связанные с изучением и практическим использованием для анализа поверхностных слоев стоячих рентгеновских волн — области, получившей сегодня наибольшее развитие, ограничившись при этом лишь случаями внешнего и внутреннего фотоэффекта, а также флуоресценции. В действительности, возможности использования стоячих рентгеновских волн несколько шире. К ним относится изучение теплового диффузного^{9-11, 123} и комptonовского¹²⁴⁻¹²⁷ рассеяний в условиях дифракции падающего излучения, дающее информацию принципиально нового характера. Так, например, использо-

вание когерентного комитоновского излучения открывает путь определения недиагональных элементов матрицы плотности¹²⁷.

Растущие потребности практики, в первую очередь полупроводниковой и молекулярной электроники, повышение чувствительности используемой экспериментальной техники предопределили интенсивное развитие новых рентгенодифракционных методов, направленных на изучение структуры поверхности. К ним относятся так называемая двумерная дифракция, или брэгговская дифракция при скользящем падении¹²⁸⁻¹³⁵ (подробнее см. обзор¹³⁶) и асимптотическая дифракция^{137, 138}. Повышение поверхностной чувствительности в первом из названных методов заключается в уменьшении толщины слоя, формирующего дифрагированную волну, путем уменьшения угла скольжения падающего на поверхность кристалла рентгеновского пучка (при сохранении дифракционных условий). Во втором случае чувствительность к поверхности основана на анализе интенсивности рентгеновского отражения в точках, удаленных от максимума отражения на сотни угловых секунд (т. е. далекие «хвосты» кривой отражения).

Разграничивая сферы приложения этих методик и техники стоячих рентгеновских волн, отметим следующее. Во-первых, это чисто рентгеновские методы, дающие только структурную информацию; например, асимптотическая дифракция дает информацию только о среднем разупорядочении изучаемых слоев вдоль поверхности. Во-вторых, проблема накопления экспериментальных данных в этом случае осложнена тем, что необходимо регистрировать очень слабый дифрагированный рентгеновский пучок в отличие от ситуации, возникающей в технике стоячих волн, когда измеряется слабый сигнал вторичного излучения в условиях существования интенсивного дифрагированного пучка. Тем не менее, использование синхротронного излучения и специальных высоковакуумных установок превращает дифракцию при скользящих углах падения в тонкий метод исследования различных двумерных систем, включая монослои биологических молекул и жидких кристаллов¹³¹.

Техника стоячих рентгеновских волн, основанная на регистрации вторичных излучений одновременно с высокоинтенсивным дифрагированным рентгеновским пучком, имеет свою специфику и связанные с ней преимущества, существенным из которых является возможность исследовать тонкие слои, формирующие сигнал вторичного излучения, одновременно с получением структурной информации об объеме, в котором происходит дифракционное рассеяние и формируется стоячая рентгеновская волна. Поскольку стоячая волна представляет собой «масштабную линейку», имеющую период, соответствующий кристаллу-матрице, то в случае техники стоячих рентгеновских волн (в отличие от названных чисто рентгеновских методов анализа поверхности) существует уникальная возможность определить положение поверхностного слоя по отношению к кристаллической решетке нижележащей матрицы (например, определить длину химической связи). Кроме того, за счет спектроскопического выделения сигнала от атомов определенного сорта (снова достоинство техники стоячих волн) появляется возможность, помимо получения чисто структурной информации, установить взаимосвязь структуры с различными свойствами твердых тел.

Это и предопределяет в значительной мере перспективы развития и использования стоячих рентгеновских волн.

Так, в случае фотоэлектронной эмиссии основные усилия исследователей в ближайшие годы будут направлены на создание принципиально нового метода — «дифракционной рентгено-фотоэлектронной спектроскопии», представляющего собой сочетание классической фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения и техники стоячих рентгеновских волн, а также аппаратуры для его реализации. Реализация этого метода позволит на основе анализа электронных спектров, полученных с высоким разрешением, и структурных данных, даваемых стоячей рентгеновской волной, установить

корреляцию электронных свойств и структурных параметров для атомов, образующих поверхностный слой.

