

06

## Структурное состояние эпитаксиальных слоев ZnO из измерений интегральной интенсивности трехволновых и двухволновых рефлексов

© Р.Н. Кютт<sup>1,2</sup>, С.В. Иванов<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

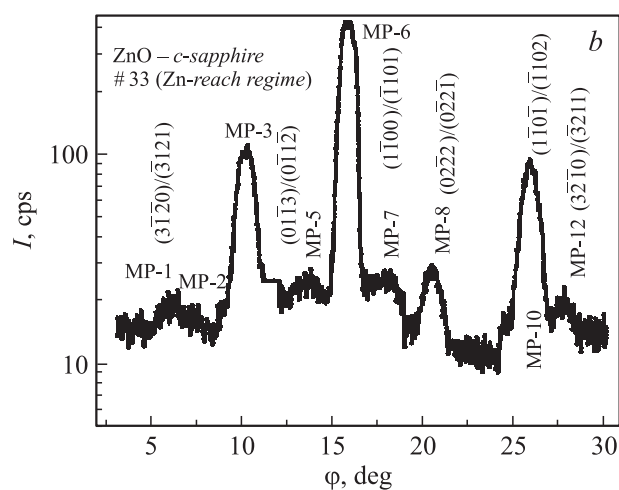
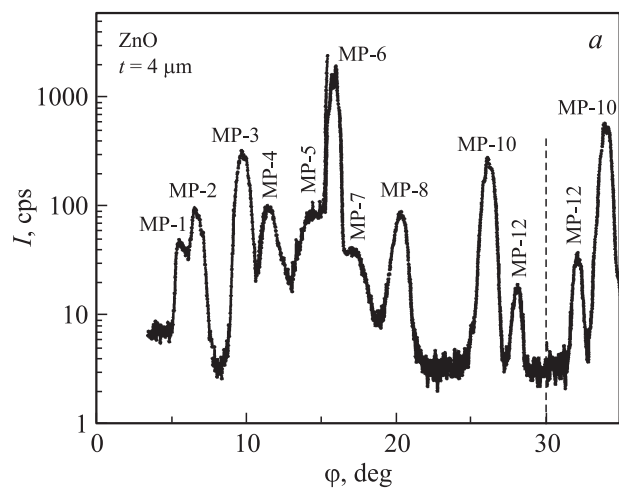
E-mail: r.kyutt@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2014 г.

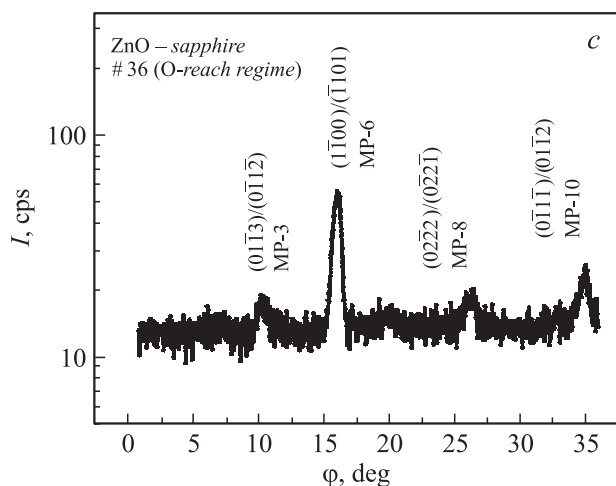
По методу Реннингера измерена трехволновая дифракция от эпитаксиальных слоев ZnO разной толщины и совершенства. Проанализирована интегральная интенсивность трехволновых рефлексов и сравнена с интенсивностью двухволновых Брэгг- и Лауэ-отражений. Показано, что для тонких слоев ZnO, выращенных с преобладанием потока кислорода, интегральная интенсивность как трехволновых пиков, так и Лауэ-рефлекса много меньше, чем для слоя такой же толщины, выращенного с преобладанием Zn. Этот факт объясняется наличием текстурированного подслоя в первом случае.

Благодаря высокой электронной проводимости и оптической прозрачности ZnO является перспективным материалом для применения в различных устройствах оптоэлектроники в фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра. В последние годы интерес к оксидам и твердым растворам на их основе значительно вырос благодаря экспериментальным наблюдениям стимулированного экситонного излучения вплоть до комнатной температуры.

В предыдущей работе [1] на основе двухволновой дифракции с использованием комбинации разных геометрий было изучено структурное совершенство нескольких эпитаксиальных пленок ZnO, выращенных методом МВЕ на *c*-сапфире. Из них пленка для образца 347 имела наибольшую толщину (4 nm), а для двух других образцов они были много тоньше (около 0.4 nm), при этом слой 33 выращивался с избытком потока Zn, а № 36 — с избытком кислорода.



