

PACS numbers: 61.10.Dp, 61.10.Kw, 61.72.Dd, 61.72.Ff, 68.65.Fg, 68.65.Hb

Применение квазизапрещенных рентгеновских рефлексов для исследования многослойных периодических структур

В. П. Кладько, В. Ф. Мачулин, И. В. Прокопенко,
П. М. Литвин, П. П. Когутюк, А. А. Корчевой

*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев-28, Украина*

Методами рентгеновской дифрактометрии (с помощью квазизапрещенных рефлексов) исследованы многослойные структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с квантовыми ямами, полученные молекулярно-лучевой эпитаксией. Проанализирована возможность контроля вариаций состава твердого раствора в слоях. Изучено влияние толщины и состава на формирование спектров кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей. Показана возможность контроля перехода к образованию квантовых точек в этих структурах.

Методами рентгенівської дифрактометрії (з допомогою квазізаборонених рефлексів) досліджено багатослоєві структури $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ з квантовими ямами, отримані методом молекулярно-пучкової епітаксії. Проаналізовано можливість контролю варіацій складу твердого розчину в шарах. Вивчено вплив товщини та складу на формування спектрів кривих дифракційного відбиття рентгенівських променів.

The methods of an X-ray diffractometry (with using quasi-forbidden reflections) probe the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ multilayered structures with quantum wells obtained by the MBE growth process. The possibility of monitoring of variations of a solid-solution composition in layers is analysed. Influence of thickness and structure on formation of spectra of curves of X-ray diffraction reflecting is studied. The opportunity of the control of transition to the formation of quantum dots inside these structures is shown.

Ключевые слова: квазизапрещенные отражения, структурный фактор, рентгеновская дифрактометрия, многослойные квантовые структуры.

(Получено 7 сентября 2003 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение напряженных слоев $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$, $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ требует широкомасштабных исследований свойств этих структур с целью оптимизации технологических режимов формирования слоев и границ раздела. В частности, при отработке технологии получения квантовых слоев $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ необходимо знать такие основные параметры слоев, как молярная доля индия и толщина слоя, а также уровень механических напряжений. Кроме того, возможно, что морфология гетерограницы раздела играет активную роль в формировании физических свойств такой многослойной структуры.

Основным методом исследования этих объектов является рентгенодифрактометрия высокого разрешения [1—3]. В ряде работ была показана перспективность применения квазизапрещенных рефлексов (КЗР) для исследования спектров кривых дифракционного отражения (КДО) [4—7]. Поскольку эти рефлексы являются очень чувствительными к химическому составу соединения, то представляет интерес определение влияния состава квантовой ямы (КЯ) на спектры дифракции рентгеновских лучей (РЛ) для КЗР. В частности, в [4] проведен расчет влияния параметров структурного совершенства (статического фактора Дебая—Валлера и корреляционной длины Като) слоев на изменение соотношения интенсивностей положительных и отрицательных сателлитов сверхрешетки (СР).

Эти работы были выполнены для слоев с толщинами в несколько десятков ангстрем. Проблема становится более сложной, если КЯ имеет толщины порядка нескольких монослоев. В СР с одним подслоем, являющимся значительно более тонким, чем другой, более тонкие вставки не вносят непосредственно вклада в рассеивающуюся способность, и дифракционные кривые, формируются произведением напряжения и толщины этих тонких слоев [3].

Кроме того, не установлены физические причины формирования сателлитной структуры КДО, а также влияние соотношения между толщинами субслоев, структурными факторами и уровнем напряжений в этих структурах на интенсивности сателлитов при использовании КЗО. Открытым в общем случае является и вопрос о причинах погасания или усиления сателлитов различных порядков при использовании КЗО.