Выделение линии нулевых характеристических потерь для электронов определенной энергетической группы в специальном высоковакуумном приборе, снабженном средствами очистки поверхности, позволит использовать стоячую рентгеновскую волну для исследования структуры и различных процессов (адсорбции, десорбции и др.) на атомарночистой поверхности кристаллов, а также для изучения (на атомарном уровне) начальных стадий эпитаксиального роста, в первую очередь, молекулярно-лучевого. Анализ различных участков электронного спектра, лежащих по энергии ниже линии нулевых потерь, дает возможность получать структурную информацию для слоев, находящихся на различной глубине от поверхности.

Говоря о перспективах внутреннего фотоэффекта, отметим, что в этом случае возможно установление прямой связи между структурным совершенством полупроводникового кристалла и его электрофизическими свойствами на толщинах, равных диффузионной длине неосновных носителей, что соответствует рабочей области полупроводниковых приборов, а также получение конкретной информации, непосредственно характеризующей область пространственного заряда.

Что касается флуоресцентного излучения, то оно остается незаменимым при изучении поведения примесных атомов как расположенных на поверхности, так и введенных в объем твердых тел. Отметим лишь расширение числа объектов исследования, которое может быть сделано за счет использования флуоресценции для изучения структуры жидких кристаллов и ленточных пленок.

Особые перспективы техники стоячих волн связаны с использованием рентгеновских интерферометров⁸⁵. Во всех рассмотренных нами в настоящей работе случаях дифракция рентгеновского излучения на изучаемом кристалле (образце) необходима лишь как средство для создания стоячей волны. Это обстоятельство ограничивает настоящий метод, поскольку в число доступных для изучения объектов входят лишь монокристаллы или различные структуры, созданные на их поверхности. Сфера применения стоячих волн могла бы быть существенно расширена за счет реализации возможности анализа структуры поверхности аморфных материалов, например, для изучения процесса лазерной кристаллизации поверхности аморфных полупроводников. Это можно сделать, создавая стоячую волну в пространстве и направляя на исследуемый объект (как луч в микроскопе). Для создания стоячей рентгеновской волны может быть использован рентгеновский интерферометр, точнее первые два блока трехблочного интерферометра по Лауэ. Однако при этом должна быть решена проблема взаимной пространственной юстировки исследуемого образца и стоячей рентгеновской волны.

Дальнейшее развитие техники стоячих рентгеновских волн безусловно связано с углублением нашего понимания особенностей когерентного взаимодействия излучения с кристаллическим веществом, развитием экспериментальной техники, более интенсивным освоением синхротронного излучения, постановкой физических экспериментов принципиального характера. При этом особый интерес представляет направление, связанное с теоретическим и экспериментальным изучением специфики выхода вторичных излучений в условиях многоволновой дифракции, когда структура волнового поля существенно сложнее, чем в двухволновом случае, поскольку она является периодической одновременно в двух направлениях. Интересной также представляется постановка экспериментов по изучению вторичных излучений в условиях полного внешнего отражения и дифракции при скользящем падении^{73, 139, 140}, а также при различных, например, механических или температурных воздействиях на образец. Отметим, что измерение выхода вторичных процессов в широком интервале температуры исследуемого кристалла — прямой путь определения среднеквадратичной амплитуды тепло-

вых смещений атомов на основе данных по определению значений когерентной фракции.

В перспективе весьма важным представляется создание новой экспериментальной техники, которая должна обеспечить комплексный подход к анализу поверхностных слоев и поверхности. Лишь использование всей совокупности различных вторичных излучений, возбуждаемых стоячей рентгеновской волной, в сочетании со ставшими сегодня традиционными методами анализа, такими как дифракция медленных и быстрых электронов (LEED и RHEED), электронная фото- и Оже-спектроскопия, может дать исчерпывающую информацию о структуре, составе и свойствах поверхности и тонких приповерхностных слоев твердых тел и полностью решить проблему характеризации поверхности.

