

# ROZWINIĘCIE I ZASTOSOWANIE DARWINOWSKIEJ TEORII DYFRAKCJI PROMIENI RENTGENOWSKICH DO OKREŚLANIA STRUKTURY I SKŁADU CHEMICZNEGO KRYSZTAŁÓW WIELOWARSTWOWYCH

Marek Wójcik<sup>1)</sup>, Jarosław Gaca<sup>1)</sup>, Andrzej Tuross<sup>1)</sup>, Włodzimierz Strupiński<sup>1)</sup>

Opracowano rentgenowską metodę badania składu chemicznego wielowarstwowych czteroskładnikowych kryształów związków półprzewodnikowych z zastosowaniem szybkich algorytmów obliczania rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego. Metodę zastosowano do wyznaczenia profilu składu chemicznego w kierunku wzrostu supersieci InGaAsP/InP wytworzonych metodą *MOCVD* na podłożu InP o orientacji 001. Rezultatem badań czteroskładnikowych warstw epitaksjalnych, supersieci i heterostruktur jest odkrycie zależności pomiędzy składem chemicznym warstwy  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ , wielkością parametru sieci krystalicznej, a także własnościami optycznymi, od warunków prowadzenia procesu wzrostu metodą epitaksji z fazy gazowej.

## 1. WSTĘP

Związki półprzewodnikowe składające się z czterech składników: atomów In, Ga (grupa III układu okresowego) i As, P (grupa V) znajdują ostatnio bardzo szerokie zastosowanie w nowoczesnej optoelektronice. Światłowodowa łączność optyczna, odtwarzacze CD, czytniki kodu kreskowego, aparatura medyczna to tylko niektóre przykłady świadczące o tym, że lasery wykonane na bazie InGaAsP są bardzo atrakcyjne ze względu na ich małe rozmiary, niski koszt oraz prostotę obsługi.

Dotychczas najbardziej popularne lasery z poziomą wnęką rezonansową (tzw. krawędziowe) są wypierane przez lasery z pionową wnęką rezonansową (*VCSEL* - *vertical-cavity surface-emitting laser*), które charakteryzują się emi-

---

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133, e-mail: wojcik-m@sp.itme.edu.pl

sją wiązki promieniowania w kierunku prostopadłym do powierzchni heterostruktury półprzewodnikowej o kołowej aperturze z małym kątem rozbieżności wiązki (od  $10^0$  do  $20^0$ ), bez efektu astygmatyzmu, co ułatwia dostrojenie promieniowania i zastosowanie w światłowodach. Bardzo mały obszar aktywny w tych laserach powoduje, że przy utrzymaniu wysokiej wydajności, prąd graniczny jest kilka rzędów wielkości mniejszy niż w laserach krawędziowych.

Szczególnie przemysł telekomunikacyjny jest bardzo zainteresowany laserami *VCSEL* emitującymi promieniowanie o długości fali 1,3 i 1,55  $\mu\text{m}$  charakteryzującymi się zerową dyspersją i minimalną absorpcją w światłowodzie.

Obszar aktywny lasera składa się z warstw czteroskładnikowych InGaAsP wykonywanych techniką epitaksji. Podstawową trudność stanowi uzyskanie warstwy o dużej jednorodności powierzchni i grubości oraz ostrych przejść międzyfazowych (warstwa InGaAsP - warstwa sąsiednia). Koniecznym do spełnienia, warunkiem jest takie dobranie składu chemicznego czyli proporcji poszczególnych składników, aby warstwa InGaAsP była dopasowana do sieci krystalicznej podłoża InP, wykazując jednocześnie emisję w żądanym zakresie długości fali. Dla osiągnięcia tego celu niezbędna jest kontrola profilu składu chemicznego czteroskładnikowych wielowarstwowych kryształów półprzewodnikowych.

Celem tej pracy jest rozwinięcie zastosowań wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej do określania profilu składu chemicznego czteroskładnikowych kryształów wielowarstwowych metodą symulacji profilu dyfrakcyjnego z wykorzystaniem darwinowskiej teorii dyfrakcji promieni X.

## **2. DARWINOWSKA TEORIA DYFRAKCJI DLA KRYSZTAŁÓW WIELOWARSTWOWYCH**

Procedura określania parametrów strukturalnych supersieci polega na porównywaniu rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego otrzymanego eksperymentalnie z profilami obliczonymi teoretycznie dla różnych zakładanych modeli badanego kryształu, aż do uzyskania najlepszego dopasowania. W niniejszej pracy do obliczeń zastosowano teorię dyfrakcji promieni X w ujęciu darwinowskim. Założono, że kryształ składa się ze zbioru dyskretnych płaszczyzn atomowych. Każda płaszczyzna ma dobrze określony skład chemiczny, na podstawie którego można obliczyć współczynniki odbicia i transmisji. Odległości międzypłaszczyznowe w kierunku wektora dyfrakcji wyznaczone są jednoznacznie przez skład chemiczny kolejnych płaszczyzn atomowych za pomocą prawa



Vegarda. Algorytmy użyte przy opracowywaniu programu symulującego rentgenowski profil dyfrakcyjny oparte są na zastosowaniu metody rekurencyjnej. Danymi wejściowymi są: całkowita liczba płaszczyzn atomowych i skład chemiczny każdej z nich.

## 2.1. Podstawy darwinowskiej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich

Przyjmijmy, że kryształ składa się z ograniczonego jedną powierzchnią swobodną zbioru równoległych płaszczyzn atomowych o idealnym lateralnym uporządkowaniu. Każda płaszczyzna jest traktowana jako regularna sieć centrów rozpraszających. Darwin pokazał [1], że sumowanie sferycznych fal elektromagnetycznych generowanych przez wszystkie centra rozpraszające, pod wpływem fali padającej daje w wyniku, w punkcie odległym od kryształu, falę odbitą o amplitudzie opisanej wyrażeniem:

$$R = -\frac{ir_e \lambda MF(2\theta)}{\sin(\theta)} \equiv -iq \quad (1)$$

gdzie:  $r_e = e^2/mc^2$  - klasyczny promień elektronu,  $\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego,  $F(2\theta)$  - czynnik struktury,  $\theta$  - kąt padania.

Powyższe wyrażenie jest słuszne w przypadku, gdy rozpatrywane płaszczyzny atomowe mają nieskończoną lateralną rozciągłość, co w praktyce, prowadzi się do konieczności rozpatrywania kryształów o lateralnej rozciągłości przekraczającej rozmiar pierwszej strefy Fresnela. Jej rozmiar  $L$  dany jest następującym wzorem:

$$L = \frac{2}{\sin(\theta)} \sqrt{\frac{\lambda r}{2}} \quad (2)$$

gdzie  $r$  oznacza odległość pomiędzy kryształem i detektorem. Zakłada się ponadto, że fala elektromagnetyczna emitowana przez ustalone centrum rozpraszania nie zaburza pozostałych centrów tej samej płaszczyzny, a fala płaska, będąca wynikiem dodawania przyczynków od poszczególnych centrów rozpraszających opisuje pole falowe, nie tylko w pobliżu detektora, ale również wewnątrz kryształu.

Stosowanie tej samej techniki, która prowadzi do otrzymania równania (1) daje amplitudę fali płaskiej rozproszonej w kierunku fali padającej:

$$R_0 = -\frac{ir_e \lambda MF(\theta)}{\sin(\theta)} \equiv -iq_0 \quad (3)$$

Z płaszczyzną odbijającą związane są trzy fale: padająca, odbita i transmitowana, ta ostatnia jest sumą fali rozproszonej i fali padającej. Dla zbioru kolejnych płaszczyzn odbijających fala transmitowana przez  $n$ -tą płaszczyznę staje się falą padającą na płaszczyznę o numerze  $(n+1)$ . Ta sytuacja stwarza możliwość opisu dwufalowego przy użyciu jedynie fali padającej i odbitej od kolejnych płaszczyzn atomowych.

Niech  $T_r$  i  $S_r$  oznaczają amplitudy fali padającej i odbitej od płaszczyzny o numerze  $r$ . Darwin pokazał [1], że te amplitudy dla pary kolejnych płaszczyzn związane są poniższym układem równań:

$$S_r = -iq_r T_r + (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} S_{r+1} \quad (4a)$$

$$T_{r+1} = (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} T_r - iq_r e^{i2\varphi_r} S_{r+1} \quad (4b)$$

gdzie  $d$  jest odległością pomiędzy rozpatrywanymi płaszczyznami, a wykładnik  $\varphi_r$  przyjmuje wartość  $2\pi d \sin(\theta)/\lambda$  i ma interpretację przesunięcia fazowego.

Dla wygody wyrażenia (4a) i (4b) zapisywane są w postaci:

$$S_r = \alpha_r T_r + \beta_r S_{r+1} \quad (5a)$$

$$T_{r+1} = \gamma_r T_r + \delta_r S_{r+1} \quad (5b)$$

Zgodnie z przyjętymi założeniami wszystkie płaszczyzny w kryształach są identyczne i zmiana amplitudy jest niezależna od indeksu płaszczyzny. Oznacza to, że:  $T_{r+1} = xT_r$  po przekształceniach równań (5a) i (5b) otrzymujemy:

$$\frac{S_0}{T_0} \equiv R_0 = \frac{\alpha}{1 - \beta x} \quad (6)$$

W tym równaniu wielkości  $\alpha$  oraz  $\beta$  występują bez indeksów, ze względu na identyczność płaszczyzn. Wielkości  $S_0$  i  $T_0$  odnoszą się do stanowiącej powierzchnię swobodną płaszczyzny kryształu, dlatego ich stosunek jest równy całkowitej zdolności odbijającej kryształu. Stała zespolona  $x$  jest pierwiastkiem równania kwadratowego.



$$\beta x^2 + (\alpha\delta - \beta\gamma - 1)x + \gamma + 0 \quad (7)$$

Równania (6) i (7) mogą być rozwiązywane numerycznie i w efekcie można obliczyć zdolność odbijającą kryształu. Należy przy tym zawsze wybierać ten pierwiastek równania (7), który zmniejsza natężenie fali wraz ze wzrostem głębokości wnikania.

