

06.5;08.3;15.2

## Высокоточная характеристика сверхмногопериодных AlGaAs/GaAs-сверхрешеток с помощью рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике

© Л.И. Горай<sup>1,2</sup>, Е.В. Пирогов<sup>1</sup>, М.В. Свечников<sup>3</sup>, М.С. Соболев<sup>1</sup>, Н.К. Поляков<sup>1,2</sup>, Л.Г. Герчиков<sup>1,4</sup>,  
Е.В. Никитина<sup>1</sup>, А.С. Дашков<sup>1</sup>, М.М. Борисов<sup>5</sup>, С.Н. Якунин<sup>5</sup>, А.Д. Буравлев<sup>2,6–8</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

<sup>6</sup> Университет при Межпарламентской Ассамблее ЕвразЭС, Санкт-Петербург, Россия

<sup>7</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>8</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lig@pcgrate.com

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2021 г.

Принято к публикации 27 апреля 2021 г.

Методами рентгеновской рефлектометрии (в том числе на синхротронном источнике) и фотолюминесценции определена морфология сверхмногопериодных сверхрешеток  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ , выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Найденные с помощью лабораторных и синхротронных исследований толщины слоев сверхрешетки со 100 периодами коррелируют с точностью  $\sim 1\%$ . На синхротроне начиная с высоких ( $> 4-5$ ) брэгговских порядков обнаружены пики отражения, которые не наблюдаются при измерениях на дифрактометре и связаны, по-видимому, с технологическими особенностями роста таких структур. Из анализа следует, что пики соответствуют модуляции в сверхрешетке с периодом, в  $\sim 3-5$  раз большим, и характеризуют разброс толщин по глубине структуры в несколько процентов.

**Ключевые слова:** сверхрешетка AlGaAs/GaAs, молекулярно-пучковая эпитаксия, рентгеновская рефлектометрия, синхротронный источник, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51225.18824

Гетероструктуры с множеством сильно связанных квантовых ям, такие как сверхмногопериодные (СМП) сверхрешетки (СР), в последнее время привлекают внимание в связи с созданием комнатных инфракрасных и терагерцевых перестраиваемых лазеров на основе образования специфических минизон (уровней Ванье–Штарка) и последовательного туннелирования носителей через несколько периодов [1–3]. Чтобы уменьшить рассеяние носителей на гетерограницах, образцы с сотнями и тысячами слоев следует выращивать с атомарной точностью толщин, субатомным уровнем среднеквадратичной шероховатости и диффузности интерфейсов ( $\sigma$ ) и точностью состава, составляющей доли процента [4–6]. Синтез СМП-структур методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) занимает много часов и должен выполняться с учетом обеднения источников напыляемых материалов, что достигается путем анализа тестовых образцов *ex situ* и калибровки потоков *in situ* [7].

Неразрушающими инструментами исследования полупроводниковых СР являются высокоразрешающая рентгеновская рефлектометрия (ВРР) и дифрактометрия (ВРД), основанные на анализе распределений интенсив-

ности рассеяния в прямом и обратном пространствах и решении соответствующих обратных задач [8–10]. Эти методы, будучи взаимодополняющими, позволяют избежать зависимости между параметрами модели, которых может быть сотни. Дополнительными независимыми методами исследования СМП-структур являются спектры фотолюминесценции (ФЛ) и просвечивающая электронная микроскопия [4,7]. Измерения, выполняемые на источнике синхротронного излучения (СИ), позволяют исследовать толстые структуры в широком диапазоне длин волн, углов и интенсивностей [11]. Настоящая работа посвящена высокоточной характеристике СМП-структур, а также обнаружению, фитингу и интерпретации особенностей морфологии слоев СР со 100 периодами, выращенных методом МПЭ и измеренных с использованием СИ.