Считаем своим долгом выразить признательность А. М. Афанасьеву, под влиянием которого формировались научные интересы авторов. Благодарим также Б. К. Вайнштейна и Ю. М. Кагана за интерес, поддержку настоящей работы и всего направления в целом.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borgmann G. // *Zs. Phys.* 1941. Bd 42. S. 157; 1950. Bd 127. S. 297.
2. Renninger M. // *Adv. X-ray Analysis*. 1967. V. 10. P. 32.
3. Бубакова Р., Драхокоупил Ж., Фингерланд А. // *Czech. J. Phys. Ser. B*. 1982. V. 12. P. 538. 764.
4. Batterman B. W. // *Appl. Phys. Lett.* 1962. V. 1. P. 68.
5. Щемелев В. Н., Круглов М. В., Прохин В. П. // *ФТТ*. 1970. Т. 12. С. 2495.
6. Щемелев В. Н., Круглов М. В. // *ФТТ*. 1972. Т. 14. С. 3556.
7. Щемелев В. Н., Ефимов О. Н., Круглов М. В. // *Уч. зап. ЛГУ*. 1974. Вып. 370. С. 83.
8. Golovchenko J. A., Batterman B. W., Brown W. L. // *Phys. Rev. Ser. B*. 1974. V. 10. P. 4239.
9. Аннака С., Кикута С., Кохра К. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1965. V. 20. P. 2093.
10. Аннака С., Кикута С., Кохра К. // *Ibidem*. 1966. V. 21. P. 1559.
11. Аннака С. // *Ibidem*. 1968. V. 24. P. 1332.
12. Фокин А. С. // *Электрон. техн. Сер. 2 «Полупроводниковые приборы»*. 1977. Вып. 8 (118). С. 59.
13. Фокин А. С. // *Ibidem*. 1978. Вып. 8 (126). С. 30.
14. Brümmer O., Stephanik H. // *Phys. Stat. Sol. Ser. a*. 1969. V. 36. P. 617.
15. Stephanik H. // *Dynamische Interferenztheorie/Hrsg. O. Brümmer, H. Stephanik*.— Leipzig: Akademische Verlag, 1976.— P. 181.
16. Zachariasen W. H. *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*.— N.Y.: J. Wiley and Sons, 1945.
17. Джеймс Р. *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*.— М.: ИЛ, 1950.
18. James R. W. // *Solid State Phys/Eds F. Seitz, D. Turnbull*.— N.Y.: Academic Press. 1963.— V. 15. P. 55.
19. Batterman B. W., Cole H. // *Rev. Mod. Phys.* 1964. V. 36. P. 681.
20. Laue M. *Röntgenstrahlinterferenzen*.— 3. Aufl.— Frankfurt am Main: Akademische Verlag, 1960.
21. Pinsky Z. G. *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.
22. Пинскер З. Г. *Рентгеновская кристаллооптика*.— М.: Наука, 1982.
23. Cowan P. L., Golovchenko J. A., Robbins M. F. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 1680.
24. Batterman B. W. // *Phys. Rev. Ser. A*. 1964. V. 133. P. 759.
25. Batterman B. W. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22. P. 703.
26. Ковальчук М. В., Hertel N., Melkonyan M. K., Иمامов Р. М., Александров Р. А. // *Phys. Stat. Sol. Ser. a*. 1981. V. 66. P. K173.
27. Бедзик М., Ковальчук М. В., Матерлик Г. // *Металлофизика*. 1984. Т. 6. С. 101.
28. Bedzyk M. J., Materlik G., Kovalchuk M. V. // *Phys. Rev. Ser. B*. 1984. V. 30. P. 4881.