## 2.2. Rozpraszanie promieni rentgenowskich w heterostrukturze

Założmy, że na kryształ podłożowym osadzona jest płaszczyzna atomowa różniąca się składem chemicznym [2]. Ponieważ powierzchnię swobodną kryształu podłożowego tworzy płaszczyzna o indeksie  $r = 0$ , to dodatkową płaszczyznę indeksuje  $r = -1$ . Wykorzystując równania (3) lub (4) oraz (6) i przyjęte oznaczenia otrzymujemy:

$$S_{-1} = \alpha_{-1} T_{-1} + \beta_{-1} R_0 T_0 \quad (8a)$$

$$T_0 = \gamma_{-1} T_{-1} + \delta_{-1} R_0 T_0 \quad (8b)$$

Równania (8a,b) po uproszczeniu przyjmują postać:

$$\frac{S_{-1}}{T_{-1}} \equiv R_{-1} = \alpha_{-1} + \frac{\beta_{-1} \gamma_{-1} R_0}{1 - \delta_{-1} R_0} \quad (9)$$

gdzie  $R_{-1}$  jest zdolnością odbijającą układu składającego się z doskonałego podłoża o nieskończonej grubości i warstwy złożonej z pojedynczej płaszczyzny atomowej, wielkości  $q_{-1}$  i  $q_{0,-1}$  zależą tylko od składu chemicznego warstwy, a  $\phi_{-1}$  zawiera w sobie informację o odległości pomiędzy podłożem i warstwą.

Powtarzając to postępowanie dla kolejnych płaszczyzn atomowych warstwy można stwierdzić, że równanie (9) daje się uogólnić do postaci:

$$R_r = \alpha_r + \frac{\beta_r^2 R_{r-1}}{1 - \delta_r R_{r-1}} \quad (10)$$

gdzie płaszczyzna z indeksem  $r+1$  znajduje się poniżej płaszczyzny o indeksie  $r$ .

W powyższy sposób otrzymuje się algorytm do obliczania zdolności odbijającej dowolnej heterostruktury, którą można opisać jako zbiór dyskretnych płaszczyzn atomowych. Procedura jest następująca:

1. Oblicz stosując teorię Darwina zdolność odbijającą podłoża  $R_0$ .
2. Oblicz  $R_{-1}$  z równania (10), używając jako danych wejściowych wielkości  $q_{-1}$ ,  $q_{0-1}$ , i  $\phi_{-1}$  odnoszących się do składu chemicznego i położenia płaszczyzny atomowej warstwy położonej bezpośrednio nad podłożem.
3. Powtarzaj tę procedurę dla  $R_{-2}, R_{-3}, \dots, R_{-N}$ , gdzie N jest liczbą płaszczyzn atomowych w warstwie.

Należy podkreślić, że powyższy algorytm może być stosowany do obliczania zdolności odbijającej warstwy bez podłoża przy przyjęciu  $R_0 = 0$ . Nie ma również żadnych ograniczeń na wielkość gradientu składu chemicznego w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu.

### 2.3. Program komputerowy

Na podstawie opisanego algorytmu opracowano program komputerowy do modelowania rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla supersieci związków półprzewodnikowych  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  i  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ . Program ten złożony jest z wielu procedur służących do analizy wyników pomiarów uzyskanych za pomocą trójkrystalicznego wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego. Procedury te umożliwiają modelowanie fal o dowolnych kształtach i amplitudach, opisujących zmianę koncentracji składników chemicznych oraz obliczanie fal modulacji odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika struktury.

#### 2.3.1. Procedura tworząca niezależne fale koncentracji składników chemicznych

Konieczność kreowania dwu niezależnych fal koncentracji składników chemicznych wynika ze specyfiki struktury czteroskładnikowych związków półprzewodnikowych. Tworzenie fal odbywa się przez zadanie ich amplitud dla dwu pakietów płaszczyzn atomowych, przy czym jeden pakiet tworzą płaszczyzny obsadzone przez atomy grup II lub III, a drugi atomy grup VI lub V.

Amplituda fali koncentracji atomów należących do grupy II lub III jest liczbą  $x_r$  z przedziału  $\langle 0,1 \rangle$ , oznaczającą, że na płaszczyźnie o indeksie r występuje  $100x_r\%$  atomów ustalonego pierwiastka z grupy II lub III uzupełnianego odpowiednio ilością  $100(1-x_r)\%$  atomów należących do tej samej grupy, co ustalony pierwiastek. Analogicznie amplituda fali koncentracji atomów należących do grupy VI lub V jest liczbą  $y_{r+1}$  z przedziału  $\langle 0,1 \rangle$ , oznaczającą, że na płaszczyźnie o indeksie r+1 występuje  $100y_{r+1}\%$  atomów ustalonego pierwiastka należącego do jednej z tych grup i  $100(1-y_{r+1})\%$  odpowiednio uzupełniających atomów.

### 2.3.2. Procedura obliczania fali płaszczyznowego czynnika struktury i odległości międzypłaszczyznowych

Dla płaszczyzn obsadzonych atomami typu A lub B z grup II lub III oraz dla płaszczyzn utworzonych przez atomy typu C lub D z grup VI lub V falę płaszczyznowego czynnika struktury oblicza się za pomocą wyrażeń:

$$f_r = x_r f_A + (1-x_r) f_B, \quad (11a)$$

$$f_{r+1} = y_{r+1} f_C + (1-y_{r+1}) f_D \quad (11b)$$

gdzie  $f_x = f(\theta)$  jest zespoloną amplitudą rozpraszania jednego z wyżej wymienionych typów atomów.

Do obliczenia profilu fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych stosuje się prawo Vegarda. Jeżeli rozpatrujemy odległości międzypłaszczyznowe w związku czteroskładnikowym:

$$A_{x_r} C_{(1-x_r)} B_{y_{r+1}} D_{(1-y_{r+1})}$$

to wyrażenie, które je opisuje przyjmuje postać:

$$d_{r,r+1} = (1-x_r)(1-y_{r+1})d_{CD} + x_r(1-y_{r+1})d_{AD} + (1-x_r)y_{r+1}d_{BC} + x_r y_{r+1} d_{AB} \quad (12)$$

gdzie  $d_{XY}$  jest odległością międzypłaszczyznową w związku typu XY, przy czym X oznacza pierwiastek z grupy II lub III, a Y pierwiastek odpowiednio z grupy VI lub V. Wyrażenia (11) i (12) zastosowano w procedurze obliczającej falę płaszczyznowego czynnika struktury i odległości międzypłaszczyznowych.

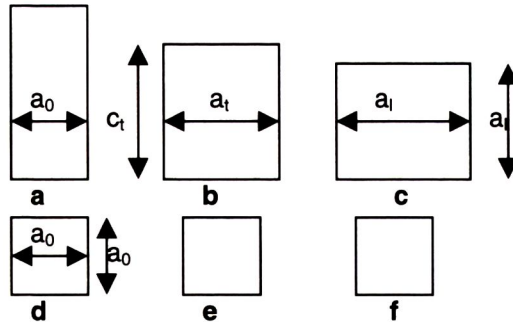
### 2.3.3. Procedura uwzględniania naprężeń koherencji

Dla układów niedopasowanych sieciowo obserwuje się tetragonalizację komórki elementarnej związaną z pojawianiem się naprężeń koherencji. Związek pomiędzy parametrami sieciowymi komórki niezdeformowanej i takiej, która uległa deformacji tetragonalnej jest następujący:

$$a_l = c_l + \frac{2\nu}{1+\nu} (a_l - c_l) \quad (13)$$

gdzie  $\nu$  oznacza współczynnik Poissona, a znaczenie pozostałych parametrów wyjaśnia poniższy rysunek.





**Rys.1.** Komórki elementarne warstwy: a - pełna tetragonalizacja, b - częściowa tetragonalizacja, c - pełna relaksacja, d,e,f - komórki elementarne podłoża.

**Fig.1.** Unit cell for epitaxial layer: a - tetragonalized, b - partially tetragonalized, c- relaxed, d,e,f - substrate unit cell.

Przekształcając wyrażenie (13) można otrzymać wyrażenie opisujące odległości międzypłaszczyznowe w warstwie naprężonej. Ma ono poniższą postać :

$$d_c = \left\{ (1 - \eta) \frac{1 - \nu}{1 + \nu} + \eta \right\} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} d_n - \eta d_s \frac{2\nu}{1 - \nu} \quad (14)$$

gdzie  $d_c$  oznacza odległość międzypłaszczyznową w warstwie naprężonej,  $d_n$  odległość międzypłaszczyznową w warstwie zrelaksowanej,  $d_s$  odległość międzypłaszczyznową w podłożu, zaś  $\eta$  jest stopniem koherencji. Współczynnik ten przyjmuje wartości od 0 dla całkowitej relaksacji naprężeń do 1 dla pełnej koherencji sieciowej. Współczynnik  $\nu$  dla warstwy czterokładnikowej oblicza się z wykorzystaniem (12), zastępując odległości międzypłaszczyznowe czystych związków XY współczynnikami Poissona tych związków.

Procedura obliczania amplitudy rozpraszania dla heterostruktur półprzewodnikowych została opracowana w oparciu o algorytm przedstawiony w podrozdziale 2.2. Obliczane fale odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika struktury wchodzi do obliczeń z zastosowaniem opisanego algorytmu poprzez parametry  $q$ ,  $q_0$  i  $\varphi$ . Następnie obliczane jest natężenie promieniowania rozproszonego w funkcji kąta padania  $\theta$ , a dołączony moduł graficzny pozwala bezpośrednio prezentować obliczony profil dyfrakcyjny i porównywać go z profilem eksperymentalnym.

### 3. UKŁAD EKSPERYMENTALNY I WARUNKI POMIAROWE

#### 3.1. Aparatura i geometria ogniska

Eksperyment został przeprowadzony za pomocą wykonanego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych wysokorozdzielczego, trójkryształowego dyfraktometru rentgenowskiego z generatorem wysokiego napięcia typu PW1830/25 oraz z kablem i lampą miedziową typu PW2233/20, produkcji firmy Philips. Wykorzystano ognisko liniowe o rozmiarach 0,1 mm na 12 mm. Geometria ogniska zapewniała między innymi jednoczesne oświetlenie odpowiednio dużej powierzchni próbki, aby falę padającą można było opisać falą płaską.

#### 3.2. Monochromatyzacja wiązki pierwotnej

Wiązkę pierwotną formuje się za pomocą monochromatora płaskiego Ge(400) w celu usunięcia z niej składowej spektralnej  $\text{CuK}\alpha_2$  [3]. Zastosowanie monochromatora krystalicznego może powodować poszerzenie krzywej odbicia od kryształu badanego. Zjawisko to spowodowane jest skończonym rozkładem kątowym natężenia promieniowania  $I(\theta)$  oraz dyspersją wywołaną skończoną szerokością spektralną  $\Delta\lambda$ .