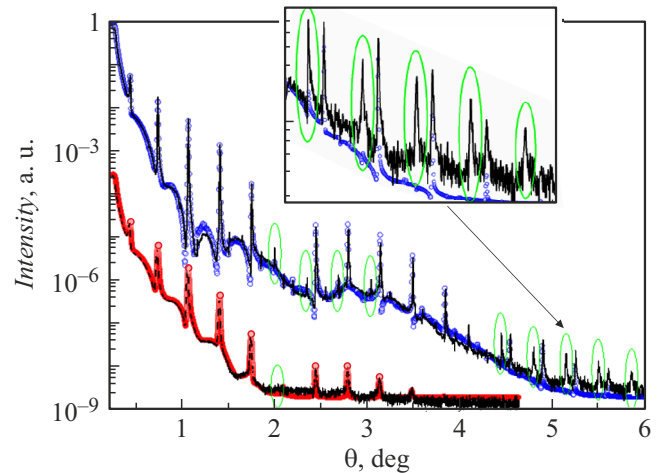
Образцы СР выращивались на полуизолированных подложках GaAs(100) на промышленной МПЭ-установке Riber 49. Рост слоев контролировался *in situ* с помощью системы дифракции быстрых электронов на отражение. Синтезированные СР-структуры имели толщину  $\sim 1.2\ \mu\text{m}$  и различались концентрацией донорной легирующей примеси *n*-типа (Si): рассматривались неле-

гированные и легированные структуры с  $n = 1 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Степень легирования по толщине СР была примерно одинаковой для барьеров и квантовых ям.

Лабораторные рефлектометрические измерения проводились на дифрактометре PANalytical X'PertPro с характеристической длиной волны излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) при скользящих углах падения в диапазоне  $\Delta\theta = 0-4^\circ$  с шагом  $0.0005^\circ$  и щелью детектора  $\omega = 1 \text{ mm}$  (рис. 1, 2). Рефлектометрические измерения на СИ были выполнены на станции „Фаза“ „КИСИ-Курчатов“ [12] в режиме высокого углового разрешения в диапазоне скользящих углов  $0-8^\circ$  на длине волны  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ .

ВРР-модель для лабораторных и синхротронных исследований базировалась на выбранном дизайне для синтезированных структур: сверхрешетка  $[\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} (2 \text{ nm})/\text{GaAs} (10 \text{ nm})] \times 100$  и закрывающий слой  $\text{GaAs} (10 \text{ nm})$ . Как сообщалось в работах [13,14], на воздухе при нормальных условиях на поверхности  $\text{GaAs}$  существует тонкий слой собственного оксида, состоящий в основном из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , а после протекания реакции окисления также формируются слои  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}$ . Аналогично для учета влияния оксидной пленки в измерениях на СИ в нашу модель были добавлены три слоя. Наибольшее совпадение с экспериментальной ВРР-огibaющей для нелегированной структуры с толщиной слоя  $d$  и плотностью  $\rho$  показали слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $d = 0.54 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.48 \text{ nm}$ ,  $\rho = 2.330 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{As}$  ( $d = 0.53 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$ ,  $\rho = 5.349 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $d = 1.14 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.49 \text{ nm}$ ,  $\rho = 2.509 \text{ g/cm}^3$ ), а для легированной с  $n = 1 \cdot 10^{17}$  — слои  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $d = 0.13 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.52 \text{ nm}$ ,  $\rho = 2.697 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{As}$  ( $d = 0.72 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.63 \text{ nm}$ ,  $\rho = 5.349 \text{ g/cm}^3$ ) и  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $d = 1.55 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.26 \text{ nm}$ ,  $\rho = 2.549 \text{ g/cm}^3$ ). Следует отметить, что нами не исследовался точный состав оксидного слоя, а приведенные данные использовались только для улучшения качества подгонки (рис. 1, 2).