29. Афанасьев А. М., Захаров Б. Г., Иمامов Р. М., Ковальчук М. В., Лобанович Э. Ф. // Электрон. пром. 1980. № 11 (95)—12 (96). С. 47.
30. Захаров Б. Г., Стрельченко С. С., Созонтов Е. А., Круглов М. В. // Электрон. техн. Сер. 6 «Материалы». 1980. Вып. 7 (144). С. 46.
31. Matsushita T., Kikuta S., Kohra K. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. P. 1136.
32. Ковальчук М. В., Ковьев Э. К., Козелихин Ю. М., Миренский А. В., Шплин Ю. Н. // ПТЭ. 1976. № 1. С. 194.
33. Synchrotron Radiation. Techniques and Applications/Ed. C. Kunz.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag. 1979; перевод: Синхротронное излучение: Свойства и применение/Под ред. К. Кунца.— М.: Мир. 1981.
34. Woldseth R. X-Ray Energy Spectrometry.— Burlingame, California; KEVEX Corp., 1973; перевод: Больдсет Р. Прикладная спектроскопия рентгеновского излучения.— М.: Атомиздат, 1977.
35. Kikuta S., Takahashi T., Tuzi Y. // Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 50. P. 453.
36. Kikuta S., Takahashi T., Tuzi Y., Fukudome R. // Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48. P. 1576.
37. Afanas'ev A. M., Baturin V. E., Imamov R. M., Kovalchuk M. V., Kovcev E. K., Kohn V. G., Semiletov S. A. // Proc. of 7th Intern. Vacuum Congress and 3rd Intern. Conference on Solid Surface.— Vienna. 1977.— P. 2209.
38. Созонтов Е. А., Круглов М. В., Захаров Б. Г. // Электрон. техн. Сер. 6 «Материалы». 1979. Вып. 7 (132). С. 108.
39. Ковьев Э. К., Пашаев Э. М., Иمامов Р. М. // ПТЭ. 1981. № 5. С. 224.
40. Тагиров И. Р., Щемелев В. Н., Паук С. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2732.
41. Takahashi T., Kikuta S. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. P. 1433.
42. Kikuta S., Takahashi T. // Japan J. Appl. Phys. 1978. V. 17. Suppl. 17-2. P. 271.
43. Takahashi T., Kikuta S. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. P. 1608.
44. Takahashi T., Kikuta S. // Ibidem. V. 47. P. 620.
45. Ковальчук М. В., Шплин Ю. Н. // Электрон. техн. Сер. 6 «Материалы». 1985. Вып. 3 (202). С. 38.
46. Hertel N., Kovalchuk M. V., Afanas'ev A. M., Imamov R. M. // Phys. Lett. Ser. A. 1980. V. 75. P. 501.
47. Ковальчук М. В., Иمامов Р. М., Фалеев Н. Н., Якимов С. С. // Тезисы докладов Всесоюзного Совещания по методам и аппаратуре для исследования когерентного взаимодействия излучения с веществом.— Симферополь. 1980.— С. 55.
48. Swanson K. R., Spijkerman J. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 3155.
49. Ковальчук М. В., Якимов С. С., Иمامов Р. М., Фалеев Н. Н., Шплин Ю. Н., Сербинов Ю. В., Гончаров В. Я. // ПТЭ. 1981. № 6. С. 185.
50. Kovalchuk M. V., Mukhamedzhanov E. Kh. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1984. V. 81. P. 427.
51. Chumakov A. I., Dubrovina A. B., Smirnov G. V. // Nucl. Instrum. and Meth. 1983. V. 216. P. 505.
52. Иمامов Р. М., Ковальчук М. В., Мухамеджанов Э. Х. // Тезисы докладов Всесоюзного Совещания по методам и аппаратуре для исследования когерентного взаимодействия излучения с веществом.— Ереван. 1982.— С. 106.
53. Ковальчук М. В., Мухамеджанов Э. Х. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3532.
54. Bedzyk M. J., Materlik G., Kovalchuk M. V., Mukhamedzhanov E. Kh. // Abstracts VII Intern. Conference on Crystal Growth.— Stuttgart, FRG; 1983.— P. SY 5/7.
55. Ковальчук М. В., Семилетов А. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 3500.
56. Zheludeva S. I., Kovalchuk M. V., Kohn V. G. // J. Phys. Ser. C. 1985. V. 18. P. 2287.
57. Bonse U. X-Ray Sources: Preprint DESY SR-79/29.— 1979.
58. Andersen S. K., Bhattacharya P. K., Golovchenko J. A., Hertel N., Mair G. // J. Phys. Ser. E. 1979. V. 12. P. 1063.
59. Miller G. L., Bone R. A., Cowan P. L., Golovchenko J. A., Kerr R. W., Robinson D. A. H. // Rev. Sci. Instrum. 1979. V. 50. P. 1062.
60. Kroizig A., Materlik G., Zegenhagen J. // Nucl. Instrum. and Meth. 1983. V. 208. P. 613.
61. Kroizig A., Materlik G., Swars M., Zegenhagen J. // Nucl. Instrum. and Meth. 1984. V. 219. P. 430.
62. Andersen S. K., Golovchenko J. A., Mair G. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1441.
63. Materlik G., Zegenhagen J. // Phys. Lett. Ser. A. 1984. V. 104. P. 47.
64. Afanas'ev A. M., Kovalchuk M. V., Kovcev E. K., Kohn V. G. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1977. V. 42. P. 415.
65. Takagi S. // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1311.
66. Taupin D. // Bull. Soc. franc. miner. et cryst. 1964. T. 87. P. 469.
67. Афанасьев А. М., Рон В. Г. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 300.

