

Wpływ profilu interfejsów i zaburzeń grubości warstw w zwierciadłach Bragga na ich własności optyczne

Jarosław Gaca¹, Krystyna Mazur¹, Andrzej Turos¹, Marek Wesolowski¹, Marek Wójcik¹,
Agata Jasik², Jan Muszalski², Kamil Pierściński²

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: gaca-j@itme.edu.pl

²Instytut Technologii Elektronowej
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Streszczenie: Supersieci GaAs/AlAs i AlGaAs/AlAs przeznaczone do wykorzystania jako zwierciadła Bragga otrzymano za pomocą metody epitaksji z wiązki molekularnych MBE, jak i epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych LP MOVPE. Supersieci te różniły się między sobą grubościami warstw, liczbą powtórzeń warstwy podwójnej (Al)GaAs/AlAs, jak i warunkami technologicznymi w których je wytwarzano. Dla każdej supersieci wyznaczono jej profil składu chemicznego, wykorzystując do tego celu wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską (HRXRD), reflektometrię rentgenowską (XRR) oraz metodę wstecznego rozpraszania jonów (RBS), wspomagane analizą numeryczną. Szczególną uwagę zwracano na profil interfejsów pomiędzy warstwami i odstępstwa od zakładanej grubości warstw. Następnie stosując spektroskopię odbiciową dla każdej supersieci zmierzono spektralną zależność współczynnika odbicia. Pokazano zależność pomiędzy profilem składu chemicznego a zdolnością odbicia tych supersieci. Zidentyfikowano odstępstwa od typowej struktury zwierciadeł Bragga, którą stanowi supersieć o prostokątnym kształcie profilu składu chemicznego i zbadano ich wpływ na zdolność odbiciową tych zwierciadeł.

Słowa kluczowe: DBR, HRXRD, XRR, reflektometria optyczna

Effects of composition grading at heterointerfaces and variations in thickness of layers on Bragg Mirror quality

Abstract: GaAs/AlAs, and AlGaAs/AlAs superlattices to be used as Bragg mirrors have been grown by means of Molecular Beam Epitaxy (MBE) or Low-Pressure Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy (LP MOVPE) techniques. These superlattices have differed in terms of: the thickness of layers, the number of periods, and growth conditions. The chemical composition profile for each superlattice has been determined by means of High Resolution X-ray Diffraction (HRXRD), X-ray Reflectometry (XRR), as well as RBS characterization techniques, and at the same time a numerical analysis has been performed. Special attention has been paid to the profile of interfaces between succeeding layers and variations in the thickness of layers. Next, Optical Reflectance (OR) has been applied to measure the reflectivity spectra for each sample. It has been shown that there is a strong correlation between the optical reflectivity of DBR mirrors and their chemical composition profile and structural quality. A departure from the designed structure of the DBR has been identified and its influence on the DBR's reflectivity has been determined.

Key words: DBR, HRXRD, XRR, optical reflectivity

1. Wstęp

Zwierciadła Bragga (*Distributed Bragg Reflectors*, DBRs) składające się z periodycznie powtarzającej się sekwencji półprzewodnikowych warstw o wysokim i niskim współczynniku załamania są wykorzystywane w urządzeniach optycznych takich jak: lasery o emisji powierzchniowej z pionową wnęką rezonansową, pompowane optycznie lasery o emisji powierzchniowej z zewnętrzną wnęką rezonansową (VCSEL, VECSEL), fotodetektory z wnęką rezonansową, absorbery typu SESAM, modulatory natężenia światła [1 - 3]. Wszystkie te zastosowania nakładają najwyższe wymagania na zdolność odbiciową zwierciadeł Bragga, która często musi być wyższa niż 99,5%. Ćwierćfalowe zwierciadła Bragga oparte na supersieciach AlAs/(Al)GaAs, w których grubości warstw odpowiadają jednej czwartej długości fali dla której te zwierciadła zostały zaprojektowane, posiadają te własności.

Istnieją przynajmniej dwa powody, dla których precyzyjne określenie maksymalnej zdolności odbiciowej jest bardzo trudne. Pierwsza trudność polega na tym, że każda wartość eksperymentalna jest określana przez porównanie ze standardowym zwierciadłem, zwykle srebrnym. Jednakże, zdolność odbicia zwierciadła srebrnego nie przekracza 98,5%, co znacząco obniża precyzję oceny zdolności odbicia dla wartości powyżej 99%. Obecnie powód ten nie jest już tak istotny ponieważ istnieje możliwość nabycia i zastosowania w celach porównawczych innego zwierciadła Bragga o gwarantowanym współczynniku odbicia, który w tym przypadku może osiągnąć nawet wartość 99,9%. W tym przypadku, gdy takie zwierciadło jest dostępne, argument o obniżaniu precyzji oceny zdolności odbicia z powodu jakości zwierciadła do którego porównujemy, nie ma już zastosowania. Drugi powód wynika z faktu, że wysoka zdolność odbicia jest wynikiem interferencji wiązek ugiętych przez każdy interfejs pomiędzy warstwami o niskim i wysokim współczynniku

załamania. W konsekwencji, żeby dokładnie określić zdolność odbiciową, pomiar wymaga aby padająca wiązka światła miała postać fali płaskiej. Z tych powodów bezpośrednio, precyzyjne wyznaczenie maksymalnej zdolności odbiciowej jest bardzo trudne i trzeba odwoływać się do pomiarów pośrednich, to znaczy do pomiarów takich parametrów zwierciadeł, które mają wpływ na ich zdolność odbiciową. Do takich parametrów zalicza się: liczba powtórzeń warstwy podwójnej AlAs/(Al)GaAs, profil interfejsów, grubość warstw, jednorodność lateralna czy też periodyczność heterostruktury.

Jakość struktury supersieci (Al)GaAs/AlAs zależy głównie od warunków w jakich zachodzi epitaksja. Wpływ szybkości i temperatury wzrostu, czasu przerywania wzrostu w obszarach międzypowierzchniowych i stosunku pierwiastków III/V na strukturę supersieci (Al)GaAs/AlAs był wielokrotnie badany [4 - 6]. Wpływ wymienionych parametrów zależy od zastosowanej techniki epitaksjalnej. Z punktu widzenia epitaksji z wiązek molekularnych kluczowym parametrem jest temperatura wzrostu [7 - 8], zaś z punktu widzenia epitaksji z fazy gazowej - czas przerywania wzrostu [9 - 10]. Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na jakość heterostruktur jest liczba warstw, która tworzy daną heterostrukturę. W przypadku heterostruktur naprężonych przeprowadzono wiele badań i stwierdzono, że defekty są generowane na interfejsach [11 - 12]. W przypadku heterostruktur dopasowanych sieciowo do sieci krystalicznej podłoża brak jest dokładnych informacji na ten temat. Bhattacharya i in. [13] zaobserwowali stosując wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską, że w przypadku supersieci (Al)GaAs/AlAs otrzymywanych techniką LP MOVPE profil refleksów ulega degradacji wraz ze wzrostem liczby powtórzeń warstwy podwójnej. Można oczekiwać, że efekt ten może być nawet mocniejszy dla heterostruktur wytworzonych techniką MBE, szczególnie gdy wykorzystywana jest klasyczna komórka efuzyjna dla Ga, ponieważ w tym przypadku defekty pochodzenia galowego zwykle zaburzają front wzrostu [14 - 15]. Niezależnie od użytej metody epitaksjalnej, jednorodność grubości warstw zależy od prędkości obrotu podłoża. Strumień cząstek padających na powierzchnię próbki powinien być taki sam podczas wzrostu każdej monowarstwy, a to właśnie między innymi zależy od prędkości obrotu próbki. Co więcej rotacja krysztalu podłożowego nad grzejnikiem wygładza rozkład temperatury na powierzchni próbki a tym samym modyfikuje energię cząstek, co ma wpływ na ich ruchliwość powierzchniową. W przypadku techniki LP MOVPE grubość warstwy granicznej zależy od prędkości obrotu krysztalu podłożowego, co z kolei wraz z jej lateralną jednorodnością ma wpływ na jednorodność całej heterostruktury i w konsekwencji także na zdolność odbicia zwierciadła [16].