Полученная с помощью программы „Multifitting“ [15] модель дает хорошее совпадение экспериментальных и теоретических пиков для 10 брэгговских порядков при сравнении с лабораторными измерениями и для 15 брэгговских порядков при измерениях на СИ, что свидетельствует о высоком качестве получаемых структур и хорошей точности подгонки (рис. 1, 2). Параметры толщин слоев и интерфейсов структур, полученные в результате лабораторных и синхротронных ВРР-исследований, составили соответственно для нелегированного образца:  $\text{AlGaAs} (2.12 \text{ nm})/\text{GaAs} (10.61 \text{ nm})$ ,  $\sigma_1 = 0.45 \text{ nm}$ ,  $\sigma_2 = 0.38 \text{ nm}$ ,  $\text{AlGaAs} (2.09 \text{ nm})/\text{GaAs} (10.61 \text{ nm})$ ,  $\sigma_1 = 0.39 \text{ nm}$ ,  $\sigma_2 = 0.39 \text{ nm}$ ;  $\sigma_1$  относится к шероховатости на интерфейсах  $\text{AlGaAs}-\text{GaAs}$ ,  $\sigma_2$  — на интерфейсах  $\text{GaAs}-\text{AlGaAs}$ . Для легированного образца с  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  эти величины были следующими:  $\text{AlGaAs} (2.09 \text{ nm})/\text{GaAs} (10.98 \text{ nm})$ ,  $\sigma_1 = 0.4 \text{ nm}$ ,  $\sigma_2 = 0.51 \text{ nm}$ ;  $\text{AlGaAs} (2.11 \text{ nm})/\text{GaAs} (10.95 \text{ nm})$ ,  $\sigma_1 = 0.4 \text{ nm}$ ,  $\sigma_2 = 0.35 \text{ nm}$ . Следовательно, значения периодов и толщин слоев для двух ВРР-исследований



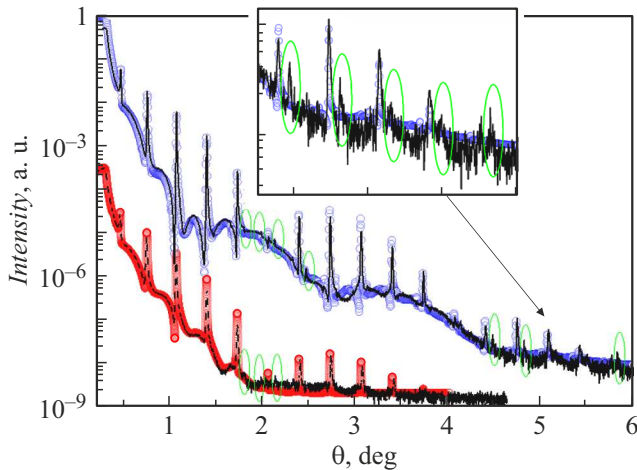
**Рис. 1.** Интенсивность отражения нелегированной структуры со 100 периодами в зависимости от угла скольжения  $\theta$ . Длина волны  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ . Данные получены на лабораторном (нижняя кривая) и синхротронном источнике (верхняя кривая). Точками представлены результаты расчетов. Овалами выделены неосновные брэгговские пики рентгеновского отражения (глитчи).

для обоих образцов коррелируют с точностью  $\sim 1\%$ . Величины  $\sigma$  коррелируют несколько хуже, однако для фитинга синхротронных данных использовалась более сложная модель с учетом верхних оксидированных слоев  $\text{Ga}$  и  $\text{As}$ . Следует также учесть, что данные, полученные в Multifitting для значений  $\sigma$ , не превышающих  $0.5 \text{ nm}$ , дают погрешность коэффициентов зеркального отражения (интенсивности) в несколько процентов по сравнению с точным учетом влияния шероховатости в рассмотренном диапазоне углов, определенным с помощью программы PCGrate<sup>TM</sup> [16] на основе строгого метода граничных интегральных уравнений и метода Монте-Карло [7,17,18].