Диаграммы Реннингера ( $\phi$ -сканирование) для эпитаксиальных слоев оксида цинка: *a* — образец 347, *b* — образец 33, *c* — 36.



Продолжение рисунка.

Из анализа полуширин дифракционных пиков на основе подхода, описанного в [2], были оценены плотности различных семейств дислокаций. Наиболее совершенными с этой точки зрения были образцы 347 и 33, наименее совершенным — образец 36.

В настоящей работе рентгенодифракционное исследование этих структур продолжено на основе измерений трехволновой дифракции. Следует отметить, что измерения трехволновой дифракции (диаграмм Реннинера) выявляют некоторые свойства кристаллических объектов, которые не были заметны при измерениях стандартной двухволновой дифракции.

На рисунке приведены диаграммы Реннинера от всех трех исследованных пленок ZnO. Они были измерены на двухкристальном дифрактометре путем азимутального  $\varphi$ -сканирования с первичным запрещенным рефлексом 0001 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. В положении каждого трехволнового пика измерялись кривые  $w$ -сканирования. Подробное описание методики измерений приведено в [3–4].

Диаграммы Реннинера для ZnO были впервые измерены и рассчитаны в работе [3]. Они должны состоять из 12 независимых трехволновых комбинаций, локализованных в угловом интервале в  $30^\circ$  между

**Таблица 1.** Интегральная интенсивность трехволновых пиков относительно самого интенсивного МР-6. Для МР-6 в скобках приведены абсолютные значения в cps · deg<sup>2</sup>

Образец	(3 $\bar{1}$ 20)	(02 $\bar{2}$ 3) МР-2	(01 $\bar{1}$ 3) МР-3	(12 $\bar{3}$ 3) МР-4	(1 $\bar{1}$ 00) МР-6	(02 $\bar{2}$ 2) МР-8	(1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ) МР-10	(3 $\bar{2}$ 10) МР-12
347	0.04	0.013	0.084	0.03	1(1580)	0.045	0.165	0.024
33	0.03		0.075		1(419)	0.03	0.16	0.04
36			0.06		1(34.6)		0.19	

каждыми направлениями  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Практически все эти пики мы наблюдаем для толстой эпитаксиальной пленки 347 (рисунок, *a*).

Анализируя уширения дифракционных пиков для слоев ZnO, мы наблюдаем те же закономерности, что и в эпитаксиальных слоях GaN. Пики на диаграммах Реннинера ( $\varphi$ -сканирование) мало меняются от образца к образцу и от рефлекса к рефлексу. Что касается пиков  $w$ -сканирования, то они гораздо более чувствительны к степени структурного совершенства слоев (см. табл. III [1]), но и для них имеет место одно общее свойство — зависимость от типа рефлекса. Наибольшее уширение испытывают пики тех трехволновых комбинаций, для которых вектора обратной решетки вторичного рефлекса имеют чистые горизонтальные (Лауэ-) составляющие, а наименьшее те комбинации, для которых велика брэгговская компонента (параллельная нормали к поверхности). Как было показано в [5], это свойство определяется как формой самих узлов обратной решетки, так и траекторией их пересечения сферы Эвальда при сканировании.

Интегральная интенсивность трехволновых рефлексов для исследованных слоев приведена в табл. 1. Соотношения интегральных интенсивностей относительно самого сильного рефлекса (10 $\bar{1}0$ )/(1 $\bar{1}01$ ) (шестого по порядку на диаграмме — МР-6) примерно одинаковы для всех трех структур. Что касается абсолютных значений, то они сильно разнятся. Это естественно для образца 347 (с наиболее толстой пленкой), но совершенно необъяснимо для двух других (одинаковой толщины). Для диаграммы Реннинера пики для более нарушенного образца 36 на порядок меньше, чем для образца 33, это касается всех трехволновых комбинаций.

**Таблица 2.** Рентгенодифракционные результаты для эпитаксиальных слоев ZnO

	347(4 μm)	33(0.4 μm)	36(0.4 μm)
$R_i(0002)-\text{Br}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
$R_i(10\bar{1}0)-\text{Laue}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-7}$
$R_i^*(1\bar{1}00)/(\bar{1}\bar{1}01)$	1580*	420	35
FWHM(0002)- $\theta$ -sc	30''	26''	930''
FWHM(10 $\bar{1}0$ )- $\theta$ -sc	50''	60''	370''
FWHM(1 $\bar{1}00$ )/( $\bar{1}\bar{1}01$ )	1690	3250''	4020''

\* Абсолютная интенсивность в единицах cps · deg<sup>2</sup>.