Mierzona krzywa odbicia jest splotem rozkładu kąтового promieniowania odbitego od monochromatora  $I_1(\alpha)$  i funkcji rozkładu kąтового promieniowania odbitego przez badany kryształ  $I_2(\alpha)$ :

$$I(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(x) I_2(\theta - x) dx$$

W przypadku, gdy obie funkcje rozkładu  $I_1(\alpha)$  i  $I_2(\alpha)$  można przybliżyć krzywymi Gaussa o szerokościach połówkowych, których wartości wynoszą odpowiednio  $\omega_1$  i  $\omega_2$ , to krzywa mierzona  $I(\theta)$  ma szerokość połówkową  $\omega$  równą:

$$\omega = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}$$

Dyspersję  $\Delta\gamma$  wywołaną skończoną szerokością spektralną  $\Delta\lambda$  można wyrazić równaniem:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} |tg\theta_1 - tg\theta_2|$$

w którym  $\theta_1$  jest kątem braggowskim zastosowanego odbicia od monochromatora, a  $\theta_2$  kątem braggowskim odbicia od badanego kryształu. Z powyższego wyrażenia wynika, że w celu zminimalizowania dyspersji  $\Delta\gamma$  wywołanej skończoną szerokością spektralną długości fali promieniowania rentgenowskiego należy tak dobrać kryształ monochromatyzujący, aby wyrażenie  $(tg\theta_1 - tg\theta_2)$  osiągało możliwie najmniejszą wartość bezwzględną. Wystarczy zatem tak dobrać układ płaszczyzn odbijających monochromatora, aby ich odległości międzypłaszczyznowe były możliwie najbardziej zbliżone do odległości międzypłaszczyznowych płaszczyzn odbijających badanego kryształu.

### 3.3. Układy szczelin

W celu ograniczenia rozbieżności wiązki w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny dyfrakcji zastosowano dwie szczeliny Sollera - jedną umieszczoną bezpośrednio pomiędzy ogniskiem i monochromatorem, drugą przed licznikiem. Regulowaną szczelinę ograniczającą rozbieżność wiązki w płaszczyźnie dyfrakcji, umieszczono w odległości 130 mm za monochromatorem. Szerokość szczeliny 0,05 mm pozwala na usunięcie składowej spektralnej  $CuK\alpha_2$  z wiązki pierwotnej. Odległość ognisko-monochromator wynosi 130 mm. W celu bezpośredniego ograniczenia apertury kątowej wiązki ugiętej, mającej bezpośredni wpływ na zdolność rozdzielczą, przed licznikiem umieszczono wąską szczelinę o szerokości 0,05 mm.

### 3.4. Goniometr i goniostat

Goniometr został zaprojektowany i wykonany na bazie goniometru GUR-8. Jest wyposażony w dwa niezależne napędy dla obwodów  $\omega$  i  $2\theta$  sterowane numerycznie przy wykorzystaniu silników krokowych. Najmniejszy krok skanowania dla obwodu  $\omega$  wynosi 0,7 sekundy kątowej i jest dwa razy mniejszy od najmniejszego kroku skanowania dla obwodu  $2\theta$ . Zbieranie i przetwarzanie danych przeprowadza się za pomocą komputera. Badanie sieci odwrotnej może być realizowane wszystkimi możliwymi sposobami skanowania.



Goniostat został zaprojektowany i wykonany w ITME. Umożliwia on obrót azymutalny próbki o  $360^{\circ}$  oraz jej pochylanie w zakresie kątów  $-90^{\circ}$ ,  $+90^{\circ}$ . Zapewnia również możliwość przesuwania kryształu w kierunku prostopadłym do osi goniometru. Próbki mocowane są beznapięzeniowo za pomocą trzech niewielkich magnesów.

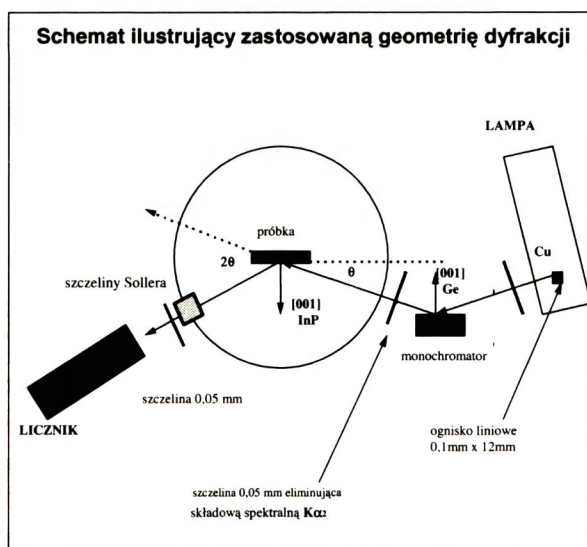
### 3.5. Pomiary

Pomiary dyfraktometryczne wykonano w refleksie 400 w taki sposób, żeby wektor dyfrakcji był równoległy do wektora falowego fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych.

Sposób orientowania kryształów został szczegółowo opisany w [4] i polegał na wykorzystaniu możliwości obrotów i przesunięć próbki dokonywanych w ten sposób, żeby wprowadzić płaszczyznę  $X^* = 0$  sieci odwrotnej kryształu w płaszczyznę dyfrakcji. Kolejnym warunkiem jest uzyskanie równoległości wektora dyfrakcji  $H_{004}$  do osi  $Z^*$  sieci odwrotnej kryształu.

Stwierdzono brak przesunięć współrzędnych środków ciężkości refleksów satelitarnych w kierunku prostopadłym do  $H_{004}$ , czyli potwierdzono równoległość wektora falowego fali modulacji składu chemicznego i kierunku [001] kryształu podłożowego.

To pozwoliło ograniczyć się do rejestracji profilu dyfrakcyjnego otrzymanego metodą sprzężonego skanowania  $\Theta/2\Theta$ , które w powyższym przypadku zawiera pełną informację o strukturze badanego kryształu.



#### 4. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA KRYSZTAŁÓW InGaAsP DOPASOWANYCH SIECIOWO DO PODŁOŻA InP

Badane kryształy otrzymane zostały w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych metodą (*MOCVD*) *epitaksji ze związków metaloorganicznych*. Wysoki poziom technologiczny urządzeń i komercyjny dostęp do bardzo czystych materiałów źródłowych sprawiły, że metoda *MOCVD* stała się obecnie powszechnie stosowana przy wytwarzaniu złożonych heterostruktur niskowymiarowych [5-7].

Wymagania stawiane obecnie technologii epitaksjalnej dotyczą głównie wytwarzania heterostruktur wielowarstwowych o parametrach zbliżonych do zakładanych teoretycznie. Jednym z trudniejszych problemów jest uzyskanie pożądanego, jednorodnego składu chemicznego w danej objętości heterostruktury, zarówno w kierunku wzrostu, jak i w kierunku do niego prostopadłym.

Wzrost omawianych struktur supersieci InGaAs/InP odbywa się w urządzeniu firmy Aixtron typu AIX 200 R&D. Reaktor jest poziomą, kwarcową rurą o przekroju prostokątnym. Temperatura płytek podłożowych umieszczonych na grafitowym grzejniku pokrytym SiC, regulowana jest za pomocą lamp halogenowych sterowanych tyrystorami. Temperatura monitorowana jest przez dwie niezależne termopary umieszczone pod środkiem i brzegiem płytki podłożowej. Proces wzrostu jest sterowany automatycznie. W celu ujednorodnienia składu chemicznego (likwidacji lateralnych gradientów koncentracji) w czasie przebiegu procesu płytka jest obracana w płaszczyźnie poziomej. Źródłem atomów pierwiastków grupy III (In, Ga) jest trójmetyloind lub trójmetylogal, natomiast źródłem atomów pierwiastków grupy V (As,P) jest arsenowodór i fosforowodór. Wzrost warstw o bardzo dobrych parametrach jest m.in. wynikiem odpowiedniej konstrukcji reaktora umożliwiającej laminarny przepływ gazów z dużą prędkością liniową. Proces przebiega w warunkach obniżonego ciśnienia, niezbędnego do uzyskania ostrych powierzchni granicznych (interfejsów). Gazem nośnym jest wodór oczyszczony w oczyszczalniku palladowym. Struktura supersieci składa się z wielu warstw (InGaAsP/InP) o grubości interfejsów rzędu pojedynczych monowarstw. W celu wytwarzania tej struktury niezbędne jest stworzenie warunków dla mechanizmu dwuwymiarowego zarodkowania, który umożliwia kolejne osadzanie poszczególnych warstw atomowych.

Parametry procesu (ciśnienia cząstkowe, temperatura płytki, ciśnienie w reaktorze, prędkość przepływu gazu nośnego) należy tak dobrać, aby odpowiednio długi czas wzrostu umożliwił zaadsorbowanym atomom osiągnięcie atomowych stopni na powierzchni płytki zanim zostaną one włączone do two-



rzących się wysp trójwymiarowych. Dążenie do zmniejszenia fluktuacji składu związku (InGaAsP) wymaga eliminacji efektu bezwładności układu oraz zjawiska dyfuzji. Warunkiem koniecznym do realizacji tego celu jest uzyskanie jednorodności składu w objętości poszczególnych warstw epitaksjalnych.