68. Kohn V. G., Kovalchuk M. V.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1981. V. 64. P. 359.
69. Afanas'ev A. M., Kagan Yu.//Acta Cryst. Ser. A. 1968. V. 24. P. 163.
70. Sano H., Ohtaka K., Ohtsuki Y.-H.//J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 1254.
71. Кольяков А. В., Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н.//УФН. 1978. Т. 126. С. 479.
72. Trusciano P.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 2524.
73. Patel J. R., Golovchenko J. A.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1858.
74. Bedzyk M. J., Materlik G., Kovalchuk M. V.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 2453.
75. Wagenfeld H.//Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 216.
76. Hildebrandt G., Stephenson J. D., Wagenfeld H.//Zs. Naturforsch. 1973. Bd 28a. S. 588.
77. Hildebrandt G., Stephenson J. D., Wagenfeld H.//Ibidem. 1975. Bd 30a. S. 697.
78. Матвеев Ю. А.//ФТТ. 1981. Т. 23. С. 51.
79. Смирнов И. Н., Пономарев А. И., Щемелев В. Н.//ФТП. 1984. Т. 18. С. 680.
80. Kohn V. G., Kovalchuk M. V., Imamov R. M., Zakharov B. G., Lobanovich E. F.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1982. V. 71. P. 603.
81. Ковальчук М. В., Кон В. Г., Лобанович Э. Ф.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 3379.
82. Anzaka S.//J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 23. P. 372.
83. Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Маслов А. В., Пашаев Э. М.//ДАН СССР. 1983. Т. 273. С. 609.
84. Afanas'ev A. M., Imamov R. M., Mukhamedzhanov E. Kh.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1984. V. 83. P. K5.
85. Materlik G., Frahm A., Bedzyk M. J.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 52. P. 441.
86. Щемелев В. Н., Круглов М. В.//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 1472.
87. Щемелев В. Н., Круглов М. В.//ФТТ. 1975. Т. 17. С. 403.
88. Щемелев В. Н., Круглов М. В.//Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 251.
89. Круглов М. В., Щемелев В. Н.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 2401.
90. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия.— М.: Наука, 1969.
91. Burgeat J., Taupin D.//Acta Cryst. Ser. A. 1968. V. 24. P. 99.
92. Burgeat J., Colella H.//J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 3505.
93. Kuytt P. N., Petrashen P. V., Sorokin L. M.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1980. V. 60. P. 381.
94. Зельцер И. А., Имамов Р. М., Ковальчук М. В., Сеничкина Р. С.//Электрон. пром. 1982. Вып. 10 (116)—11 (117). С. 63.
95. Круглов М. В., Щемелев В. Н.//Материалы выездной сессии Научного Совета АН СССР по проблеме «Образование и структура кристаллов».— Ереван. 1975.— С. 117.
96. Kruglov M. V., Shchemeleev V. N., Kareva G. G.— Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1978. V. 46. P. 343.
97. Sozontov E. A., Kruglov M. V., Zakharov B. G.//Ibidem. 1981. V. 66. P. 303.
98. Ковальчук М. В., Лобанович Э. Ф.//Поверхность. 1984. № 5. С. 68.
99. Круглов М. В., Щемелев В. Н., Захаров Б. Г., Созонтов Е. А.//Электрон. техн. Сер. 6 «Материалы». 1975. Вып. 10. С. 124.
100. Круглов М. В., Созонтов Е. А., Щемелев В. Н., Захаров Б. Г.//Кристаллография. 1977. Т. 22. С. 693.
101. Захаров Б. Г., Ковальчук М. В., Ковальчук Ю. В., Семплетов А. С., Смольский О. В., Созонтов Е. А.//Письма ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 1402.
102. Созонтов Е. А., Захаров Б. Г., Устинов В. М.//Электрон. техн. Сер. 6 «Материалы». 1984. Вып. 4 (189). С. 35.
103. Liljequist D. Electron Penetration in Solids and Its Applications to Mössbauer Spectroscopy: Preprint University Stockholm.— Stockholm: Inst. Phys., 1979.
104. Чумаков А. И., Смирнов Г. В., Круглов М. В., Соломин И. К.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 746.
105. Мухамеджанов Э. Х., Маслов А. В., Чузо А. Н., Имамов Р. М.//Поверхность. 1984. № 3. С. 54.
106. Маслов А. В., Мухамеджанов Э. Х.//Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 408.
107. Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Мухамеджанов Э. Х.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1976.
108. Щемелев В. Н., Круглов М. В.//Материалы IV Совещания по динамическим эффектам рассеяния рентгеновских лучей и электронов. Апрель, 1976 г.— Ленинград: ФТИ АН СССР, 1977. — С. 178.