Metodą, która pozwala w sposób szybki i nieniszczący wyznaczyć wartości omawianych powyżej parametrów, jest wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD). W przypadku supersieci, których profil składu

chemicznego nie odbiega znacząco od zaplanowanego, rentgenowskie profile dyfrakcyjne mają stosunkowo prostą strukturę i są bardzo łatwe do interpretacji. Jak to wynika z niniejszej pracy, profil taki zawiera wiele refleksów satelitarnych, które leżą symetrycznie z obydwu stron tzw. refleksu głównego. Położenie kątowe refleksu głównego jest jednoznacznie wyznaczone przez prawo Bragga i średnią stałą sieci danej supersieci. Odległości kątowe pomiędzy sąsiednimi refleksami satelitarnymi, włączając w to refleks główny, są odwrotnie proporcjonalne do grubości warstwy podwójnej AlAs/(Al)GaAs równej okresowi supersieci. Gdy pojawia się potrzeba dokładnego wyznaczenia profilu składu chemicznego badanej supersieci należy stosować metody numeryczne. W tym celu należy symulować rentgenowski profil dyfrakcyjny na podstawie zadanego profilu składu chemicznego supersieci i tak długo modyfikować przyjęty do obliczeń profil składu chemicznego aż obliczony na jego podstawie rentgenowski profil dyfrakcyjny zostanie dopasowany do profilu eksperymentalnego.

W przypadku gdy struktura supersieci jest bardziej skomplikowana (czy to dlatego, że została tak zaplanowana, czy też na skutek zaburzeń procesu epitaksji) zachodzi obawa, że proces symulacji będzie bardzo czasochłonny, można wykorzystać inne techniki pomiarowe, których zastosowanie ułatwia rozszyfrowanie badanej heterostruktury i określenie jej profilu składu chemicznego. Do takich wspomagających technik można zaliczyć: reflektometrię rentgenowską (XRR) oraz metodę wstecznego rozpraszania jonów (RBS).

Jeśli wartości mierzonych parametrów zgadzają się z założeniami, to można oczekiwać, że zwierciadło jest wysokiej jakości i posiada zakładany współczynnik odbicia. Wiadomo z zasad optyki, że im większa różnica pomiędzy współczynnikami załamania kolejnych warstw, tym mniej powtórzeń warstwy podwójnej jest wymaganych do tego aby otrzymać wysoką zdolność odbicia. Dominujące ograniczenie wydajności tego typu struktur wynika z tego, że duża różnica w wartościach współczynnika załamania pomiędzy sąsiednimi warstwami idzie w parze z szerokością przerwy energetycznej w heterozłączeniu. W konsekwencji tworzą się wysokie bariery dla transportu nośników wstrzykiwanych do rejonów aktywnych, dając w efekcie wysoką oporność szeregową w strukturze lasera (np. VCSEL). Powszechnie stosowaną techniką mającą na celu obniżenie oporności jest zastosowanie szerokich/grubych, o zmiennym składzie chemicznym interfejsów pomiędzy warstwami [14 - 15]. Jak silnie wpływa profil interfejsu na oporność szeregową, może świadczyć przykład zaczerpnięty z [14]. Przygotowano trzy próbki wytworzone w urządzeniu MBE. Pierwsza próbka to konwencjonalne zwierciadło Bragga składające się z supersieci zawierającej 10 powtórzeń warstwy podwójnej o składzie chemicznym GaAs($d = 650 \text{ \AA}$)/Al_{0,7}Ga_{0,3}As($d = 750 \text{ \AA}$) – dla tego zwierciadła zmierzona oporność wyniosła 200 Ω . Próbka druga to zmodyfikowana supersieć w której w każdym powtórzeniu warstwy podwójnej wsta-

wiono warstwę pośrednią o składzie chemicznym GaAs($d = 450 \text{ \AA}$)/Al_{0,35}Ga_{0,65}As($d = 200 \text{ \AA}$)/Al_{0,7}Ga_{0,3}As($d = 550 \text{ \AA}$). Dla tego zwierciadła oporność wyniosła 5Ω . I wreszcie ostatnia trzecia próbka to zwierciadło, które zostało tak zmodyfikowane, że pomiędzy dwie warstwy o składzie chemicznym i grubościach jak w próbce drugiej, w każdym powtórzeniu warstwy podwójnej wstawiono supersieć zawierającą 10 powtórzeń warstwy podwójnej GaAs(10 \AA)/Al_{0,7}Ga_{0,3}As(10 \AA). W tym przypadku zmierzona oporność wynosiła 7Ω . Jak z tego widać obniżenie oporności było znaczące. Oznacza to, że spotykane w praktyce zwierciadła Bragga mogą charakteryzować się intencjonalnymi lub nieintencjonalnymi odstępstwami od periodyczności, zmiennymi grubościami warstw lub różnymi profilami interfejsów.

Celem pracy było zastosowanie wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej i spektroskopii odbiciowej do identyfikacji wyżej wymienionych odstępstw od typowej struktury zwierciadeł Bragga, którą stanowi supersieć o prostokątnym kształcie profilu składu chemicznego i zbadaniu ich wpływu na zdolność odbiciową tych zwierciadeł.

2. Eksperyment

Wzrost metodą MBE został przeprowadzony w trójkomorowym reaktorze Riber 32P. Reaktor wyposażony był w działo elektronowe do pomiaru dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED). Ciśnienie mierzone było za pomocą mierników Bayarda-Alperta, a temperatura za pomocą pirometru IRCON. Przed rozpoczęciem procesu wzrostu epitaksjalnego podłoże GaAs zostało poddane wygrzewaniu w temperaturze $620 \text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze As₄

żeby usunąć tlenki z powierzchni. Desorpcja tlenków została potwierdzona przez obserwację zmian *in situ* obrazu dyfrakcyjnego RHEED. Następnie podłoże było utrzymywane w temperaturze $620 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 5 minut, tak żeby odgazować resztkowe zanieczyszczenia z powierzchni i po upływie tego czasu ochłodzone do temperatury $580 \text{ }^\circ\text{C}$, aby można było rozpocząć epitaksję warstwy buforowej GaAs. Zarówno warstwy GaAs jak i AlAs wzrastały z szybkością $2,8 \text{ \AA/s}$ w nadmiarze arsenu przy rekonstrukcji powierzchni (2×4). Wzrost całej struktury AlAs/GaAs zwierciadła Bragga odbywał się nieprzerwanie w temperaturze $530 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wzrost metodą LP MOVPE odbywał się w reaktorze AIX 200 typu horyzontalnego, przy niskim ciśnieniu gazów (100 mbar). Trójmetylogal (TMGa), trójmetyloaluminium (TMAI) i arsenowodór (AsH₃) były używane jako prekursorzy, a wodór jako nośnik gazów. Temperatura wzrostu wynosiła $750 \text{ }^\circ\text{C}$, a stosunek V/III był równy 130 i utrzymywany na stałym poziomie dla wszystkich heterostruktur. Prędkości wzrostu dla GaAs, AlAs i Al_{0,33}Ga_{0,66}As wynosiły odpowiednio $6,3$, $2,1$ i $8,2 \text{ \AA/s}$.

Żeby zrealizować cel pracy szereg heterostruktur zaprojektowanych jako ćwierćfalowe reflektory Bragga, wytworzonych wyżej opisanymi metodami, zostało przebadanych za pomocą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania dyfrakcyjne w niektórych przypadkach były uzupełniane przez reflektometrię rentgenowską. Do badań użyto próbek różniących się nie tylko warunkami, w których były wytworzone, ale także różniących się profilem interfejsów, liczbą powtórzeń warstwy podwójnej, grubością warstw, a także takich, w których periodyczność struktury została zaburzona. Wszystkie próbki, które będą w dalszym ciągu omawiane w prezentowanej pracy są przedstawione w Tab. 1.