Поскольку интенсивность трехволнового рефлекса должна зависеть от интенсивности вторичного рефлекса, то у всех пленок была измерена интегральная интенсивность Лауэ-рефлекса 10 $\bar{1}0$  (в двухволновом варианте), входящего в комбинацию МР-6. Результаты измерений для него, а также для обычного симметричного брэгговского отражения 0002 приведены в табл. 2. Для сравнения степени совершенства слоев там же приложены значения угловых полуширин  $w$ -кривых для тех же рефлексов.

Интегральная интенсивность  $R_i$  двухволнового симметричного брэгговского отражения 0002 не сильно разнилась для обоих тонких слоев. С другой стороны, на диаграмме Реннинера пики для более нарушенного образца 36 на порядок меньше, чем для образца 33, это касается всех трехволновых комбинаций. Значения полуширин FWHM как  $\varphi$ , так и  $\theta$ -пиков отличаются для двух слоев, но не столь сильно. Плотности дислокаций, определенные из двухволновой дифракции, различались примерно на порядок (для краевых прорастающих  $10^9$  для № 33 и  $10^{10}$  см<sup>-2</sup> для № 36), при этом образцы 347 (толстый слой) и 33 практически не содержали винтовых дислокаций ( $< 10^6$ ), а в слое 36 их было около  $1.5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>.

Поскольку толщина слоев для образцов 33 и 36 такова, что ни первичная, ни вторичная экстинкция не могут внести никакого вклада в интенсивность, остается предположить, что для образца 36 в двухволновой брэгговской и в трехволновой дифракции задействованы слои разной толщины. Это подтверждается и результатами измерения

Лауэ-отражения, где для образца 36 его интенсивность оказалось много меньше, чем для образца 33.

Из интегральных интенсивностей двухволновых рефлексов была определена толщина слоев. При этом использовались известные формулы кинематической теории:

$$R_i = \frac{Q}{2\mu} \left( 1 - \exp(-2\mu t / \sin(\theta)) \right)$$

для симметричной геометрии Брэгга и

$$R_i = Q t \exp(-\mu t / \cos(\theta))$$

для симметричной геометрии Лауэ.  $Q$  есть интегральная рассеивающая способность единицы объема:

$$Q = (e^2/mc^2)^2 |F|^2 e^{-2M} \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)v_c^2}.$$

Здесь  $F$  — структурный фактор,  $\theta$  — брэгговский угол,  $v_c$  — объем элементарной ячейки,  $M$  — фактор Дебая–Валлера.

Для образца 33 значения толщины, полученные из геометрии Брэгга и геометрии Лауэ, близки по величине (соответственно 0.48 и 0.3  $\mu\text{m}$ ), хотя и отличаются от технологически заданных.

Для образца же 36 толщина, полученная из Лауэ-отражения (0.05  $\mu\text{m}$ ) значительно меньше, чем определенная из брэгговского отражения (0.25  $\mu\text{m}$ ), что показывает, что отражение от перпендикулярных к поверхности кристаллических плоскостей идет только от малого подслоя эпитаксиальной пленки. Это, очевидно, относится и к косым плоскостям, на что указывает падение интенсивности всех трехволновых пиков. В то же время симметричное брэгговское отражение от параллельных поверхности плоскостей идет со всей толщины. Это позволяет сделать вывод, что на глубине мы имеем текстурированный слой, в котором мелкие кристаллиты (возможно, и отдельные плоскости) развернуты на большие углы вокруг оси  $c$ , но при сохранении направления этой оси.

Отсюда следует, что приведенные выше плотности краевых и горизонтальных дислокаций для образца 36 относятся только к тонкому подслою эпитаксиальной пленки, так как для их определения в двухволновой геометрии использовались значения FWHM лауэвских рефлексов.

Итак, в настоящей работе были проведены измерения трехволновой рентгеновской дифракции на эпитаксиальных слоях ZnO разной толщины и разной степени совершенства. В результате анализа полученных данных показано наличие сильно нарушенного подслоя на глубине слоя ZnO, выращенного в потоке с избытком кислорода.

### Список литературы

- [1] *Ratnikov B.V., Kyutt R.N., Ivanov S.V., Scheglov M.P., Waag A.* // ФТП. 2010. Т. 44. С. 265–269.
- [2] *Ratnikov V.V., Kyutt R.N., Shubina T.V., Pashkova T., Monemar B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. A30–34.
- [3] *Blasing J., Krost A.* // Phys. Stat. Sol. 2004. V. 201. P. 17.
- [4] *Kyutt R.N.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 5. С. 81–88.
- [5] *Kyutt R.N., Scheglov M.P.* // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 861.