Поэтому цель настоящей работы — исследование влияния изменений состава и толщины квантовых ям, а также структурных и фазовых изменений, вызванных перечисленными параметрами, на эволюцию спектров отражения СР для КЗР и интерпретация экспериментальных спектров КДО на основе проведенных расчетов. Изучалась также возможность контроля перехода от двухмерного к трехмерному механизму роста квантовых точек.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА И РАСЧЕТОВ

Угловое распределение когерентно рассеянной интенсивности для случая симметричной дифракции, учитывая однородное распределение дефектов в периодически повторяющихся слоях, можно охарактеризовать с помощью интерференционной функции Лауэ [8, 9]

$$I^C(\Delta\vartheta) = |F^C|^2 \exp(-2 \operatorname{Im} \Psi) \left| \frac{\sin(Ny)}{\sin(y)} \right|^2, \quad (1)$$

где $y = A_1 t_1 + A_2 t_2$; $A_{1,2} = (\eta + 2\pi \Delta d_{1,2}/d^2)/2$; $\Psi = (N-1)y + A_1 t_1$; $t_{1,2}$ — толщины слоев; $T = t_1 + t_2$; $\eta = (2\pi/\lambda \sin \vartheta)(\chi_0 + \sin 2\vartheta \Delta\vartheta)$ — угловая переменная, характеризующая положение кристалла относительно направления падающей волны; $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$; N — число периодов СР.

Уравнение для атомных смещений выражается через межплоскостные расстояния $d_{1,2}$ составляющих слоев СР. Среднее межплоскостное расстояние периода СР находится как $d = (d_1 t_1 + d_2 t_2)/T$. Величины рассогласования межплоскостных расстояний слоев относительно среднего определяются как $\Delta d_{1,2}/d$, где $\Delta d_{1,2} = d_{1,2} - d$.

Структурная амплитуда СР имеет вид

$$F^C = \sigma_1 E_1 \frac{\sin(A_1 t_1)}{A_1} + \exp(iy) \sigma_2 E_2 \frac{\sin(A_2 t_2)}{A_2}, \quad (2)$$

где $\sigma_h = \pi \chi_h C / (\lambda \sin \vartheta)$ — параметр рассеяния; C — фактор поляризации; χ_h — коэффициент поляризуемости; $E_{1,2}$ — статический фактор Дебая—Валлера в слоях периода решетки.

Интерференционная функция Лауэ СР, присутствующая в выражении (1), принимает максимальное значение при $y = \pi m$, где $m = 0, \pm 1, \dots$. Тогда для m -го углового положения кристалла η получаем $\eta_m = 2\pi m/T$. Это выражение описывает угловые положения сателлита нулевого порядка при $\eta_m = 0$ и сателлитов высших порядков. Отсюда выражение для интенсивности сателлитов принимает вид

$$I_m = N^2 |F_m^S|^2,$$

а структурный фактор описывается выражением

$$|F_m^S|^2 = \left(\sigma_1 E_1 \frac{\sin(A_1 t_1)}{A_1} + (-1)^m \sigma_2 E_2 \frac{\sin(A_2 t_2)}{A_2} \right)^2. \quad (3)$$

Для короткопериодных СР структурный фактор нулевого максимума можно представить в виде $|F_m^0|^2 = (\sigma_1 E_1 t_1 + \sigma_2 E_2 t_2)^2$. В этом случае должны выполняться условия $\varepsilon_i t_i \leq 1$ и $\sin(A_1 t_1)/(A_1 t_1)$, т. е. небольшие модуляции напряжения в слоях. Отношение интенсивностей сателлитов высоких порядков к нулевому можно записать в

виде простого выражения, которое показывает чувствительность к различным параметрам СР:

$$I_m / I_0 = \left(\frac{\sin(n\pi t_2 / T)}{n\pi t_2 / T} \right)^2 \left(\frac{t_2 \left(1 - k \frac{(\varepsilon_2 + m / T)}{(\varepsilon_1 + m / T)} \right)}{t_1 + t_2 k} \right)^2, \quad (4)$$

где $k = F_2 / F_1$; $\varepsilon_i = \Delta d_i / d^2$. Отсюда следует, что для слоев с близкими значениями структурных факторов появление сателлитов высоких порядков невозможно. Еще один вывод, который следует из этого выражения: зависимость отношения интенсивностей от знака сателлита (положительный или отрицательный), а также от деформационного параметра $\varepsilon_i t_i$.

Из анализа выражения (4) следует, что интенсивность сателлитов на КДО становится чувствительной к наличию тонкого слоя, если отношение толщины между тонкими и толстыми подслоями приблизительно 0,1 и выше. В этом случае сигнал от тонких слоев может быть обнаружен в предположении, что их средний состав остается постоянным.