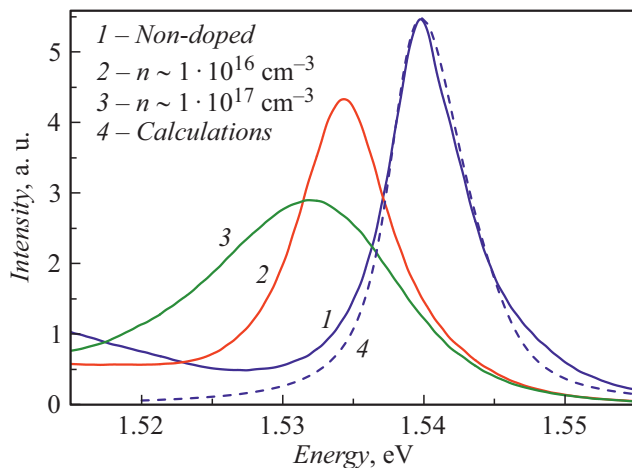
На источнике СИ для исследуемых СМП-структур были обнаружены глитчи — неосновные брэгговские пики рентгеновского отражения, которые ранее не наблюдались в аналогичных образцах, исследуемых на различных лабораторных дифрактометрах [1,7,17]. Они становятся заметными при достаточно больших углах скольжения, начиная с  $1.5-2^\circ$  (выделены овалами на рис. 1, 2). Фитинг показывает, что эти пики соответствуют сверхпериодичности пространственной структуры с периодом порядка 3–5 периодов СР. Интенсивность данных пиков сравнима с интенсивностью брэгговских пиков начиная с брэгговского номера выше 10, т.е. искажение структуры достаточно мало. Действительно, сделанная с помощью модели оценка показывает, что это соответствует осцилляциям толщин слоев по глубине структуры порядка нескольких процентов ( $1-5\%$ ). Аналогичные модуляции наблюдались с помощью ВРД, например, в СР  $\text{InSb}/\text{InGaSb}/\text{InSb}/\text{InAs}$  [19]. Авторы работы [19] связали появление дополнительных пиков

Спектры ФЛ СМП-структур с различным уровнем легирования, измеренные при 77 К

| Характеристика         | Нелегированная структура | $n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
|------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| PL <sub>max</sub> , eV | 1.5397                   | 1.5343                                | 1.5320                                |
| FWHM, meV              | 6.86                     | 7.91                                  | 16.6                                  |



**Рис. 2.** Интенсивность отражения легированной ( $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) структуры со 100 периодами в зависимости от угла скольжения  $\theta$ . Длина волны  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ . Данные получены на лабораторном (нижняя кривая) и синхротронном источнике (верхняя кривая). Точками представлены результаты расчетов. Овалами выделены неосновные брэгговские пики рентгеновского отражения (глитчи).



**Рис. 3.** Спектры ФЛ СМП-структур с разным уровнем легирования при 77 К. Расчеты проводились для структуры  $[\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} (2.1 \text{ nm})/\text{GaAs} (10.6 \text{ nm})] \times 100$ .

с небольшим периодическим изменением скорости внедрения In в эпитаксиальные слои. Мы предполагаем, что эта дополнительная периодичность может возникать в первую очередь вследствие нестационарного поведения потоков атомов Ga или, что более вероятно, Al в момент

открытия заслонок источников соответствующих материалов МПЭ-установки. Поэтому одним из возможных решений проблемы получения еще более качественных слоев может являться использование МПЭ-установок с уменьшенным временем срабатывания заслонок источников.

Для независимого анализа толщины слоев СР и состава барьеров анализировались спектры ФЛ. Энергетическая диаграмма минизоны СР и рассчитанный спектр ФЛ были получены с использованием приближения огибающей в восьмизонной модели Кейна, включая зону проводимости (Г6), подзоны легких и тяжелых дырок в валентной зоне (Г8) и зону с расщепленными спин-орбитами (Г7) [20]. Для параметров модели Кейна использовались значения и схема интерполяции, рекомендованные в [21]. Предполагалось, что распределения электронов и дырок находятся в тепловом равновесии с температурой  $T = 77 \text{ K}$ . В расчетах использовалось уширение Лоренца квантовых уровней с шириной сворачивания  $10 \text{ meV}$ . Это обеспечило хорошее согласие наблюдаемых и рассчитанных спектров ФЛ (рис. 3).