#### 4.1. Optymalizacja parametrów wzrostu

Osiągnięcie zakładanego niedopasowania sieciowego układu  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}/\text{InP}$  wymaga optymalizacji parametrów wzrostu. Sytuację komplikuje fakt, że stała sieciowa w omawianym przypadku zależy od dwu parametrów ułamka molowego indu -x oraz ułamka molowego arsenu -y. Jeżeli rozpatrzymy odległości międzypłaszczyznowe  $d(x,y)$  płaszczyzn typu 004 w kryształach  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ , to wyrażenie:

$$d(x,y) = xyd_{\text{InAs}} + x(1-y)d_{\text{InP}} + y(1-x)d_{\text{GaAs}} + (1-x)(1-y)d_{\text{GaP}} \quad (15)$$

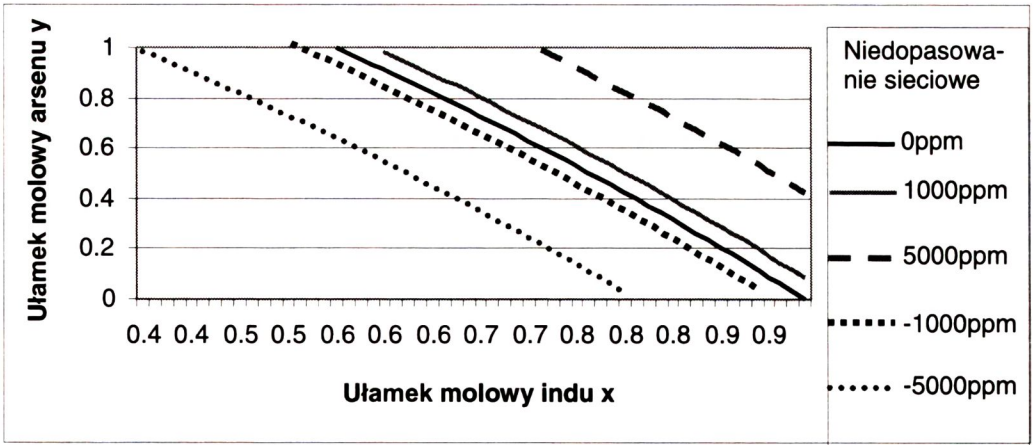
pokazuje, że każde dopuszczalne niedopasowanie sieciowe (pomiędzy zakładaną warstwą epitaksjalną i podłożem InP o wielkości  $\epsilon = (d_i - d_s)/d_s$ , gdzie  $d_i$ ,  $d_s$  oznaczają odległości międzypłaszczyznowe w warstwie i w podłożu) może być zrealizowane przez nieskończony zbiór par (x,y). Wynika to z faktu, że w czteroskładnikowej supersieci, zmiana odległości międzypłaszczyznowej spowodowana przez zmianę koncentracji atomów grupy trzeciej może być kompensowana zmianą koncentracji atomów grupy piątej.

Dla warstw z niedopasowaniem  $\epsilon$  zależność funkcyjna pomiędzy zawartością molową indu i arsenu przybiera postać:

$$y = \frac{(1 + \epsilon) d_{\text{InP}} - d_{\text{GaP}} - c_1 x}{c_2 + c_3 x} \quad (16)$$

gdzie  $c_1 = d_{\text{InP}} - d_{\text{GaP}} = 0,104395\text{A}$ ,  $c_2 = d_{\text{GaAs}} - d_{\text{GaP}} = 0,05052\text{A}$ ,  $c_3 = d_{\text{InAs}} + d_{\text{GaP}} - d_{\text{InP}} - d_{\text{GaAs}} = -0,01599\text{A}$ , a  $d_{\text{InP}} = 1,46718\text{A}$ ,  $d_{\text{InAs}} = 1,51371\text{A}$ ,  $d_{\text{GaAs}} = 1,41331\text{A}$ ,  $d_{\text{GaP}} = 1,36279\text{A}$  oznaczają odległości międzypłaszczyznowe odpowiednio w fosforku indu, arsenku indu, arsenku galu i fosforku galu. Tę zależność ilustruje Rys.2.





**Rys.2.** Zależności pomiędzy ułamkiem molowym indy i ułamkiem molowym arsenu w czteroskładnikowym związku  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$  odpowiadające założonym niedopasowaniom sieciowym.

**Fig. 2.** The dependence between indium and arsenic concentrations in quaternary  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$  compound for different lattice misfits.

#### 4.2. Wykonanie kryształów supersieci

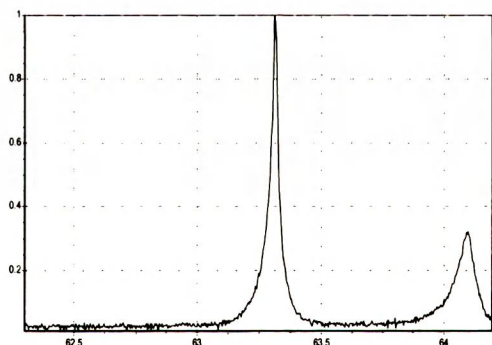
W pierwszym etapie realizacji zadania ograniczono pole zainteresowania do supersieci dopasowanych sieciowo do podłoża. W ten sposób osiągnięto sytuację w której odległości między płaszczyznami prostopadłymi do kierunku wzrostu [001] zależą jedynie od składu chemicznego, a na ich wielkość nie wpływają naprężenia koherencji. Ze względu na specyfikę procesu technologicznego skład chemiczny heterostruktury może ulegać największym odchyleniom od wartości projektowanej w obszarze interfejsu. Tak więc, dla realizacji drugiego etapu, polegającego na opracowaniu metody określania ułamka molowego galu oraz arsenu w obszarze międzypowierzchni  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}/\text{InP}$  i  $\text{InP}/\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ , zaprojektowano i wykonano kryształy supersieci różniące się znakiem naprężeń, określającym naprężenia rozciągające i naprężenia ściskające oraz wielkością naprężeń koherencji.

#### 4.3. Ustalenie zależności pomiędzy niedopasowaniem a składem chemicznym

Powyższe rozważania ilustrują stopień trudności na jakie napotyka się podczas realizacji wzrostu epitaksjalnego czteroskładnikowej warstwy o założo-

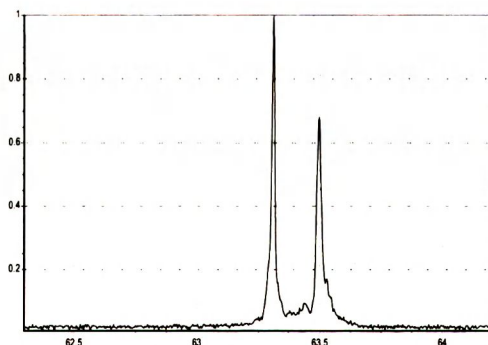
nym niedopasowaniu sieciowym. Dotyczy to również procesu wytwarzania heterostruktur o podobnym składzie chemicznym.

W związku z tym wykonano i zmierzono niedopasowanie sieciowe serii warstw  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$  na podłożu InP w celu ustalenia właściwych parametrów technologicznych zapewniających osiągnięcie zakładanego składu chemicznego, a także niedopasowania sieciowego. Metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej zbadało się 36 warstw o założonych parametrach technologicznych i ustalono ich niedopasowanie sieciowe. Rys. 3 zawiera wybrane profile dyfrakcyjne badanych warstw epitaksjalnych InGaAsP/InP przedstawiające proces osiągania dopasowania sieciowego. Liczba koniecznych prób świadczy o złożoności problemu, jednak ich przeprowadzenie pozwoliło ustalić krzywą cechowania, na podstawie której można ustalać parametry procesu konieczne do osiągnięcia zakładanego niedopasowania sieciowego. W ten sposób osiągnięto stan, w którym dla każdej wytworzonej warstwy czteroskładnikowej znane jest zarówno niedopasowanie sieciowe, jak i zakładany technologicznie skład chemiczny. Trzeba podkreślić, że skład chemiczny zakładany technologicznie może być traktowany jedynie jako informacja wstępna. Dokładny profil składu chemicznego warstwy epitaksjalnej można wyznaczyć metodami rentgenowskimi na podstawie badań supersieci wytworzonych w identycznych warunkach technologicznych co warstwy, posługując się metodą symulacji profilu dyfrakcyjnego oraz przyjmując skład chemiczny zakładany technologicznie jako daną wejściową. Wynika to z faktu, że rentgenowski profil dyfrakcyjny supersieci charakteryzuje się występowaniem wielu pików dyfrakcyjnych - refleksu głównego oraz refleksów satelitarnych podczas gdy profil dyfrakcyjny układu warstwa epitaksjalna-podłoże składa się jedynie z dwóch refleksów. Stopień złożoności profilu dyfrakcyjnego w przypadku stosowania metod symulacyjnych wpływa korzystnie na jednoznaczność otrzymywanych rezultatów.



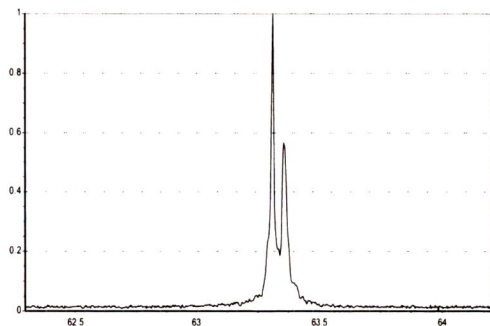
**Rys. 3a.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowym -10800 ppm.

**Fig. 3a.** The diffraction profile for InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: -10800 ppm.



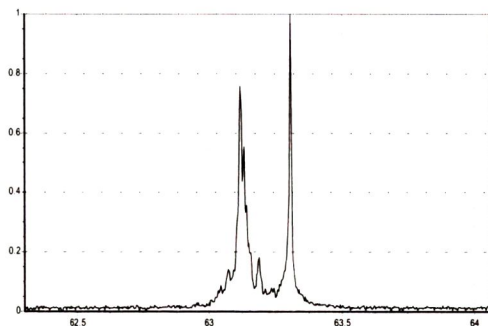
**Rys. 3b.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowym -2510 ppm.

**Fig. 3b.** The diffraction profile for InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: -2510 ppm.



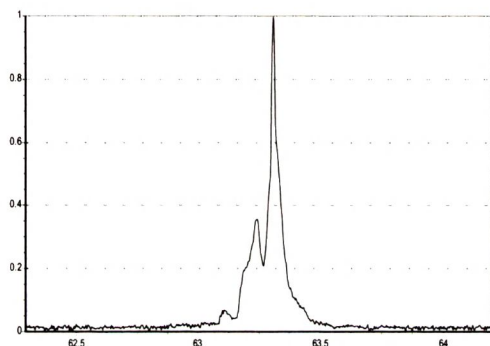
**Rys.3c.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowe -550 ppm .

**Fig. 3c.** The diffraction profile for InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: -550 ppm.



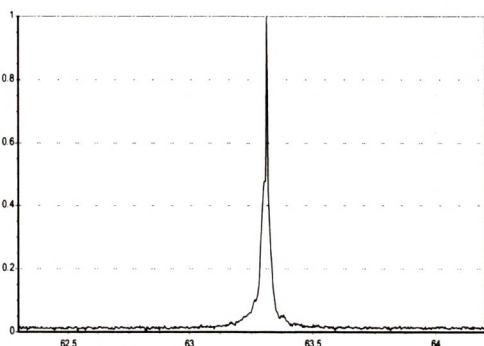
**Rys.3d.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowym +2900 ppm .