Если один из слоев в периоде СР имеет сильно выраженную аморфизированную структуру ($E_i = 0$), интенсивность основного сателлита определяется только вторым субслоем [4].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Все образцы были выращены на полуизолирующем арсениде галлия (100) на установке МВЕ. Для выращивания слоев $8 \times (14\text{ML} (\text{In}, \text{Ga})\text{As} / 40\text{ML} \text{ арсенид галлия})$ температура подложки уменьшалась до 500°C . Образцы выращены с содержанием индия соответственно 0,28; 0,3; 0,35. Поверхностная структура в процессе выращивания контролировалась методом RHEED.

Измерения КДО для симметричных 200-рефлексов проводились на двухкристальном спектрометре (кристалл-монокроматор GaAs (100), CuK_α -излучение, 4-й порядок отражения). Образец сканировался вблизи точного положения Брэгга в диапазоне около 3° в так называемом $\omega/2\theta$ -режиме. Измерения проводились в дискретном угловом режиме с шагом $2''$. При данных параметрах накопления числа импульсов соотношение сигнал—шум достигало величины 10^{-5} . Для анализа экспериментальных данных проводилось сопоставление экспериментальных и расчетных КДО путем фитирования с использованием так называемой методики χ^2 , которая, как известно, позволяет находить средние значения параметров и их ошибки, а также методики анализа отношений интенсивностей сателлитов [4].

Экспериментальные и технологические параметры и состав исследуемых структур.

Номер образца и формула	Состав x (технол.), ат. доля	Состав из РДВР x , ат. доля	Толщины — яма/барьер, нм	Отношение $I(+)/I(0)$ $I(-)/I(0)$
1. InGaAs	0,2	0,23	4,5/15,9	0,09
2. InGaAs	0,28	0,63	5,0/17,31	2
3. InGaAs	0,3	0,59	0,7 4,0/16, 94	1,57
4. InGaAs	0,35	0,673	0,7 4,4/17,88	2,2
5. AlGaAs	0,28	0,3	7,6/15	0,93 0,97

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные КДО для симметричного отражения 200 от образцов 1—4 (таблица) с различным содержанием индия в твердом растворе (ТР) представлены на рис. 1. Наблюдаемые на них особенности можно качественно просто объяснить. Нулевой максимум, образованный длиннопериодными осцилляциями, свидетельствует о формировании в приповерхностной области образцов периодической структуры монокристаллических слоев, отличающихся от подложки на величину среднего параметра решетки $\Delta a = -a_0 \text{ctg} \vartheta \cdot \Delta \vartheta$.

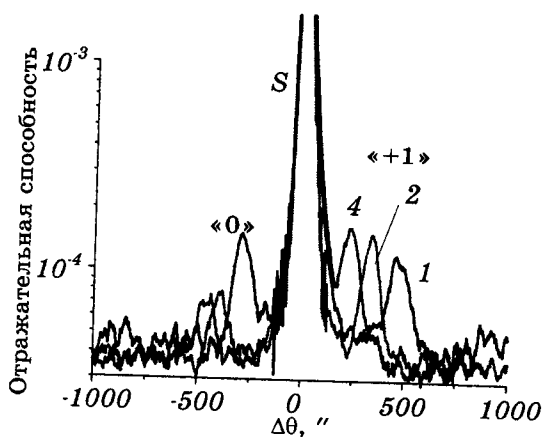


Рис. 1. Экспериментальные КДО для 200-рефлекса для структуры InGaAs с различным содержанием индия («0» и «+1» — соответственно сателлиты нулевого и первого порядков, цифры соответствуют номерам образцов, приведенным в таблице).

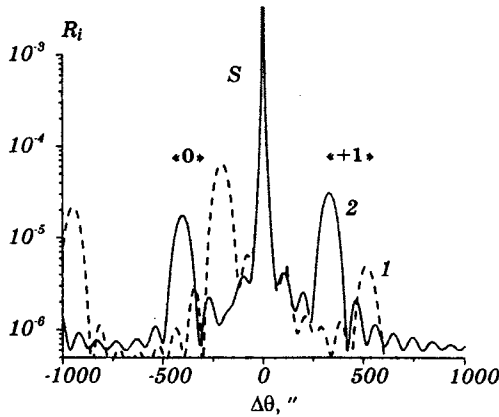


Рис. 2. Расчетные КДО для 200-рефлекса для структуры InGaAs: 1 — для состава, заданного технологически; 2 — определенного из соотношения (4).