Спектры ФЛ структур были измерены при температуре 77 К с использованием инфракрасного лазера с длиной волны 778 nm и мощностью 8 mW на установке Accent RPM Sigma. С увеличением степени легирования наблюдается сдвиг длины волны в сторону меньших энергий и довольно заметное уширение спектра. Сужение запрещенной зоны при высоких уровнях легирования — хорошо известное явление в полупроводниках. Донорные примеси с мелкими уровнями создают энергетические уровни в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости. При увеличении количества легирования плотности состояний данных примесей увеличивается, при этом образуется континуум состояний. Ширина запрещенной зоны в этом случае эффективно уменьшается. Положение пиков спектров ФЛ (PL<sub>max</sub>) и их ширины (FWHM) представлены в таблице. Расчеты, выполненные для нелегированной структуры со средними значениями толщин слоев, полученных из ВРР, совпали с высокой точностью ( $\sim 1\%$ ) с экспериментом и независимо подтвердили найденные из ВРР величины.

Таким образом, с помощью метода рентгеновской рефлектометрии (в том числе с использованием СИ) с высокой точностью была определена морфология СМП-структур  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$  со 100 периодами, синтезированных методом МПЭ. Найденные с помощью лабораторных и СИ-исследований толщины слоев СР коррелируют с точностью  $\sim 1\%$ , что также независимо подтверждается спектром ФЛ. На СИ начиная с высоких

(> 4–5) брэгговских порядков обнаружены небольшие пики, которые не наблюдаются при измерениях на дифрактометре и связаны, по-видимому, с нестационарным поведением потоков атомов в момент открытия заслонок источников материалов. Установлено, что они соответствуют модуляции СР с периодом  $\sim 3$ –5 периодов СР и характеризуют колебания толщин слоев порядка нескольких процентов по глубине СМП-структуры. Однако слабые отклонения от периода, вызванные неравномерностью роста слоев при их выращивании методом МПЭ, не должны сильно сказываться на характеристиках подобного излучающего прибора [22]. Полученные отклонения по-прежнему позволяют получать высокие значения силы осциллятора для необходимых переходов [23].

### Благодарности

Авторы признательны Н.Н. Фалееву и Н.И. Чхало за полезные обсуждения.