**Fig. 3d.** The diffraction profile for InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: +2900 ppm.



**Rys.3e.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowe +1130 ppm .

**Fig. 3e.** The diffraction profile of InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: +1130 ppm.



**Rys. 3f.** Profil dyfrakcyjny warstwy InGaAsP na podłożu InP przy niedopasowaniu sieciowym 0 ppm .

**Fig. 3f.** The diffraction profile for InGaAsP layer grown on InP substrate, lattice misfit: 0 ppm.

*Osie rzędnych - pierwiastek z natężenia, osie odciętych - skala kątowa 2Theta*

## 5. WPLYW PŁASZCZYZNOWEGO CZYNNIKA STRUKTURY NA RENTGENOWSKI PROFIL DYFRAKCYJNY

Zgodnie z wnioskami wynikającymi z poprzedniego rozdziału, dla czteroskładnikowych kryształów związków  $A^{III}B^V$ , istnieje możliwość takiej zmiany składu chemicznego, która nie zmienia stałej sieci kryształu, a zatem również



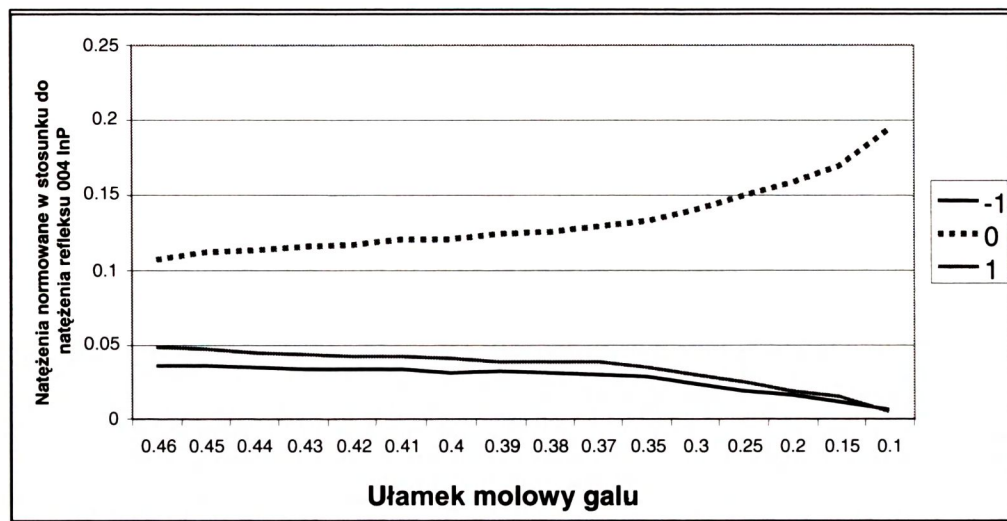
odległości międzypłaszczyznowych. Z geometrii komórki elementarnej wynika, że kryształy  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ , zbudowane są z naprzemiennie występujących dwóch rodzajów płaszczyzn atomowych typu 004. Jeden rodzaj obsadzany jest atomami galu i indu, a drugi arsenu i fosforu. Skład chemiczny ustalonej płaszczyzny atomowej jest zdefiniowany jednoznacznie przez koncentrację dowolnie wybranego pierwiastka występującego na rozważanej płaszczyźnie. Wynika z tego, na przykład, że zwiększenie koncentracji galu zmniejsza odległości międzypłaszczyznowe, a zmniejszenie koncentracji fosforu powiększa je. W związku z tym można obie koncentracje pierwiastków zmieniać w ten sposób, aby odległości międzypłaszczyznowe pozostały niezmiennione (Rys. 2).

Z punktu widzenia badań metodą dyfrakcji promieni X oznacza to, że w omawianym przypadku jedynym czynnikiem, który wpływa na rentgenowski profil dyfrakcyjny jest płaszczyznowy czynnik struktury. Czynniki te są zależne od składu chemicznego rozpatrywanej płaszczyzny. Wpływ płaszczyznowego czynnika struktury przy nie zmieniających się odległościach międzypłaszczyznowych manifestuje się jedynie przez zmiany natężeń refleksów, zachowując jednocześnie ich położenia na skali kątowej. Konsekwencją opisaną właściwość związków czteroskładnikowych jest utrudnienie oceny ich składu chemicznego metodą dyfrakcyjną wynikające z faktu, że jest ona znacznie bardziej czuła na zmiany odległości międzypłaszczyznowych niż na zmiany składu chemicznego płaszczyzn.

W celu zbadania wpływu płaszczyznowego czynnika struktury na natężenia refleksów supersieci wykonano szereg symulacji komputerowych w taki sposób, że zmieniano skład chemiczny warstwy  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$ , a odległości międzypłaszczyznowe pozostawiono niezmiennione. Do symulacji przyjęto następujące wartości parametrów strukturalnych: niedopasowanie sieciowe 130 ppm, 52 pary płaszczyzn atomowych typu 004 w warstwie czteroskładnikowej, 82 pary płaszczyzn atomowych w warstwie InP, 10 warstw podwójnych  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}/\text{InP}$  tworzących kryształy supersieci, a także pełny stan koherencji sieciowej. Na Rys. 4 przedstawiono zależność względnych natężeń refleksów supersieci od koncentracji galu, dla takich zmian składu chemicznego kryształu, które nie zmieniają odległości międzypłaszczyznowych.

Po obliczeniu profilu dyfrakcyjnego w zakresie  $62^\circ < 2\theta < 65^\circ$  mierzono natężenia refleksów satelitarnych o indeksach +1 i -1 oraz natężenie refleksu głównego - z indeksem 0. Obliczenia prowadzono z uwzględnieniem podłoża InP o nieskończonej grubości i orientacji [001], stąd prezentowane na rysunku natężenia refleksów supersieci są normowane w stosunku do natężenia refleksu 004 pochodzącego od podłoża. Na osi odciętych znajdują się przyjęte

do symulacji wartości ułamka molowego galu, a odpowiadające im wartości ułamka molowego arsenu obliczone zostały z zastosowaniem wyrażenia (16).



**Rys.4.** Normowane natężenia refleksów satelitarnych supersieci o indeksach -1,0,1 dla niedopasowania sieciowego +130 ppm.

**Fig. 4.** The normalized intensities of -1, 0, +1 satellite reflections calculated for superlattice misfit: +130 ppm.

Otrzymany wynik wskazuje, że natężenia refleksów supersieci są wolno-zmienną funkcją tych zmian składu chemicznego warstwy poczwórnej, które nie powodują zmiany odległości międzyplaszczynowych. Oznacza to, że procedura wyznaczania składu chemicznego supersieci czteroskładnikowej dokonywana metodami dyfrakcyjnymi powinna być zmodyfikowana w stosunku do stosowanej dla supersieci trójskładnikowych. Powinna ona być dwuetapowa: w pierwszym etapie należy znaleźć profil składu chemicznego kryształu odpowiadający występującemu w nim niedopasowaniu sieciowemu, a następnie w etapie drugim korygować ten profil, dokonując tylko takich zmian składu chemicznego, które nie zmieniają ustalonego w pierwszym etapie niedopasowania sieciowego. Dla trójskładnikowych kryształów wielowarstwowych wystarczy wykonanie tylko etapu pierwszego.



## 6. METODA IDENTYFIKACJI SKŁADU CHEMICZNEGO KRYSZTAŁÓW WIELOWARSTWOWYCH

Metoda identyfikacji profilu składu chemicznego kryształów wielowarstwowych opiera się na symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego, aż do otrzymania zadowalającej zgodności z profilem eksperymentalnym. Metoda ta wymaga właściwej metodyki rejestracji profilu doświadczalnego w celu otrzymania nie zaburzonych stosunków natężeń składowych profilu.

Należy przede wszystkim upewnić się co do lateralnego porządku badanych struktur. Zaburzenie tego porządku może być spowodowane na przykład dezorientacją podłoża, jak również mozaikową strukturą badanego kryształu. Zalecanym szybkim sposobem przekonania się o stopniu lateralnego uporządkowania jest wykonanie skanowań przestrzeni odwrotnej w kierunku prostopadłym do wektora dyfrakcji -  $\omega$ . W przypadku supersieci wskazane jest wykonanie tych skanowań w pozycjach kątowych  $2\theta$  odpowiadających maksimum natężenia kilku wybranych refleksów satelitarnych. Pozycje te należy wyznaczyć mierząc krzywą odbicia.

Analiza kształtu  $\omega$  - profili oraz położenia kątowych środków ciężkości informuje odpowiednio o stopniu zdefektowania mozaikowego i dezorientacji podłoża. Istnieje alternatywna metoda określania lateralnego uporządkowania badanych struktur. Polega ona na wykonaniu dwuwymiarowej mapy wybranego obszaru przestrzeni odwrotnej. Jednak jest ona w przypadku supersieci bardzo czasochłonna, ze względu na duże zakresy katowe, które należy uwzględnić. Gdy dezorientacja podłoża lub kąt skreślenia płaszczyzn odbijających warstwy w stosunku do płaszczyzn odbijających podłoża jest niewielki (poniżej  $0,2^\circ$ ), to dla wyznaczenia poprawnych stosunków natężeń, wystarczy pomiar krzywej odbicia. W przeciwnym przypadku należy wykonać dwuwymiarową mapę, lub skanowanie w kierunku  $\omega$  przestrzeni odwrotnej przechodzącym przez maksimum refleksów satelitarnych.[4]

Drugim problemem jaki należy brać pod uwagę przy ustalaniu warunków pomiaru jest wybór zakresu katowego, czasu zliczeń w punkcie pomiarowym, a także kroku pomiarowego. Są to ważne kwestie, ponieważ w przypadku supersieci występują liczne refleksy satelitarne w szerokim zakresie katowym i często o bardzo małych natężeniach bezwzględnych. Wybór zbyt dużego kroku pomiarowego i zbyt małego czasu zliczeń w punkcie mogą prowadzić do niepoprawnej rejestracji profili tych refleksów. Za duży krok pomiarowy przy rejestracji refleksu o małej szerokości połówkowej może spowodować ominięcie punktu, w którym występuje maksimum tego pikę dyfrakcyjnego, a zbyt



mały czas pomiaru w punkcie wpływa negatywnie na dokładność wyznaczenia profilu. Zbyt mały zakres kątowy pomiaru może spowodować zmniejszenie dokładności wyznaczenia profilu składu chemicznego badanego kryształu. Jest to szczególnie istotne, gdy podsieci tworzące badaną strukturę różnią się znacznie wartościami odległości międzypłaszczyznowych. Wtedy bowiem może dojść do sytuacji, że poza zakresem pomiaru znajdują się refleksy satelitarne o znaczącym natężeniu i nieuwzględnienie ich będzie miało znaczący wpływ na wyznaczenie profilu składu chemicznego.