Dla każdej badanej próbki zmierzono rentgenowski

Próbka	Liczba powtórzeń okresu	Skład chemiczny warstw w obrębie okresu	Prędkość obrotowa (obroty na minutę)	Mierzona długość fali λ nm
MBE1	15	AlAs/GaAs	5	1051
MBE2	15	AlAs/GaAs	5	1054
MBE3	15	AlAs/GaAs	5	1170
MBE4	23	AlAs/GaAs	5	1120
MBE5	15	AlAs/GaAs	5	1068
MBE6	15	AlAs/GaAs	30	1065
MBE7	15	AlAs/GaAs	5	~ 1050
MBE8	15	AlAs/Al _{0,5} Ga _{0,5} As /GaAs/ Al _{0,5} Ga _{0,5} As	5	1023
MBE9	15	AlAs/GaAs	5	1020
LP MOVPE1	17	Al _{0,33} Ga _{0,67} As/AlAs	30	827
LP MOVPE2	17	Al _{0,33} Ga _{0,67} As/AlAs	75	835

Tab. 1. Zestaw zwierciadeł Bragga wytworzonych zarówno techniką MBE jak i LP MOVPE badanych w tej pracy.

Tab. 1. Collection of Bragg mirrors investigated in this work. The collection contains both mirrors manufactured by means of MBE and LP MOVPE techniques.

profil dyfrakcyjny w otoczeniu refleksu podłożowego GaAs (004). Badania te prowadzono zarówno z wykorzystaniem wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego w ITME stosując promieniowanie Cu K α o długości fali $\lambda = 0,15405$ nm, jak i korzystano ze źródeł promieniowania synchrotronowego w ESRF Grenoble, linia BM20. Analiza polegała na szukaniu najlepszego dopasowania pomiędzy eksperymentalnym rentgenowskim profilem dyfrakcyjnym, a policzonym przy zastosowaniu omówionego poniżej programu. Profil składu chemicznego dla którego zostało otrzymane najlepsze dopasowanie został uznany za opisujący rzeczywistą strukturę.

Pomiary współczynnika odbicia zostały wykonane w Instytucie Technologii Elektronowej. Jako źródło monochromatycznego światła wykorzystywano kwarcowo-wolframową lampę halogenową. Światło odbite od próbki było ogniskowane na detektorze krzemowym. Sygnał był wzmacniany przez zastosowanie standardowej techniki *lock-in* [17].

Pomiary metodą wstecznego rozpraszania jonów (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) były wykonywane przy zastosowaniu wiązki 1,7 MeV 4He w Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Dresden.

3. Symulacja rentgenowskich profili dyfrakcyjnych

Otrzymane wyniki eksperymentalne w postaci rentgenowskich profili dyfrakcyjnych były analizowane przy zastosowaniu analizy numerycznej. W tym celu użyto autorskiego programu komputerowego zaprojektowanego do symulacji rentgenowskich profili dyfrakcyjnych i opartego na dynamicznej teorii dyfrakcji w wersji Darwina [18].

3.1. Darwinowska teoria rozpraszania promieni rentgenowskich dla półnieskończonego kryształu

Przyjmuje się, że kryształ składa się z równoległych płaszczyzn atomowych o doskonałym lateralnym uporządkowaniu, a padająca na ten kryształ fala elektromagnetyczna jest falą płaską o jednostkowej amplitudzie. Każda płaszczyzna jest utworzona przez regularną sieć centrów rozpraszających. Darwin [18] pokazał, że sumowanie sferycznych fal elektromagnetycznych, generowanych przez wszystkie centra rozpraszające pod wpływem fali padającej o jednostkowej amplitudzie, daje w wyniku w punkcie odległym od kryształu falę odbitą o amplitudzie opisanej następującym wyrażeniem:

$$R = \frac{ir_e \lambda MF(2\theta)}{\sin(\theta)} \equiv -iq, \quad (1.1)$$

gdzie: $r_e = e^2/mc^2$ jest klasycznym promieniem elektronu, λ – długością fali promieniowania rentgenowskiego, $F(2\theta)$ – czynnikiem struktury, θ – kątem padania, M – liczbą atomów przypadających na jednostkę powierzchni.

Powyższe wyrażenie jest słuszne, gdy płaszczyzny atomowe posiadają rozciągłość przekraczającą rozmiar pierwszej strefy Fresnela:

$$L = \frac{2}{\sin(\theta)} \sqrt{\frac{\lambda r}{2}}, \quad (1.2)$$

gdzie r oznacza odległość pomiędzy kryształem a detektorem.

Zakłada się również, że fala elektromagnetyczna emitowana przez ustalone centrum rozpraszania nie zaburza pozostałych centrów tej samej płaszczyzny. Założenie to pozwala na obliczenie amplitudy fali płaskiej rozproszonej w kierunku fali padającej:

$$R_0 = \frac{ir_e \lambda MF(0)}{\sin(\theta)} \equiv -iq_0. \quad (1.3)$$

Z każdą płaszczyzną odbijającą związane są trzy fale: padająca, odbita i przechodząca. Fala przechodząca jest sumą fali rozproszonej w kierunku padania i fali padającej. Dla kolejnych płaszczyzn odbijających fala przechodząca przez n -tą płaszczyznę staje się falą padającą na płaszczyznę o numerze $(n + 1)$. Umożliwia to opisanie zjawisk dyfrakcyjnych przy użyciu tylko dwóch pól falowych związanych z falą padającą i odbitą.

Darwin wykazał, że amplitudy fal dla pary kolejnych płaszczyzn związane są ze sobą w następujący sposób:

$$S_r = -iq_r T_r + (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} S_{r+1}, \quad (1.4a)$$

$$T_{r+1} = (1 - iq_{0r}) e^{i\varphi_r} T_r - iq_r e^{i2\varphi_r} S_{r+1}, \quad (1.4b)$$

gdzie: T_r i S_r oznaczają amplitudy fali padającej i odbitej od płaszczyzny o indeksie r , faza $\varphi_r = 2\pi d \sin(\theta)/\lambda$, a d jest odległością pomiędzy rozpatrywanymi płaszczyznami atomowymi.

Dla wygody wyrażenia 1.4a i 1.4b przedstawia się w postaci:

$$S_r = \alpha_r T_r + \beta_r S_{r+1}, \quad (1.5a)$$

$$T_{r+1} = \gamma_r T_r + \delta_r S_{r+1}. \quad (1.5b)$$

Ponieważ na ogół kryształ podłożowy ma grubość większą od głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego przyjmuje się, że jest to kryształ o nieskończonej grubości, posiadający tylko jedną płaszczyznę graniczną na którą pada promieniowanie. To założenie znacząco upraszcza obliczenia. W dalszym ciągu przyjęte będzie także założenie, że w kryształach wszystkie płaszczyzny są identyczne, a zmiana amplitudy po przejściu fali padającej przez każdą z nich jest taka sama i nie zależy od jej indeksu, co oznacza, że: $T_{r+1} = xT_r$. Wstawiając to wyrażenie do równań 1.5 otrzymujemy:

$$\frac{S_0}{T_0} \equiv R_0 = \frac{\alpha}{1 - \beta x} \quad (1.6)$$

Ze względu na identyczność płaszczyzn atomowych występujących w równaniu 1.6 wielkości α oraz β nie mają przypisanych indeksów. S_0 i T_0 odnoszą się do górnej płaszczyzny kryształu i dlatego ich stosunek jest równy jego całkowitej zdolności odbiciowej. Stała zespolona x jest rozwiązaniem równania kwadratowego:

$$\beta x^2 + (\alpha\delta - \beta\gamma - 1)x + \gamma = 0 \quad (1.7)$$

Równania 1.6 i 1.7 mogą być rozwiązywane numerycznie, w rezultacie otrzymuje się zdolność odbiciową kryształu. Należy przy tym zawsze wybierać ten pierwiastek równania 1.7, który zmniejsza natężenie fali wraz ze wzrostem głębokości wnikania.