Видно, что кроме пика подложки и основного максимума, вызванного средней решеткой структуры (нулевого сателлита «0»), на хвостах КДО наблюдается интерференционная структура, представляющая собой взаимодействие волн с одинаковыми периодами колебаний. Это выражается в проявлении еще одного сателлита (положительный первого порядка «+1»). Причем интенсивность его превышает пик основного (нулевого) сателлита. Это, честно говоря, является неожиданным результатом, поскольку все расчеты для толщин и составов ТР, заданных технологически или близких к ним, дают немного другие соотношения между интенсивностями сателлитов (рис. 2). Кроме того, учет структурного совершенства слоев также не может повлиять в такой степени на асимметрию распределения интенсивностей сателлитов. Отсутствие отрицательных сателлитов на

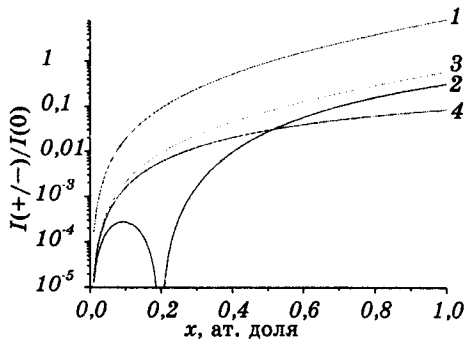


Рис. 3. Зависимости отношения интенсивностей сателлитов первого порядка к нулевому от содержания индия (случай $a_2 > a_1$ и $F_2 > F_1$): 1, 2 — рефлекс 200; 3, 4 — рефлекс 400 (1, 3 — $I(+)/I(0)$; 2, 4 — $I(-)/I(0)$).

экспериментальных спектрах объясняется тем, что их интенсивность на несколько порядков ниже, чем положительных, и при данном соотношении сигнал—шум они не проявляются.

Для выяснения причин такого поведения спутников высоких порядков на спектрах КДО для 200-отражений проведены численные расчеты согласно формуле (4). На рис. 3 приведены зависимости отношения интенсивностей спутников первых порядков к нулевому от состава твердого раствора в слоях InGaAs для рефлексов 200 и 400. Из анализа результатов следует, что отношение интенсивностей спутников первого порядка к интенсивности нулевого для рефлекса 200 очень чувствительно к составу ТР. При определенных значениях состава это отношение для положительных спутников может значительно превышать 1 (зависимость 1).

Однако асимметрия в отношении интенсивностей спутников проявляется только при условии учета напряжений как в первом, так и во втором подслоях, т. е. только при условии, что оба слоя являются напряженными, так как неучет этого обстоятельства приводит к одинаковым значениям интенсивностей положительных и отрицательных спутников. Для рефлекса 400 этот эффект выражен не так сильно (кривые 3, 4). Поэтому КЗР позволяют очень эффективно контролировать состав ТР субслоев СР. Приведенные на рис. 3 результаты соответствуют случаю, когда при изменении состава ТР изменение параметров решеток и структурных факторов слоев происходит в одном направлении ($a_2 > a_1$ и $F_2 > F_1$). В случае, когда изменение этих параметров происходит в противофазе ($a_2 > a_1$ и $F_2 < F_1$), зависимость отношения интенсивностей спутников для 200-отражений противоположная (рис. 4). Однако для СР $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ при определенном соотношении толщин слоев получается такая же ситуация с отношением спутников, хотя выполняется первое усло-

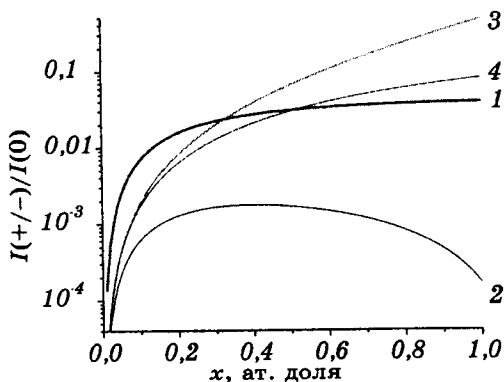


Рис. 4. Зависимости отношения интенсивностей спутников первого порядка к нулевому от содержания индия (случай $a_2 > a_1$ и $F_2 < F_1$): 1, 2 — рефлекс 200; 3, 4 — рефлекс 400 (2, 3 — $I(+)/I(0)$; 1, 4 — $I(-)/I(0)$).