Reasumując, dla wybrania właściwej metodyki rejestracji profilu dyfrakcyjnego zalecana jest wstępna rejestracja krzywej odbić w szerokim zakresie (rzędu kilku stopni), a także pewnej liczby  $\omega$  skanowań.

Dysponując poprawnie zarejestrowanym profilem dyfrakcyjnym można przystąpić do wyznaczenia profilu składu chemicznego za pomocą symulacji. Stosowany program komputerowy wymaga modelu kryształu, w którym zadaje się liczbę płaszczyzn atomowych i skład chemiczny każdej z nich. Jako wstępne dane wejściowe przyjmuje się profil składu chemicznego zakładany przez producenta potwierdzony częściowo pomiarem długości fali modulacji dla supersieci lub wielkością niedopasowania sieciowego dla warstw epitaksjalnych. Dla supersieci wyznaczenie niedopasowania sieciowego na tym etapie jest problematyczne, ze względu na fakt, że na ogół nie jest możliwe ustalenie, który z refleksów jest refleksem głównym supersieci. Możliwe jest jedynie ustalenie jego przybliżonego położenia kąтового na podstawie informacji technologicznych. Procedura dochodzenia do poprawnego profilu składu chemicznego polega na wariacji założonego modelu kryształu w otoczeniu modelu wyjściowego przy ścisłym utrzymaniu ograniczeń nakładanych na ten model wynikających z pomiaru długości fali modulacji i/lub niedopasowania sieciowego. Procedurę powtarza się, aż do otrzymania zadowalającej zgodności pomiędzy profilem doświadczalnym i symulowanym.

Krótkiego komentarza wymaga wprowadzone pojęcie "zadowalającej zgodności". Z literatury wynika [8], że refleksy satelitarne o niskich indeksach są odpowiedzialne za ogólny kształt profilu składu chemicznego, natomiast refleksy satelitarne wyższych rzędów niosą ze sobą informacje o szczegółach tego profilu. Wynika to ze znanej relacji pomiędzy rzędem refleksu satelitarnego i odpowiednim współczynnikiem w fourierowskim rozwinięciu kształtu profilu. Oznacza to, że im więcej refleksów satelitarnych zostanie dopasowanych tym bardziej szczegółowo wyznaczony jest profil składu chemicznego.

Opisany sposób postępowania stosuje się zarówno do trójskładnikowych, jak i czteroskładnikowych kryształów wielowarstwowych. Specyfika kryszta-

łów czteroskładnikowych wymaga jednak dodatkowej procedury. Polega ona na powtarzaniu procedury dopasowywania, przy zmianie składu chemicznego z zachowaniem stałości odległości międzypłaszczyznowych. W celu ustalenia dopuszczalnych składów chemicznych stosuje się wyrażenie (16).

Tak więc, proponowana procedura wyznaczenia profilu składu chemicznego czteroskładnikowych kryształów wielowarstwowych jest dwuetapowa: etap pierwszy polega na wyznaczeniu profilu składu chemicznego dla którego otrzymuje się dokładne niedopasowanie sieciowe oraz etap drugi w którym wyznacza się dokładny profil płaszczyznowego czynnika struktury. Dopiero przejście kolejno obu etapów wyznacza zadowalający profil składu chemicznego.

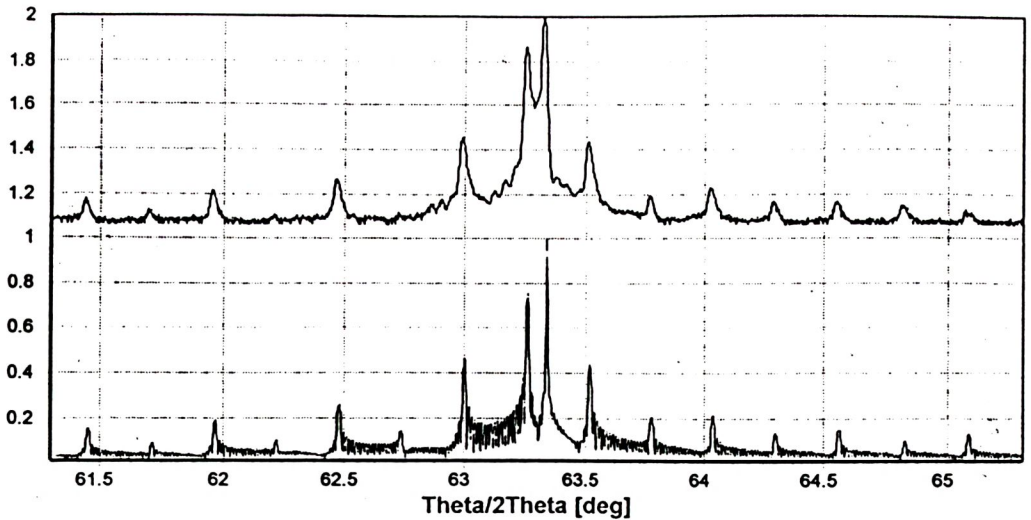
### **6.1. Zastosowanie opracowanej metody do określenia profilu składu chemicznego czteroskładnikowych supersieci InGaAsP/InP**

Opisaną powyżej metodę wyznaczania profilu składu chemicznego czteroskładnikowych kryształów wielowarstwowych zastosowano do zbadania profilu składu chemicznego supersieci InGaAsP/InP [12,14]. Do badań wybrano trzy kryształy supersieci różniące się składem chemicznym i stopniem dopasowania sieciowego do podłoża InP otrzymane metodą *MOCVD* w ITME. Po przeprowadzeniu badań wstępnych polegających na wykonaniu  $\omega$  - skanowań, w położeniach kątowych odpowiadających położeniom maksimum wybranych refleksów satelitarnych, stwierdzono dobrą doskonałość lateralną oraz zaniebdywalne nachylenie powierzchni podłoża. Oznacza to, że we wszystkich trzech przypadkach wystarczy wykonać skanowanie w kierunku wektora dyfrakcji ustawionego równoległe do kierunku wzrostu kryształu supersieci.

Profile doświadczalne i odpowiadające im profile symulowane, otrzymane za pomocą opracowanego programu komputerowego prezentowane są na Rys. 5-7. We wszystkich przypadkach zastosowano postulowaną w rozdziale 3.5. geometrię dyfrakcji. Używano promieniowania miedziowego  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .

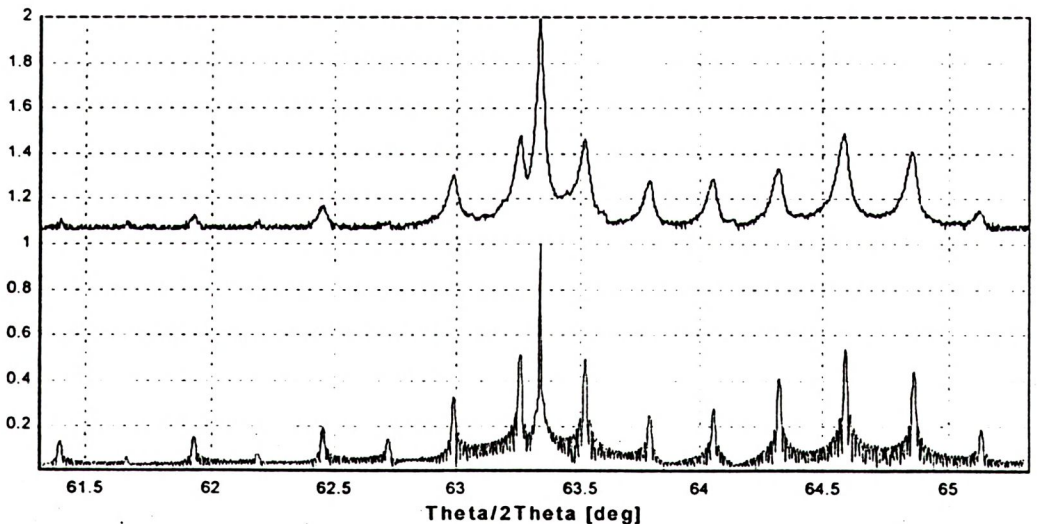
Profile doświadczalne zawierają otoczenie refleksu 004 pochodzącego od podłoża InP, a wykonywane były w ten sposób, żeby wektor dyfrakcji pozostawał równoległy do wektora falowego fali modulacji składu chemicznego, który we wszystkich trzech przypadkach pokrywał się z kierunkiem wzrostu struktury - [001].





Rys. 5. Rentgenowski profil doświadczalny (górny) i symulowany (dolny) dla supersieci InGaAsP/InP o niedopasowaniu sieciowym +1020ppm. Wartości na osi rzędnych są pierwiastkiem czwartego stopnia z natężenia promieniowania.

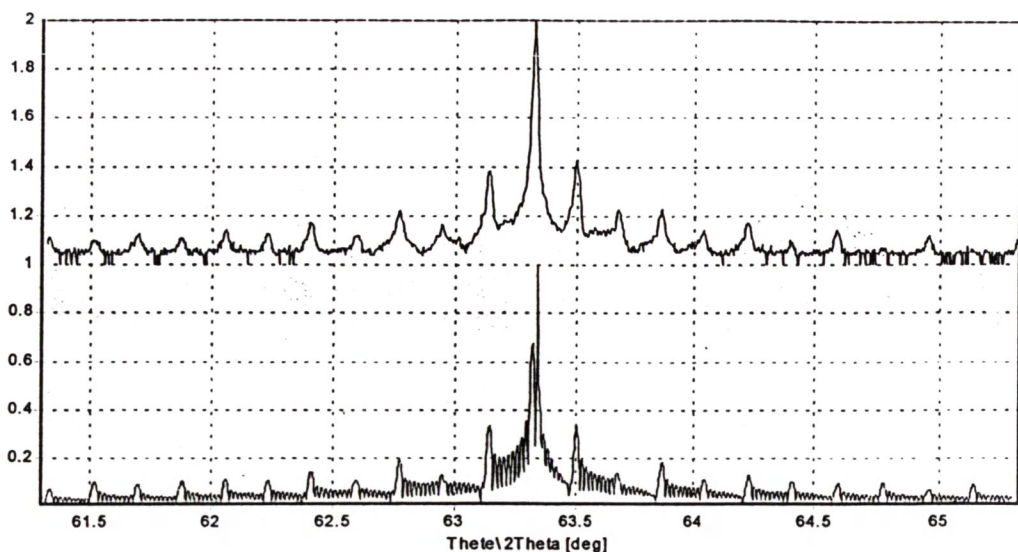
Fig. 5. The experimental X-ray diffraction (top) and calculated (bottom) profiles for the InGaAsP/InP superlattice with lattice misfit: +1020 ppm.