Założenie, że wszystkie płaszczyzny atomowe w kryształach są identyczne nie zawsze jest spełnione. Sytuacja taka ma miejsce na przykład dla kryształów związków A^mB^n , gdzie powtarza się para płaszczyzn atomowych, z których jedna jest obsadzona przez atomy grupy trzeciej, a druga przez atomy grupy piątej. Żeby móc w takim przypadku wykorzystać wyprowadzone wzory należy przekształcić wzory 1.4 tak, aby odnosiły się nie do pojedynczej płaszczyzny atomowej, a do powtarzającej się w kryształach sekwencji płaszczyzn atomowych. Postać wzorów w wyniku tej operacji nie ulega zmianie, zmienia się tylko znaczenie wyrażen wchodzących w skład tych wzorów, to samo odnosi się do wzorów 1.6 i 1.7. Tak więc opisana procedura obliczania zdolności odbicia może być stosowana do różnych typów kryształów, niekoniecznie tylko do tych w których wszystkie płaszczyzny atomowe są takie same.

3.2. Podstawy darwinowskiej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich dla heterostruktury

Rozpatrujemy sytuację w której na kryształach podłożym osadzona jest płaszczyzna atomowa o innym składzie chemicznym [18]. Ponieważ powierzchnię swobodną kryształu tworzy płaszczyzna o indeksie $r = 0$, to dodatkowej płaszczyźnie nadaje się indeks $r = -1$. Wykorzystując równania 1.3, 1.4 i 1.6 oraz wprowadzone oznaczenia otrzymujemy:

$$S_{-1} = \alpha_{-1}T_{-1} + \beta_{-1}R_0T_0 \quad (1.8a)$$

$$T_0 = \delta_{-1}T_{-1} + \delta_{-1}R_0T_0 \quad (1.8b)$$

Po uproszczeniu, równania 1.8a i 1.8b przyjmują postać:

$$\frac{S_{-1}}{T_{-1}} \equiv R_{-1} = \alpha_{-1} + \frac{\beta_{-1}\gamma_{-1}R_0}{1 - \delta_{-1}R_0} \quad (1.9)$$

R_{-1} jest zdolnością odbicia układu składającego się z doskonałego półnieskończonego podłoża i warstwy utworzonej z pojedynczej płaszczyzny atomowej, q_{-1} i $q_{0,-1}$ zależą tylko od składu chemicznego warstwy, a parametr ϕ_{-1} od którego zależą wartości parametrów β , γ i δ w wyrażeniu 1.9 zawiera informację o odległości pomiędzy podłożem a warstwą.

Powtarzając to postępowanie dla kolejnych płaszczyzn atomowych warstwy można stwierdzić, że równanie 1.9 daje się uogólnić do postaci:

$$R_r = \alpha_r + \frac{\beta_r^2 R_{r+1}}{1 - \delta_r R_{r+1}} \quad (1.10)$$

Płaszczyzna z indeksem $r + 1$ znajduje się poniżej płaszczyzny o indeksie r . W powyższy sposób otrzymuje się algorytm obliczania zdolności odbijającej dowolnej heterostruktury, którą można opisać jako zbiór dyskretnych płaszczyzn atomowych. Procedura jest następująca:

- obliczyć zdolność odbicia kryształu podłożowego R_0 stosując standardową teorię Darwina,
- obliczyć R_{-1} z równania 1.10 używając, jako danych wejściowych wielkości q_{-1} , $q_{0,-1}$, a także ϕ_{-1} odnoszących się do składu chemicznego i położenia płaszczyzny atomowej warstwy położonej bezpośrednio nad kryształem podłożowym,
- powtarzać operację z punktu „b”, dla kolejnych płaszczyzn atomowych warstwy, obliczając kolejno współczynniki R_{-2} , R_{-3} , ..., R_{-N} , gdzie N jest liczbą wszystkich płaszczyzn atomowych.

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

Praktyczne zastosowanie tego algorytmu polega na możliwości zmiany składu chemicznego każdej płaszczyzny atomowej tak długo, aż zostanie osiągnięte najlepsze dopasowanie pomiędzy symulowanym a eksperymentalnym rentgenowskim profilem dyfrakcyjnym. W praktyce symulację zaczyna się stosując informacje dotyczące profilu składu chemicznego jakie dostarczył twórca badanej heterostruktury. Jeśli rzeczywisty profil składu chemicznego odbiega znacząco od założonego przez producenta to można się spodziewać, że procedura poszukiwania właściwego profilu może być długotrwała. W tym przypadku wskazane jest stosowanie kilku niezależnych technik pomiarowych jednocześnie. Można w tym kontekście wymienić spektroskopię odbiciową i reflektometrię rentgenowską, a także inne metody np. RBS. W pracy zastosowano wszystkie trzy metody [19 - 20]. W przypadku ostatniej z wymienionych metod wyniki symulacji przeprowadzonej przy użyciu aplikacji

komputerowej o nazwie SIMRA [20] były używane jako dane wstępne dla symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego i odwrotnie. Podobnie postępowano w przypadku spektroskopii odbiciowej. Taka metoda postępowania znacząco skraca czas potrzebny do najlepszego dopasowania symulowanego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego do eksperymentalnego i tym samym do określenia rzeczywistego profilu składu chemicznego w badanych kryształach.

4. Rezultaty i dyskusja

Przedstawione w Tab. 1 próbki zostały podzielone na grupy różniące się charakterem odstępstwa od założonej struktury supersieci. W punkcie 4.1 przedstawiono rezultaty badań dotyczące dwóch próbek, wyhodowanych nominalnie w tych samych warunkach technologicznych i przy tych samych założeniach odnośnie ich struktury krystalicznej i profilu składu chemicznego. Próbki powinny być takie same, ale w przypadku jednej z nich nastąpiło niewielkie zaburzenie periodyczności na początkowym etapie wzrostu epitaksjalnego. W punkcie 4.2 omówiono rezultaty badań dwóch próbek supersieci wytworzonych w tych samych warunkach technologicznych i różniących się między sobą liczbą powtórzeń warstwy podwójnej AlAs/GaAs. Punkt 4.3 dotyczy dwóch supersieci wytworzonych techniką MBE oraz dwóch – techniką LP MOVPE. Każda para różni się między sobą tym, że prędkość obrotów podłoża w trakcie procesu osadzania była dla każdej z tych próbek inna. W punkcie 4.4 omówiono rezultaty badań supersieci, której proces wzrostu był bardzo niestabilny, wpływając zarówno na jej profil składu chemicznego jak i na jej optyczną zdolność odbicia. Była to jedyna próbka dla której zdolność odbicia okazała się być niższa od 99%. Punkt 4.5 poświęcony jest wynikom badań supersieci w której pomiędzy każdą warstwą GaAs i AlAs wprowadzono warstwę o pośrednim składzie chemicznym. Na zakończenie w punkcie 4.6 omówiono wynik badania lateralnej jednorodności supersieci wytworzonej techniką MBE.

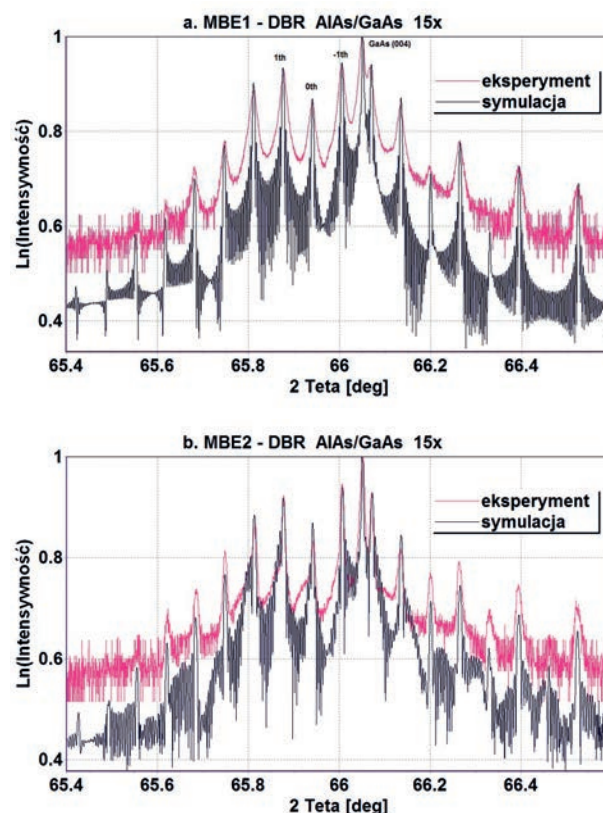
4.1. Zaburzenie profilu składu chemicznego supersieci występujące tylko na początkowym etapie procesu osadzania

Na Rys. 1a - 1b przedstawiono eksperymentalne i symulowane rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla procesów MBE1 i MBE2. W zamierzeniu obydwa procesy miały być identyczne, ale jak się okazało profile dyfrakcyjne różnią się pomiędzy sobą. W przypadku próbki MBE1 symulacja pokazała, że próbka zawiera 15 powtórzeń warstwy podwójnej. Każda warstwa podwójna składa się z warstwy GaAs o grubości 77 nm i warstwy AlAs o grubości 85 nm. Żadnych zaburzeń periodyczności nie wykryto w przeciwieństwie do próbki MBE2, w której na wczesnym

Warstwa GaAs	1	2	3	4	5 - 15
Grubość (nm)	56,5	65	70,5	73,5	79

Tab. 2. Grubości warstw GaAs w próbce MBE2.