вие (синфазность параметра решетки и структурного фактора). Для этих СР толщина КЯ (GaAs) меньше, чем барьера (AlGaAs), и поэтому соотношение знаков между параметрами несоответствия решеток изменяет соотношение между сателлитами. Это подчеркивает важность еще одного параметра — среднего уровня напряжений в слоях.

Таким образом, анализ экспериментальных спектров СР для КЗО позволяет проводить контроль такого важного параметра, как состав ТР. Кроме того, он позволяет определить и кристаллографическую структуру этого твердого раствора на атомном уровне, поскольку она завязана на двух параметрах: постоянная решетки и структурный фактор (положения и тип атомов).

Определенный из экспериментальных спектров для 200-рефлекса состав для всех образцов значительно превышает заданный технологически (таблица). Структура квантовых ям такова, что верхние и нижние ее слои оказываются размытыми и с меньшим содержанием индия, чем более глубокие по отношению к интерфейсу части квантовой ямы. Если учесть повышенную подвижность индия, то можно предположить о наличии некоторого размытия КЯ. Изменения состава происходит при внутренней диффузии некоторого количества индия из двух граничных слоев в объем КЯ. Это приводит к формированию областей с повышенным содержанием индия — квантовых точек. Таким образом, можно заключить, что формирование точек связано с уменьшением эффективного содержания индия в смачивающем слое. Так как перенапыление индия должно быть исключено при наших температурах роста порядка 500°C , то, следовательно, индий мог быть накоплен в больших областях только за счет перераспределения. Переход к формированию точек активно происходит при заданных значениях состава КЯ $x = 0,28$. Об этом отчетливо свидетельствует поведение кривых на рис. 5, где представлены резуль-

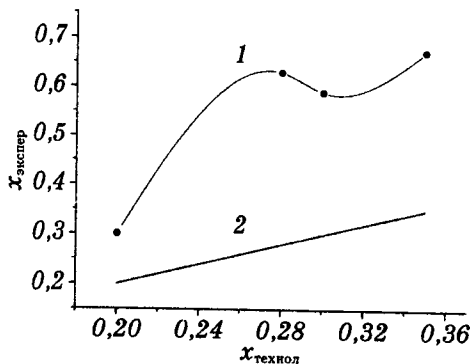


Рис. 5. Экспериментальные значения состава ТР в структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в зависимости от технологически заданного: 1 — экспериментальные данные; 2 — состав КЯ без точек.

таты зависимости измеренных значений состава ТР в структурах как функция технологически заданного x . Резкое отклонение этой зависимости от заданных значений свидетельствует о прохождении этих процессов.

Модуляция таких структур поддерживается решеткой смачивающих слоев, а высота островков может флуктуировать. Островки могут быть неупорядоченными в плоскости, что, однако, не скажется на профиле симметричного отражения [10]. В идеальной решетке модулированы и дифракционные пики от островка и от усредненной решетки слоев. Разброс высоты островков не гасит модуляцию, поскольку сверхпериод поддерживается решеткой смачивающих слоев. Небольшие отклонения сверхпериода подавляют модуляцию пика островка, но не решетки слоев, так как слои в этой модели составляют кристаллическую решетку, а для островков прослойка ближе к аморфной.

В качестве стартовых условий для подгонки теоретических КДО к экспериментальным значениям использовались параметры структур, полученные из анализа спектров для 400-отражения. В результате этой процедуры были получены спектры, которые очень хорошо описывают поведение экспериментальных КДО СР с квантовыми точками (рис. 6).