Rys. 6. Rentgenowski profil doświadczalny (górny) i symulowany (dolny) dla supersieci InGaAsP/InP o niedopasowaniu sieciowym -8500 ppm. Na osi rzędnych pierwiastek czwartego stopnia z natężenia promieniowania.

Fig. 6. The experimental X-ray diffraction (top) and calculated (bottom) profiles for the InGaAsP/InP superlattice with lattice misfit: -8500 ppm.





Rys. 7. Rentgenowski profil doświadczalny (górny) i symulowany (dolny) dla supersieci InGaAsP/InP o niedopasowaniu sieciowym +130 ppm. Na osi rzędnych pierwiastek czwartego stopnia z natężenia promieniowania.

Fig. 7. The experimental X-ray diffraction (top) and calculated (bottom) profiles for the InGaAsP/InP superlattice with lattice misfit: +130 ppm.

Zastosowanie proponowanej dwuetapowej procedury dopasowywania pozwoliło wyznaczyć profile składu chemicznego badanych supersieci. Są one zamieszczone w Tab. 1. Profile dyfrakcyjne supersieci o niedopasowaniu sieciowym 1020 ppm 130 ppm i (Rys. 5 i 7) charakteryzują się tym, że refleks główny supersieci jest usytuowany w niskokątowej części profilu jako najbliższy w stosunku do refleksu 004 pochodzącego od podłoża. Charakter profilu i występowanie wielu rzędów refleksów satelitarnych dla supersieci o niedopasowaniu sieciowym równym 1020 ppm świadczy o dobrej jakości strukturalnej, natomiast supersieć o niedopasowaniu 130 ppm ma nieco poszerzone profile refleksów satelitarnych. Może to świadczyć albo o pewnym rozrzucie długości fali, modulacji w kierunku wzrostu, albo o nieco gorszej jakości strukturalnej. Podobna sytuacja - czyli poszerzenie składowych profilu - ma miejsce dla supersieci o dużym ujemnym niedopasowaniu sieciowym (-8500 ppm), w którym refleks główny supersieci występuje w wysokokątowej części profilu ( $2\theta = 64,07$  deg), w znacznej odległości kątowej od refleksu 004 InP.

**Tabela 1.** Wyznaczone parametry strukturalne badanych kryształów supersieci.  
**Table 1.** The evaluated structural parameters for investigated superlattice crystals.

Niedopasowanie sieciowe ppm	Numer warstwy	Liczba par płaszczyzn typu 004	Skład chemiczny (ułamek molowy)				Średnia odległość międzypl. A	Długość fali modulacji A
			In	Ga	As	P		
1020	1	2	0,63	0,37	0,00	1,00	1,4285	399,84
	2	68	0,63	0,37	0,84	0,14	1,4693	
	3	2	1,00	0,00	0,84	0,16	1,5070	
	4	14	1,00	0,00	0,08	0,92	1,4710	
	5	50	1,00	0,00	0,00	1,00	1,4672	
-8500	1	3	0,595	0,405	0,00	1,00	1,4248	389,22
	2	52	0,595	0,405	0,35	0,65	1,4419	
	3	13	0,595	0,405	0,00	1,00	1,4248	
	4	68	1,00	0,00	0,00	1,00	1,4672	
130	1	1	0,54	0,46	0,00	1,00	1,3705	572,4
	2	89	0,54	0,46	0,985	0,015	1,4674	
	3	1	1,00	0,00	0,985	0,015	1,5647	
	4	1	1,00	0,00	0,60	0,40	1,5270	
	5	1	1,00	0,00	0,20	0,80	1,4873	
	6	102	1,00	0,00	0,00	1,00	1,4672	

Zamieszczone w Tab. 1. liczby par płaszczyzn atomowych typu 004 oraz ich skład chemiczny definiują jednoznacznie profile składu zbadanych supersieci. W szczególności obserwowane jest powstawanie obszarów przejściowych pomiędzy obszarem InGaAsP a warstwą InP oraz pomiędzy obszarem InP i warstwą InGaAsP. Powstawanie tych warstw złożonych z kilku płaszczyzn atomowych jest prawdopodobnie związane z określoną bezwładnością reaktora wpływającą niekorzystnie na wzrost epitaksjalny.

W supersieci o niedopasowaniu sieciowym 130 ppm i najwyższej zawartości arsenu (0,985) pomiędzy InGaAsP i InP znajdują się 3 pary płaszczyzn atomowych, których skład chemiczny definiuje odpowiednie następujące związki:  $\text{InAs}_{0,985}\text{P}_{0,015}$ ,  $\text{InAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ ,  $\text{InAs}_{0,2}\text{P}_{0,8}$ . Pomiedzy warstwą InP i warstwą InGaAsP znajduje się jedna para płaszczyzn:  $\text{In}_{0,54}\text{Ga}_{0,46}\text{P}$ .

Dla supersieci o niedopasowaniu sieciowym 1020 ppm i zawartości arsenu (0,35) warstwę przejściową pomiędzy InGaAsP i InP stanowią dwie pary płaszczyzn o składzie chemicznym  $\text{InAs}_{0,84}\text{P}_{0,16}$  i 14 par płaszczyzn  $\text{InAs}_{0,08}\text{P}_{0,92}$ , zaś warstwę pomiędzy InP i InGaAsP dwie pary płaszczyzn  $\text{In}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}\text{As}$ . W supersieci z zawartością arsenu (0,84) i niedopasowaniem sieciowym -8500 ppm



pierwszą warstwę przejściową stanowi 13 par płaszczyzn  $\text{In}_{0.595}\text{Ga}_{0.405}\text{P}$ , a jako drugą warstwę 3 pary płaszczyzn o składzie:  $\text{In}_{0.595}\text{Ga}_{0.405}\text{P}$ .

Wnioski jakie można wyciągnąć z tych obserwacji są następujące:

1. Interfejs pomiędzy obszarem InP i obszarem InGaAsP jest we wszystkich przypadkach węższy od interfejsu pomiędzy obszarem InGaAsP i InP.
2. Skład chemiczny warstw przejściowych zależy od stosunku założonej technologicznie koncentracji arsenu do koncentracji galu - w supersieci o dużej koncentracji arsenu pojawiają się warstwy o składzie InAsP, a w supersieci o większej koncentracji galu o składzie InGaP.

Analiza wyznaczonych odległości międzypłaszczyznowych płaszczyzn typu 004 wskazuje, że we wszystkich supersieciach największe naprężenia występują w obszarach interfejsów.

## 6.2. Wyznaczanie profilu składu chemicznego połączonymi metodami HRXRD i RBS

Ze względu na długi czas, jaki potrzebny jest do osiągnięcia zadowalającego rezultatu określania profilu składu chemicznego w procesie symulacji przy zastosowaniu jedynie metod rentgenowskich, podjęto próbę sprawdzenia, czy możliwe jest skrócenie tego czasu przez zastosowanie dodatkowej techniki badawczej. W tym celu po dokładnej analizie możliwości różnych dostępnych technik badawczych zdecydowano się na wykorzystanie metody *RBS* (*Rutherford backscattering spectroscopy* - spektroskopia rozpraszania wstecznego).

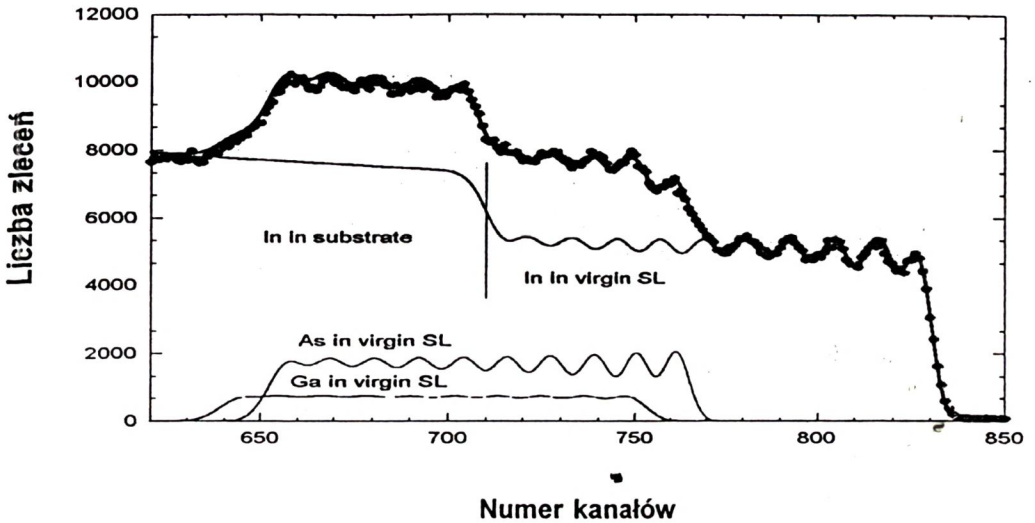
Do testowania takiej kombinowanej metody zdecydowano się użyć supersieci trójskładnikowej InGaAs/InP. Wybór ten podyktowany jest potrzebą ograniczenia liczby podsieci w taki sposób, aby jedna z nich była tożsama z podłożem. Indukowane naprężenia opisane są wówczas przez różnice tylko dwu parametrów sieciowych.

Komplementarność zastosowanych metod badawczych polega na tym, że o ile *HRXRD* (*High Resolution X-ray diffractometry*) jest bardzo czuła w określaniu odległości międzypłaszczyznowych o tyle *RBS* pozwala na określanie lokalnego składu chemicznego badanych obiektów [11,13]. Główną cechą charakterystyczną metody *RBS* jest to, że pozwala ona na analizę mas zgodnie z następującą zasadą: im większa jest energia (numer kanału) rozpraszanych cząstek tym większa jest masa rozpraszającego atomu.