Tab. 2. Thickness of the GaAs layers for sample MBE2.



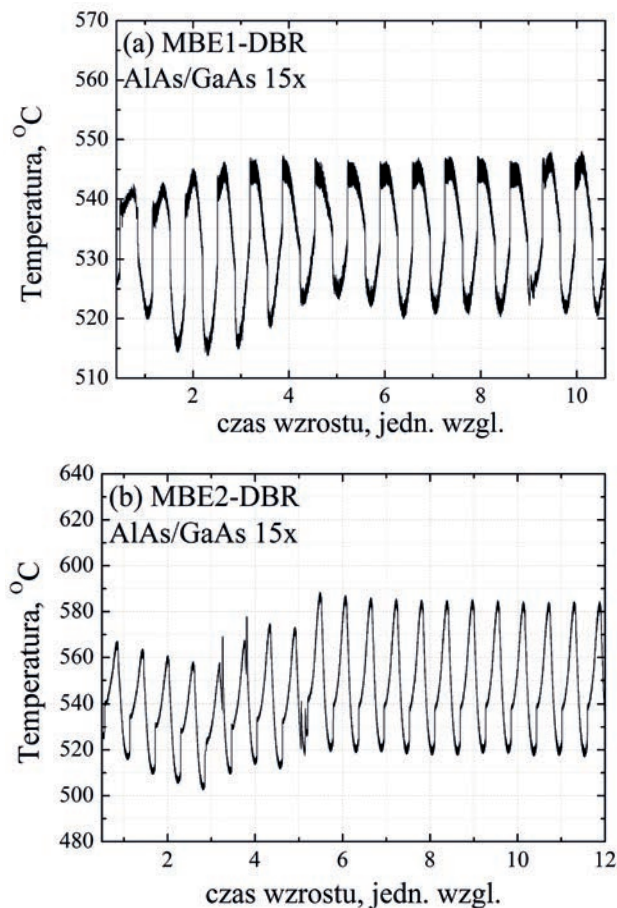
Rys. 1a, b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla procesów MBE1 i MBE2.

Fig. 1 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE1 and MBE2.

etapie procesu osadzania nastąpiło takie zaburzenie. Dopasowanie pomiędzy krzywą eksperymentalną a symulowaną dla próbki MBE2 zostało osiągnięte przy założeniu, że na początku procesu nie została zachowana periodyczność dla pierwszych czterech powtórzeń warstwy podwójnej. Wydaje się, że zaburzenie to dotyczy tylko warstw zawierających arsenek galu, które na początku procesu były cieńsze niż oczekiwano, jak to pokazuje Tab. 2.

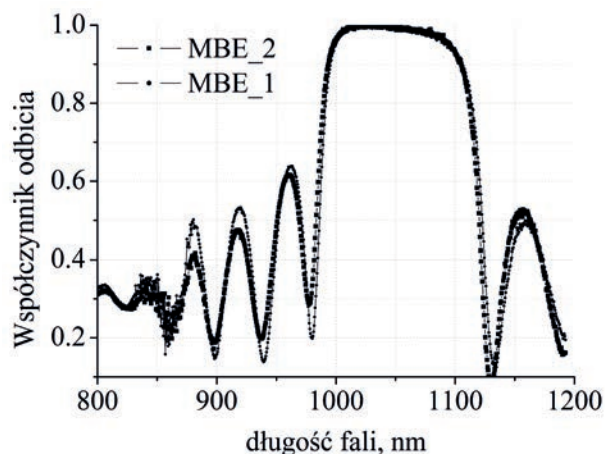
To zaburzenie periodyczności zostało potwierdzone przez pomiary pirometryczne, które były wykonywane w trakcie procesu wzrostu. Interpretacja sygnału zależy od struktury. W przypadku supersieci sygnał powinien być periodyczny, tak jak to ma miejsce na Rys. 2a. W przypadku sygnału z Rys. 2b na początku procesu wzrostu sygnał jest inny niż zarejestrowany później, co wskazuje na termiczną niestabilność na początku procesu i potwierdza wyniki analizy rentgenowskiej.

Na Rys. 3 przedstawiono widma odbicia dla próbek MBE1 i MBE2. Widoczne jest, że obydwie krzywe są bardzo do siebie podobne, zarówno jeśli chodzi o ich cało-



Rys. 2a, b. Sygnał pirometryczny dla próbek MBE1 i MBE2 otrzymany w trakcie procesu osadzania.

Fig. 2 a, b. Pyrometer signal for: samples a. MBE1, b. MBE2 measured during the deposition process.



Rys. 3. Widma odbicia dla próbek MBE1 i MBE2.

Fig. 3. Reflectivity spectra for samples MBE1 and MBE2.

ściowy przebieg, jak i maksymalną wartość odbicia. Centralne wysoko-odbiciowe plateau (*stop band*) rozciąga się w obydwu przypadkach w zakresie ~ 100 nm i jego centrum jest położone pomiędzy 1050 a 1070 nm. Takie rezultaty pomiarów widm odbicia oznaczają, że ten typ

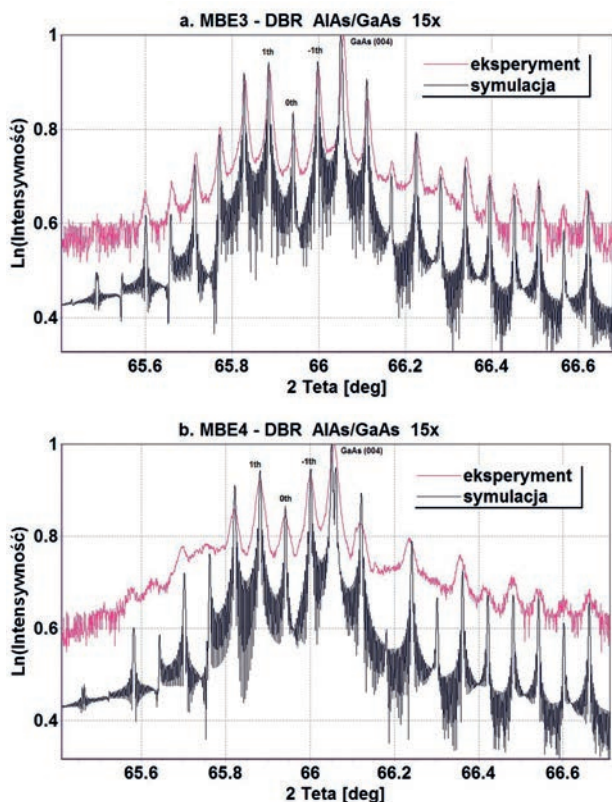
zaburzenia struktury nie ma zbyt wielkiego wpływu na zdolność odbicia próbki jeśli promieniowanie pada na jej nie zaburzoną stronę.

Porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek MBE1 i MBE2 widoczne jest, że podobnie jak widma odbicia są również bardzo podobne do siebie. Pozytcje kąto we refleksów satelitarnych są te same, a natężenia zaczynają się różnić dopiero dla satelitów wyższych rzędów. Jedy ną różnicą obserwowaną dla satelitów niskich rzędów jest pewna asymetria ich profilu w przypadku próbki MBE2.