Другой важной причиной разрешения структуры сателлитов является их структурное совершенство. Как было показано ранее [4, 9], даже при хорошем инструментальном разрешении картина сателлитной структуры для структурных рефлексов сильно зависит от наличия дефектов в том или ином слое СР. Это справедливо также и для квазизапрещенных рефлексов [11]. Как показывают результаты расчетов, наличие дефектов в слое арсенида галлия не

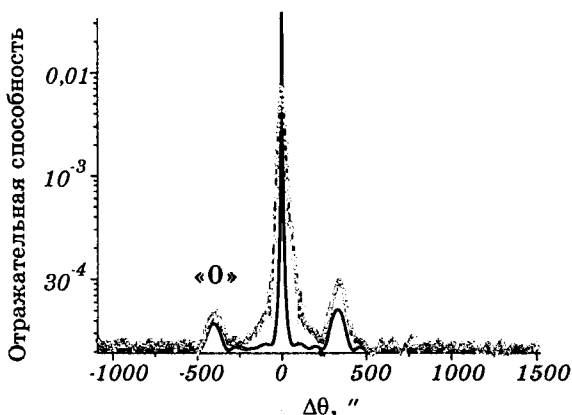


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) КДО для 200-рефлекса в структуре $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для состава 0,25.

оказывает практически никакого влияния на интенсивности спутников. Хотя даже совершенный слой GaAs в случае КЗО ведет себя как аморфная структура. Сверхрешетки AlGaAs/GaAs, таким образом, можно рассматривать как составленные только из AlGaAs-пленок (вставок), которые отделены недифрагирующим материалом (в данном случае GaAs). Этот слой, однако, как фазовый объект, имеющий толщину, вносит вклад в формирование осциллирующей структуры спектра СР [12].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение КЗР для исследования квантово-размерных СР показало, что эти отражения являются очень чувствительными к составу ТР КЯ. Причем в зависимости от соотношения величин параметров a_2/a_1 и F_2/F_1 изменяется поведение спутниковой структуры. Анализ отношения интенсивностей спутников высших порядков к интенсивности нулевого позволяет определить как состав ТР, так и наличие напряжений в субслоях (асимметрия интенсивностей спутников высших порядков). Удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретически рассчитанными КДО для 200-рефлекса свидетельствует о том, что теоретические предположения, используемые в работе, являются правомочными.

Проведенные исследования ясно свидетельствуют о том, что дифракционные характеристики отражений 002 являются очень чувствительными для обнаружения неоднородностей границ раздела многослойных структур.

Наконец, дифракция РЛ с высоким разрешением является подходящей для анализа скрытых квантовых точечных структур. При сравнении рентгеновских спектров InGaAs-слоев с точками и без них уменьшение эффективного содержания индия в смачивающих слоях найдено в образцах с точками.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы ИФП НАН Украины «Комплексные структурные и морфологические исследования гетероэпитаксиальных (в том числе наноразмерных) систем на основе полупроводников IV группы и соединений A^3B^5 и A^2B^6 ».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. Holy, U. Pietch, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films and Multilayers* (Berlin: Springer: 1998).
2. I. Tapfer and K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 14: 9802 (1989).
3. V. S. Speriosu and T. Vreelang, *J. Appl. Phys.*, **56**, No. 6: 1591 (1984).
4. В. П. Кладько, Л. И. Даценко, В. Ф. Мачулин и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 5: 635 (2003).

5. Л. И. Даценко, В. П. Кладько, В. Ф. Мачулин В. Б. Молодкин, *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии* (Киев: Академперіодика: 2002).
6. V. P. Klad'ko, L. I. Datsenko, and J. Bak-Misiuk, *J. Alloys Compd.*, **328**, No. 1/2: 218 (2000).
7. V. Klad'ko, L. Datsenko, and V. Machulin, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**: 150 (2004).
8. В. И. Пунегов, *ФТТ*, **37**, № 4: 1134 (1995).
9. В. И. Пунегов, *Кристаллография*, **35**, № 3: 576 (1990).
10. Ю. Н. Дроздов, С. А. Гусев, Е. Н. Садова и др., *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 2: 67 (2003).
11. V. Klad'ko, L. Datsenko, A. Korchovy et al., *Phys. Quantum & Optoelectr.*, **6**, No. 3: 293 (2003).
12. R. N. Kyutt, T. V. Shubina, S. V. Sorokin et al., *J. Appl. Phys.*, **36**, No. 3: 166 (2003).