109. Тагиров И. Р., Щемелев В. Н., Захаров Б. Г.//ЖТФ. 1982. № 4. С. 815.
110. Тагиров И. Р., Щемелев В. Н., Захаров Б. Г.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 86.
111. Bedzyk M. J., Gibson W. M., Golovchenko J. A.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. C. 634.
112. Golovchenko J. A., Patel J. R., Kaplan D. R., Cowan P. L., Bedzyk M. J.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 560.
113. Zegenhagen J. Interner Bericht DESY F41, HASYLAB 84-04.— 1984.
114. Materlik G., Uelhoff W., Zegenhagen J.//Jahresbericht DESY-HASYLAB.— 1983.— S. 156.
115. Bonse U., Hart M.//Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 155.
116. Lagomarsino S., Scarinci F., Tucciaroni A.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 4859.
117. Афанасьев А. М., Ковьев Э. К., Фокин А. С.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 348.
118. Афанасьев А. М., Манькин Э. А., Добанович Э. Ф., Ковальчук М. В., Имамов Р. М.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 2599.
119. Желудева С. И., Ковальчук М. В., Конников С. Г.//ЖТФ. 1984. Вып. 3. С. 655.
120. Бедзик М., Ковальчук М. В., Матерлик Г., Желудева С. И., Захаров Б. Г., Функе П.//ДАН СССР. 1985. Т. 282. С. 76.
121. Желудева С. И., Ковальчук М. В.//ФТП. 1985. Т. 19. С. 1597.
122. Ковьев Э. К., Пашаев Э. М., Фокин А. С., Имамов Р. М., Семилетов С. А.//Электрон. техн. Сер. 2 «Полупроводниковые приборы». 1981. Вып. 4 (147). С. 23.
123. Afanas'ev A. M., Azizian S. L.//Acta Cryst. Ser. A. 1981. V. 37. P. 125.
124. Schülke W.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 83. P. 451.
125. Golovchenko J. A., Kaplan D. R., Kincaid B., Levesque R., Meixner A., Robbins M. F., Felsteiner J.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1454.
126. Schülke W., Bonse V., Mourikis S.//Ibidem. V. 47. P. 1209.
127. Schülke W.//Sol. State Commun. 1982. V. 43. P. 853.
128. Marra W. C., Eisenberger P., Cho A. Y.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. Pt. 1. P. 6927.
129. Eisenberger P., Marra W. C.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1081.
130. Marra W. C., Fuoss P. H., Eisenberger P.//Ibidem. 1982. V. 49. P. 1169.
131. Robinson I. K.//Ibidem. 1983. V. 50. P. 1145; Science. 1983. V. 221. P. 1274.
132. Андреев А. В., Ковьев Э. К., Матвеев Ю. А., Пономарев Ю. В.//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. С. 412.
133. Afanas'ev A. M., Melkonyan M. K.//Acta Cryst. Ser. A, 1983. V. 39. P. 207.
134. Aleksandrov P. A., Afanas'ev A. M., Melkonyan M. K., Stepanov S. A.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1984. V. 81. P. 47.
135. Golovin A. L., Imamov R. M., Stepanov S. A.//Acta Cryst. Ser. A. 1984. V. 40. P. 225.
136. Андреев А. В.//НФН. 1985. Т. 145. С. 113.
137. Якимов С. С., Чапманов В. А., Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. М., Ломов А. Л.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 3.
138. Afanas'ev A. M., Aleksandrov P. A., Imamov R. M., Zaviatova A. A., Lomov A. A.//Acta Cryst. Ser. A. 1984. V. 40. С. 352.
139. Becker P. S., Golovchenko J. A., Patel J. R.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 153.
140. Афанасьев А. М., Имамов Р. М., Маслов А. В., Пашаев Э. М.//Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 67.