Obserwacja, że podobieństwu rentgenowskich profili dyfrakcyjnych pochodzących od dwóch różnych supersieci towarzyszy podobieństwo ich widm odbiciowych nie jest przypadkowa. Wynika to z tego, że własności odbiciowe supersieci są determinowane przez widmo fourierowskie współczynnika załamania, zależące od profilu składu chemicznego jako funkcji położenia w kryształ [21]. W przypadku rentgenowskich profili dyfrakcyjnych występuje bardzo podobna sytuacja. Położenie i intensywność refleksów satelitarnych także zależą od transformaty fourierowskiej profilu składu chemicznego heterostruktury. Refleksy satelitarne niskich rzędów położone w pobliżu refleksu braggowskiego dają informację o ogólnym kształcie funkcji opisującej skład chemiczny jako funkcję położenia w kryształ (profil składu chemicznego), podczas gdy refleksy satelitarne wyższych rzędów opisują szczegóły, na przykład profil interfejsów [22]. W związku z tym, jeżeli z badań rentgenowskich wynika, że profile składu chemicznego dwóch supersieci niewiele różnią się między sobą, to należy oczekiwać, że także ich widma odbicia nie będą zbyt różnić, pod warunkiem, że jakość powierzchni próbek jest porównywalna. Fakt ten przemawia na korzyść postawionej we wstępie tezy, że na podstawie analizy rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego można wnioskować o zdolności odbicia supersieci [19 - 20]. Pozostaje odpowiedzieć na pytanie, jak należy w przypadku rentgenowskich profili dyfrakcyjnych i widm odbicia rozumieć słowo „podobne”, czyli, jak duża musi być deformacja zakładanej struktury supersieci aby spowodować znaczące odstępstwo od oczekiwanej zdolności odbicia. W przypadku dwóch omawianych powyżej próbek, ich analiza rentgenowska wykazała, że różnią się one tylko grubościami pierwszych kilku warstw GaAs (Tab. 2). Jak wykazano, praktycznie nie ma to wpływu na zdolność odbicia tych supersieci.

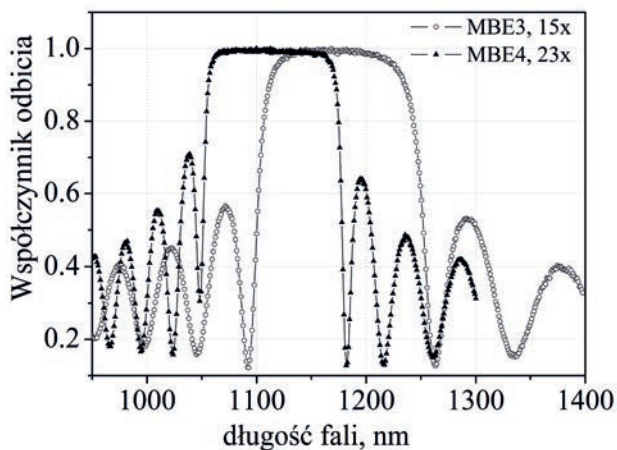
4.2. Różna liczba powtórzeń warstwy podwójnej

Współczynnik odbicia zwierciadeł Bragga zależy od liczby warstw podwójnych tworzących zwierciadło. Im większa liczba warstw podwójnych tym lepsza zdolność odbicia. Z drugiej strony, wraz ze wzrostem liczby warstw podwójnych tworzących lustro można oczekiwać także zwiększenia chropowatości interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami w wyniku zjawiska interdyfuzji,



Rys. 4 a, b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbek MBE3 i MBE4.

Fig. 4 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE3 and MBE4.

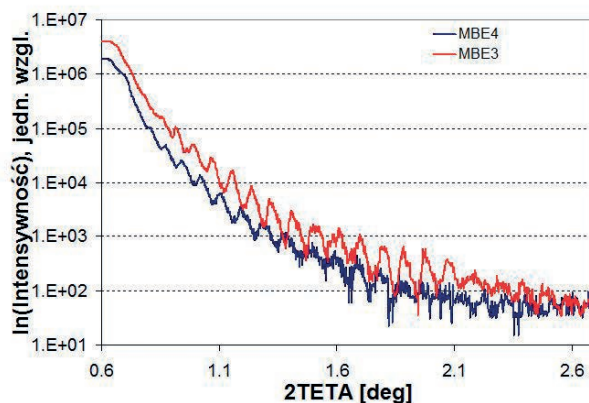


Rys. 5. Widma odbicia dla próbek MBE3 i MBE4.

Fig. 5. Reflectivity spectra for samples MBE3 and MBE4.

co może mieć również duży wpływ na zdolność odbicia zwierciadła [16]. Żeby zbadać, czy zwiększenie liczby warstw podwójnych ma wpływ na wzrost chropowatości interfejsów i jaki jest wypadkowy wpływ obydwu zjawisk na zdolność odbicia zwierciadła, zbadano dwie supersieci różniące się liczbą warstw podwójnych, dla których podstawowe warunki wzrostu epitaksjalnego były takie same (15 i 23 odpowiednio).

Na Rys. 4a - 4b, przedstawiono rentgenowskie profile



Rys. 6. Rentgenowskie profile reflektometryczne dla próbek MBE3 i MBE4.

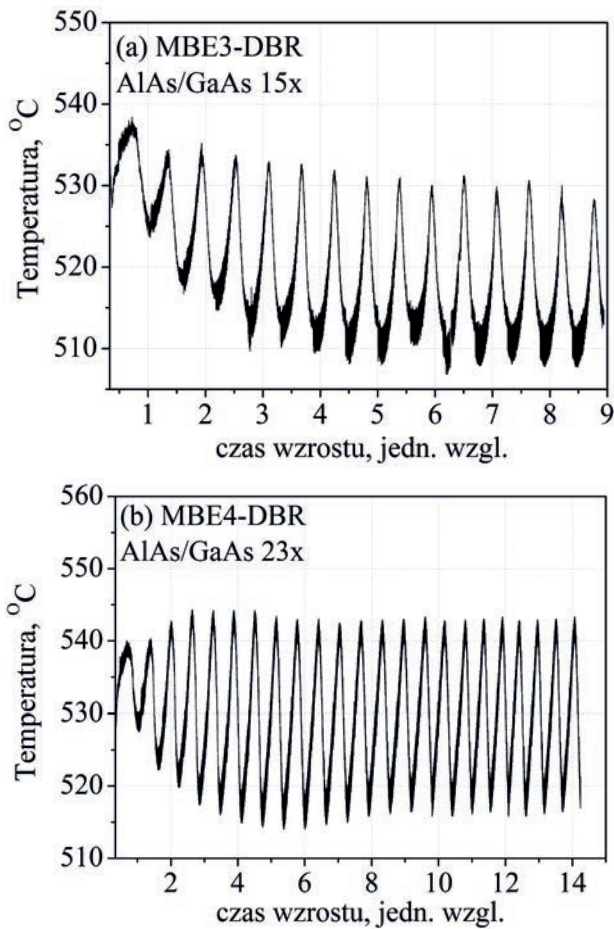
Fig. 6. X-ray reflectometric profiles for samples MBE3 and MBE4.

dyfrakcyjne dla próbek MBE3 i MBE4. Dopasowanie dla próbki MBE4 osiągnięto dla grubości warstwy GaAs równej 81,4 nm, a dla warstwy AlAs grubość wyniosła 94,1 nm. Dla próbki MBE3 odpowiednie grubości wynoszą 84,2 nm i 101,5 nm. Różnica w grubościach warstw pomiędzy obydwoma próbkami bierze się stąd, że w przypadku próbki MBE4 czas wzrostu każdej warstwy był trochę krótszy niż w przypadku próbki MBE3. Porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne z Rys. 4a - 4b widoczne jest, że refleksy satelitarne są bardziej poszerzone dla próbki MBE4 zawierającej 23 powtórzeń okresu w stosunku do próbki MBE3 zawierającej tylko 15 powtórzeń okresu. Poszerzenie to nie zależy praktycznie od rzędu refleksu.