Rys. 8 przedstawia widmo *RBS* otrzymane dla badanej supersieci. Jest ono superpozycją czterech widm masowych, z których każde pochodzi od rozpraszania na różnych pierwiastkach wchodzących w skład próbki. Skład chemicz-



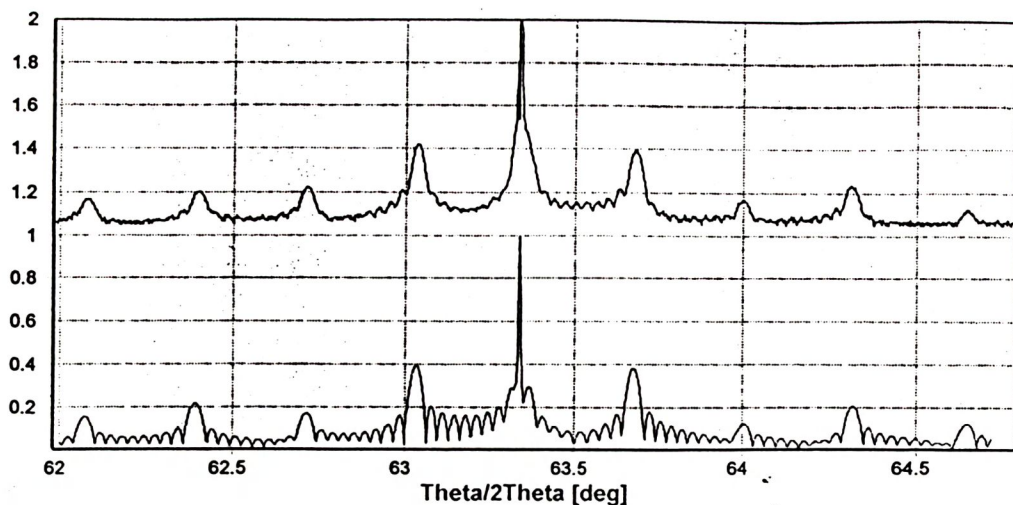
ny próbki został określony przez dopasowanie widma obliczonego teoretycznie dla zadanego składu chemicznego do widma eksperymentalnego, W tym celu zastosowano program RUMP [9].



Rtys. 8. Widmo RBS dla supersieci InGaAs/InP.

Fig. 8. The RBS spectrum for InGaAsP/InP superlattice.

Profil składu chemicznego został określony metodą kolejnych przybliżeń w ten sposób, że wyniki otrzymane za pomocą RBS używano jako danych wejściowych dla metody *HRXRD* i odwrotnie, aż do uzyskania zadowalającej zgodności. Wyniki otrzymane w ten sposób przedstawiono w Tab. 2. Na Rys. 9 prezentowane są rentgenowskie profile dyfrakcyjne: eksperymentalny, a także symulowany.



Rys. 9. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: eksperymentalny (górny) i teoretyczny (dolny) otrzymane dla supersieci InGaAs/InP. Wartości na osi rzędnych są pierwiastkiem czwartego stopnia z natężenia promieniowania.

Z zamieszczonych w Tab. 2 wyników można wnioskować, że przedłużenie czasu przełączania źródeł pierwiastków grupy V spowodowało, że w obrębie jednego okresu modulacji zamiast zakładanych dwóch warstw InGaAs i InP powstały cztery warstwy, spośród których dwie nieintencjonalne to: InGaP i InAsP.

Tabela 2. Wyznaczone parametry strukturalne badanego kryształu supersieci InGaAs/InP.  
Table 2. The evaluated structural parameters for InGaAs/InP superlattice.

Niedopasowanie sieciowe ppm	Numer warstwy	Liczba par płaszczyzn typu 004	Skład chemiczny				Średnia odległość międzypł A	Długość fali modulacji A
			In	Ga	As	P		
-340	1	5	0,524	0,476	0,00	1,00	1,4174	322,6
	2	55	0,524	0,476	1,00	0,00	1,4664	
	3	5	1,00	0,00	1,00	0,00	1,5146	
	4	45	1,00	0,00	0,00	1,00	1,4672	

Opracowana i zastosowana metoda wzajemnej korelacji rezultatów otrzymanych w wyniku symulacji widm RBS i profili dyfrakcyjnych badanych supersieci półprzewodnikowych znacząco przyspiesza proces otrzymania zadowalającego rozwiązania problemu określenia profilu składu chemicznego i jednocześnie zapewnia odpowiednią kontrolę poprawności stosowanych procedur numerycznych. Jedynym ograniczeniem metody jest niejawne założenie lateralnej doskonałości badanego kryształu.

## 7. WNIOSKI

Ze względu na specyfikę kryształów czteroskładnikowych polegającą na możliwości zmiany ich składu chemicznego bez zmiany odległości międzypłaszczyznowych, opracowano dwuetapową metodę określania profilu ich składu chemicznego. Etap pierwszy prowadzi do wyznaczenia takiego profilu składu chemicznego, który odpowiada występującemu w badanym kryształcie niedopasowaniu sieciowemu, zaś drugi etap polega na korekcji płaszczyznowego czynnika struktury przeprowadzonej w zakresie tych składów chemicznych, które nie zmieniają niedopasowania sieciowego. Opracowaną metodę zastosowano do określenia profilu składu chemicznego supersieci różniących się zarówno składem chemicznym, jak i stopniem niedopasowania sieciowego.

Rezultaty systematycznych badań czteroskładnikowych warstw epitaksjalnych, mających na celu opracowanie metody wytwarzania czteroskładnikowych kryształów wielowarstwowych o zadanym niedopasowaniu sieciowym, doprowadziły do uzyskania: zależności składu chemicznego warstw InGaAsP, długości emitowanej fali promieniowania i parametru sieci krystalicznej od warunków procesu wzrostu epitaksjalnego metodą *MOCVD*, w szczególności składu fazy gazowej. Na podstawie badań rentgenowskich opracowano metodę kalkulacyjną pozwalającą na wyznaczenie wartości ciśnień cząstkowych poszczególnych prekursorów gazowych w celu uzyskania związku czteroskładnikowego o żądanych właściwościach optycznych. Uzyskano dzięki temu znaczną poprawę jakości wytwarzanych heterostruktur laserowych. Wymiernym tego wskaźnikiem jest gwałtowny wzrost zainteresowania ośrodków zagranicznych oferowanym przez ITME asortymentem wytwarzanych elementów mikroelektronicznych.



Przetestowano możliwości połączenia wyników otrzymywanych metodą rentgenowską, z wynikami badań metodą *RBS*. Stwierdzono, że zastosowanie obu metod jest korzystne, gdy wyniki otrzymywane metodą *RBS* wykorzystywane są do korekcji danych wejściowych, używanych do symulacji rentgenowskich profili dyfrakcyjnych w pierwszym etapie określania profilu składu chemicznego. Takie kompleksowe podejście znacząco skraca czas osiągnięcia zadowalających wyników obliczeń.

*Praca powstała w ramach projektu badawczego 8T10C 017 16 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Darwin C.G. : Theory of X-ray reflection. Philos. Mag. 27, 1914, 315-333, 675
- [2] Durbin S.M., Follis G.C., Phys. Rev. B, 51, 15, 1995, 10127
- [3] Sass J.: Analiza możliwości zastosowania wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej do badań parametrów strukturalnych warstw epitaksjalnych i supersieci. Materiały Elektroniczne 22, 4, 1994, 19
- [4] Gaca J., Wójcik M. : X-ray diffractometric characterization of the GaAsP/GaAs and InGaAs/GaAsP superlattices grown on offcut GaAs (001) substrate by means of the reciprocal space mapping. Appl.Phys. Lett. 65, 8, 1994, 977
- [5] Herman M.A. , Bimberg D. , Christen J. , J. Appl. Phys. 70, 1991, 2
- [6] Samuelson L. , Seifert W. : Metalorganic vapour phase epitaxial growth of ultra-thin quantum wells and heterostructures. Handbook of Crystal Growth 3, 1994, Elsevier Sci. B. V.
- [7] Strupiński W. , Zirath H. , Gronqvist H. : New method for determination of the peak velocity in epitaxial semiconductor structures by dc measurements anmicrobridges. Appl. Phys. Lett. 59, 1991, 24
- [8] Fewster P. F. : Interface roughness and period variations in MQW structures determined by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst. 21, 1988, 524
- [9] Doolittle L.R., Nucl.Instr. and Meth. B9, 1985, 344
- [10] J. Gaca, M. Wójcik: The HRXRD investigation of the lateral chemical composition distribution in superlattice crystals. 18th IUCr Congress & General Assembl, (Abstracts) 4th - 13th August 1999 Glasgow
- [11] Gaca J. , Wójcik M. , Turos A.: Determination of the chemical composition profile in As implanted InGaAs/InP superlattice crystal by means of X-ray diffraction. 19th European Crystallographic Meeting, (Abstracts), Nancy, France, 25th - 31st August 2000
- [12] Wójcik M. , Gaca J. , Strupiński W.: HRXRD determination of the shape of the composition profile in quaternary InGaAsP/InP superlattice. 19th European Crystallographic Meeting, (Abstracts), Nancy, France, 25th - 31st August 2000

- [13] Gaca J. , Wójcik M. , Turos A. : Determination of the interplanar spacing profile in As implanted InGaAs/InP superlattice crystal by means of X-ray diffraction and RBS methods. X-TOP 2000 5th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Topography 13th -15th September 2000 Ustroń-Jaszowiec, Poland
- [14] Wójcik M. , Gaca J. , Strupiński W.: Determination of the chemical composition in InGaAsP/InP superlattice. X-TOP 2000 5th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Topography 13th -15th September 2000 Ustroń-Jaszowiec, Poland

## **DEVELOPMENT AND APPLICATION OF DARWIN X-RAY DIFFRACTION THEORY FOR STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION DETERMINATION IN MULTILAYERED CRYSTALS**

### **SUMMARY**

The method of investigation of the chemical composition for quaternary heterostructures has been developed. To this end X-ray high resolution diffractometry and *RBS* methods were applied. This method consists in finding a best fit between experimental diffraction pattern and theoretical one calculated, employing Darwin dynamical diffraction theory for a given model of heterostructure. This procedure was applied to determine the chemical profile in the growth direction for InGaAsP/InP superlattices that were grown by *MOCVD* technology on 001 InP substrate. The relations between the chemical composition of  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{P}_{(1-y)}$  layer, its lattice parameter, optoelectronic properties, and growth conditions were found.