### Финансирование работы

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (19-29-12053) и Министерством образования и науки РФ (FSRM-2020-0008).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L.I. Goray, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev, I.V. Ilkiv, A.S. Dashkov, Yu.A. Vainer, M.V. Svechnikov, P.A. Yunin, N.I. Chkhalo, A.D. Bouravlev, *Semiconductors*, **53** (14), 1910 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619140082
- [2] A.A. Andronov, A.V. Ikonnikov, K.V. Maremianin, V.I. Pozdnjakova, Y.N. Nozdrin, A.A. Marmalyuk, A.A. Padalitsa, M.A. Ladugin, V.A. Belyakov, I.V. Ladenkov, A.G. Fefelov, *Semiconductors*, **52** (4), 431 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618040048
- [3] И.В. Алтухов, С.Е. Дижур, М.С. Каган, С.К. Папроцкий, Н.А. Хвальковский, А.Д. Буравлев, А.П. Васильев, Ю.М. Задиранов, Н.Д. Ильинская, А.А. Усикова, В.М. Устинов, *Письма в ЖЭТФ*, **103** (2), 128 (2016). DOI: 10.7868/S0370274X16020090 [Пер. версия: 10.1134/S002136401602003X].
- [4] L.I. Goray, E.V. Pirogov, E.V. Nikitina, E.V. Ubyivovk, L.G. Gerchikov, A.N. Ipatov, A.S. Dashkov, M.S. Sobolev, I.V. Ilkiv, A.D. Bouravlev, *Semiconductors*, **53** (14), 1914 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619140094
- [5] A.A. Andronov, E.P. Dodin, D.I. Zinchenko, Yu.N. Nozdrin, A.A. Marmalyuk, A.A. Padalitsa, *Quantum Electron.*, **40**, 400 (2010). DOI: 10.1070/QE2010v040n05ABEH014298
- [6] M.I. Amanti, G. Scalari, R. Terazzi, M. Fischer, M. Beck, J. Faist, A. Rudra, P. Gallo, E. Kapon, *New J. Phys.*, **11**, 125022 (2009). DOI: 10.1088/1367-2630/11/12/125022
- [7] L. Goray, E. Pirogov, M. Sobolev, I. Ilkiv, A. Dashkov, E. Nikitina, E. Ubyivovk, L. Gerchikov, A. Ipatov, Yu. Vainer, M. Svechnikov, P. Yunin, N. Chkhalo, A. Bouravlev, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 455103 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/aba4d6
- [8] U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach, *High-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures* (Springer, Berlin, 2004).
- [9] V.I. Punegov, K.M. Pavlov, A.V. Karpov, N.N. Faleev, *J. Appl. Cryst.*, **50**, 1256 (2017). DOI: 10.1107/S1600576717010123
- [10] M. Borchia, I. Fodchuk, M. Solodkyia, M. Baidakova, *J. Appl. Cryst.*, **50**, 722 (2017). DOI: 10.1107/S1600576717006574
- [11] I.V. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler, *Phys. Rev. B*, **85**, 125439 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.125439
- [12] Вебсайт Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований [Электронный ресурс]. URL: <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/beamlines/phaza/index.shtml> (дата обращения 22.03.21).
- [13] C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammlott, B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1366 (1980).
- [14] Н.А. Торхов, *ФТП*, **37** (10), 1205 (2003). [Пер. версия: 10.1134/1.1619513].
- [15] M. Svechnikov, *J. Appl. Cryst.*, **53**, 244 (2019). DOI: 10.1107/S160057671901584X
- [16] Website of I.I.G., Inc. [Электронный ресурс]. URL: <http://pcgrate.com> (дата обращения 22.03.21).
- [17] Л.И. Горай, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, Н.К. Поляков, А.С. Дашков, М.В. Свечников, А.Д. Буравлев, *ЖТФ*, **90** (11), 1906 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49982.108-20 [Пер. версия: 10.1134/S1063784220110134].
- [18] L.I. Goray, G. Schmidt, in: *Gratings: theory and numerical applications*, ed. by E. Popov, 2nd ed. (Presses Universitaires de Provence, 2014), p. 447. <https://www.fresnel.fr/files/gratings/Second-Edition/Chapter12.htm>
- [19] S.G. Podorov, N.N. Faleev, K.M. Pavlov, D.M. Paganin, S.A. Stepanov, E. Forster, *J. Appl. Cryst.*, **39**, 652 (2006). DOI: 10.1107/S0021889806025696
- [20] A.V. Subashiev, L.G. Gerchikov, A.N. Ipatov, *J. Appl. Phys.*, **96**, 1511 (2004). DOI: 10.1063/1.1763238
- [21] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815 (2001). DOI: 10.1063/1.1368156
- [22] H.E. Beere, J.C. Fowler, J. Alton, E.H. Linfield, D.A. Ritchie, R. Köhler, A. Tredicucci, G. Scalari, L. Ajili, J. Faist, S. Barbieri, *J. Cryst. Growth*, **278**, 756 (2005). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.172
- [23] Л.Г. Герчиков, А.С. Дашков, Л.И. Горай, А.Д. Буравлев, *ЖЭТФ*, в печати.