Choć obydwie struktury różnią się liczbą powtórzeń warstwy podwójnej, to wydaje się, że nie ma dużej różnicy pomiędzy ich maksymalną zdolnością odbicia (Rys. 5). Spektralne przesunięcie w kierunku krótszych długości fali obserwowane dla próbki MBE4 jest konsekwencją krótszego czasu wzrostu każdej warstwy w porównaniu do próbki MBE3.

Prezentowane na Rys. 6 rentgenowskie krzywe reflektometryczne pokazują, że zanik oscylacji wraz ze wzrostem wartości kąta θ zachodzi szybciej dla próbki MBE4. Omówione powyżej rezultaty wskazują, że próbka oznaczona jako MBE4 ma gorszą jakość krystaliczną i większą chropowatość interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami [23] w porównaniu do próbki MBE3.

Analiza rentgenowska, zarówno dyfrakcyjna jak i reflektometryczna prowadzi do wniosku, że w obydwu próbkach nie obserwuje się zaburzenia periodyczności. Wniosek ten jest potwierdzany także przez pomiary pirometryczne prowadzone w czasie procesu epitaksji dla obydwu próbek. Jak widać z Rys. 7a - 7b, odczyt jest periodyczny, pomijając kilka pierwszych oscylacji. Ten brak periodyczności na samym początku oznacza, że pomiar jest zaburzony przez absorpcję i odbicie związane z kryształem podłożowym. Periodyczność sygnału pirometrycznego obserwowana dla obydwu próbek oznacza,



Rys. 7 a, b. Sygnał pirometryczny dla próbek: a) MBE3, b) MBE4 otrzymany w trakcie procesu osadzania.
 Fig. 7 a, b. Pyrometer signal for: samples a) MBE3, b) MBE4 measured during the deposition process.

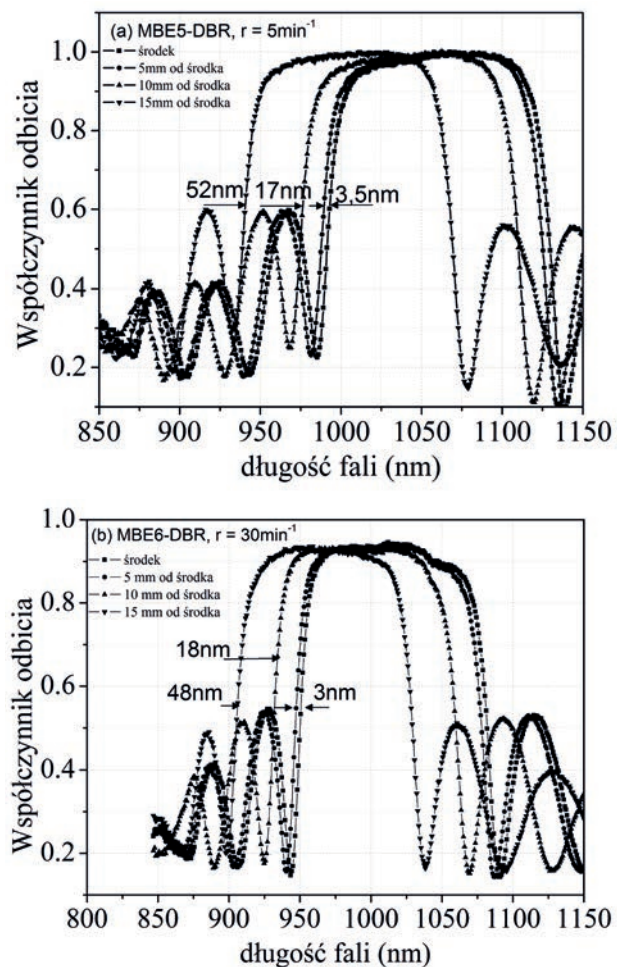
że warunki termiczne podczas wzrostu epitaksjalnego były w przypadku obydwu struktur podobne oraz że grubości kolejnych warstw podwójnych nie zmieniały się w miarę postępu procesu osadzania. Potwierdza to wnioski wypływające z analizy rentgenowskiej, że poszerzenie refleksów satelitarnych obserwowane dla próbki MBE4 jest wynikiem chropowatości interfejsów, a nie efektem zaburzenia periodyczności.

Podsumowując, nieco mniejsza grubość warstwy podwójnej w przypadku próbki MBE4 nie ma wpływu na ostateczny wynik. W sumie czas wzrostu całej próbki MBE4 jest większy niż w przypadku próbki MBE3, czego konsekwencją są bardziej chropowate interfejsy w próbce MBE4, ale zdolność odbiciowa obydwu próbek jest porównywalna.

4.3. Różna prędkość obrotu krysztala podłożowego w trakcie procesu wzrostu

Ostrość interfejsów i lateralna jednorodność grubości warstw są jednymi z najważniejszych parametrów charak-

teryzujących heterostruktury i mającymi bardzo istotny wpływ na funkcjonowanie przyrządów optoelektronicznych, na przykład kwantowych laserów kaskadowych. Obydwa te parametry można polepszyć poprawiając płaskość frontu wzrostu. Przy ustalonych warunkach epitaksjalnych (kinetycznych i termodynamicznych) dwuwymiarowy wzrost może być poprawiony przez zapewnienie jednorodnego transportu molekuł i ich jednorodnej inkorporacji do kryształu. Obydwa parametry są funkcjami prędkości obrotu krysztala podłożowego w trakcie procesu epitaksjalnego [24]. Typowa wartość prędkości obrotowej stosowana w procesach MBE wynosi 5 obrotów na minutę i jako taka została zastosowana w przypadku próbki MBE5.

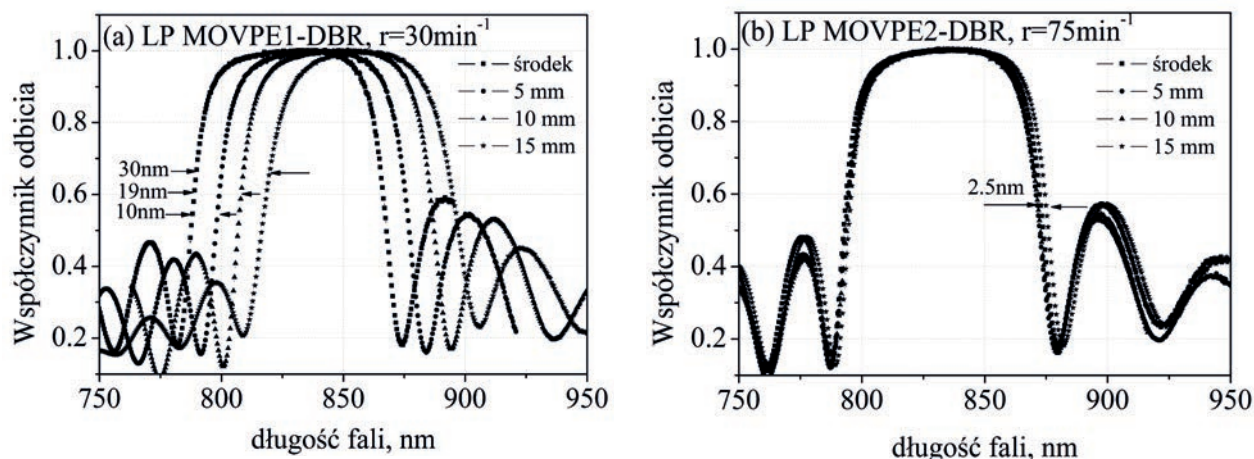


Rys. 8 a,b. Widma odbicia mierzone w kilku punktach wzdłuż promienia dla próbek MBE5 i MBE6.

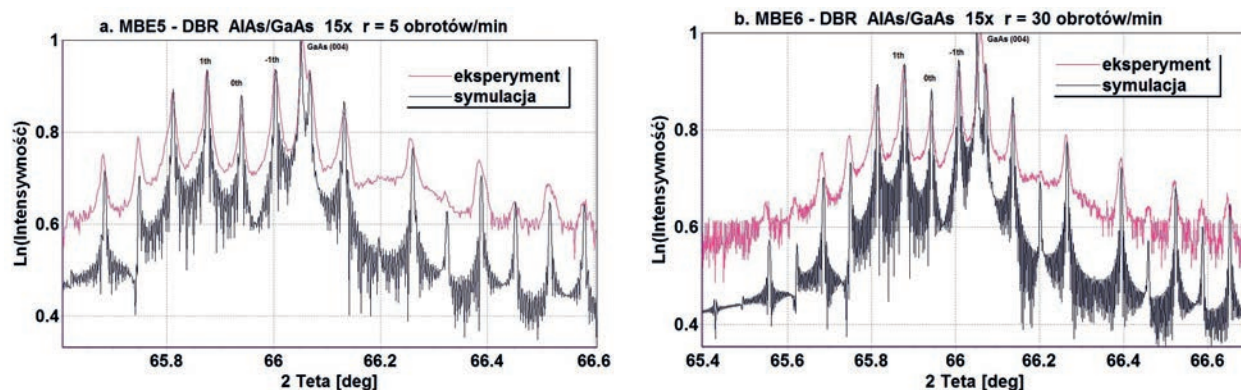
Fig. 8 a,b. Reflectivity spectra measured as a function of the distance from the centre of the sample for MBE5 and MBE6 samples.

W przypadku próbki MBE6 prędkość ta była 6 razy wyższa i wynosiła 30 obrotów na minutę.

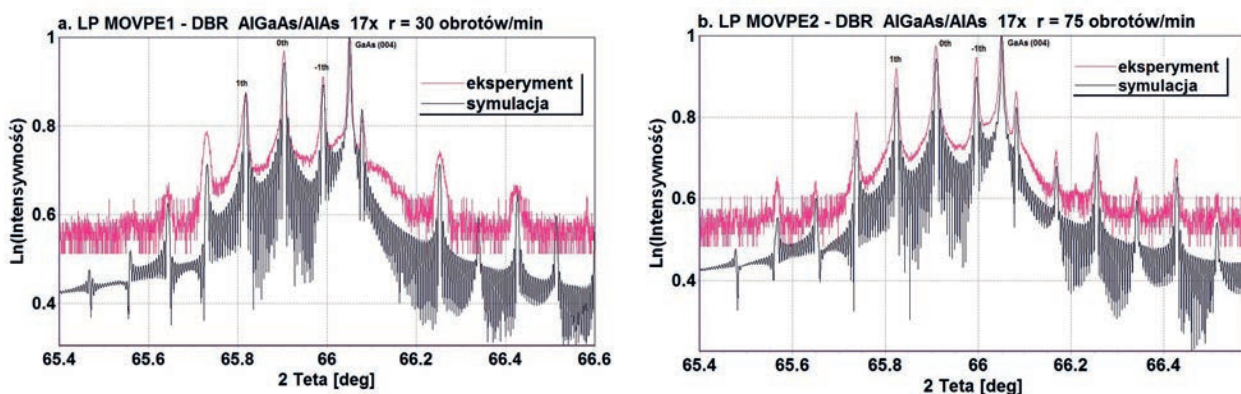
Obserwowane na Rys. 8a - 8b przesunięcie w kierunku krótszych długości fal wynika z trybu pracy maszyny MBE, w którym manipulator jest ustawiony standardowo. W tej pozycji w komorze RIBER 32 wiązki molekularne są wycelowane w środek próbki, co powoduje niejed-



Rys 9 a,b. Widma odbicia mierzone w kilku punktach wzdłuż promienia dla próbek LP MOVPE1 i LP MOVPE2.
 Fig. 9 a,b. Reflectivity spectra measured as a function of the distance from the centre of the sample for samples LP MOVPE1 and LP MOVPE2.



Rys. 10 a,b. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbek MBE5 i MBE6.
 Fig. 10 a,b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for samples MBE5 and MBE6.



Rys 11 a, b. Eksperymentalny i symulowany profil dyfrakcyjny dla próbek LP MOVPE2 i LP MOVPE2.
 Fig. 11 a, b. Experimental and simulated x-ray diffraction profile for LP MOVPE2 and LP MOVPE2 samples.

norodny wzrost warstwy. Grubość warstwy będzie się zmieniać wzdłuż promienia. Jak widać na Rys. 8a - 8b przesunięcia są podobne w obydwu próbkach. Oznacza to, że lateralna jednorodność struktury nie zależy od prędkości obrotu kryształu podłożowego.

Zupełnie inna sytuacja ma miejsce w przypadku techniki LP MOVPE (Rys. 9a - 9b). Widmo odbicia było mierzone co 5 mm zaczynając od środka próbki. Dla prędkości

obrotowej wynoszącej 30 obrotów na minutę obserwuje się przesunięcie w kierunku mniejszych długości fali. Dla prędkości obrotowej wynoszącej 75 obrotów na minutę, grubości warstw stają się jednorodne z wyjątkiem punktu sytuowanego 15 mm od centrum próbki, gdzie w dalszym ciągu obserwuje się przesunięcie długości fali o 2,5 nm. Obserwuje się także istotny wzrost grubości w rejonie położonym o 1 mm od krawędzi próbki. W przypadku

techniki LP MOVPE prędkość obrotu podłoża jest istotnym parametrem mającym wpływ na lateralną jednorodność próbki. Niemniej poprawa doskonałości krystalicznej w kierunku wzrostu wraz ze wzrostem szybkości obrotów jest obserwowana niezależnie od stosowanej techniki epitaksjalnej.

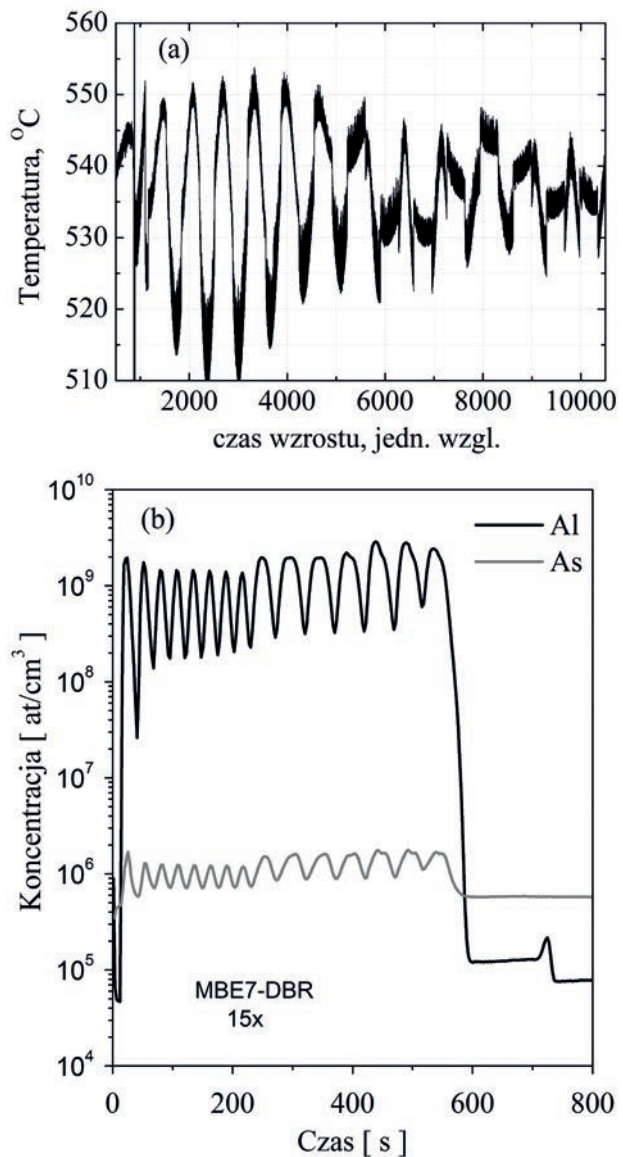
Na Rys. 10a - 10b oraz 11a - 11b, przedstawione są rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek wytwarzanych obydwoma technikami. Porównując te krzywe widoczne jest, że te, które pochodzą od próbek MBE6 i LP MOVPE2 mają węższe i lepiej wykształcone refleksy satelitarne. Oznacza to, że struktura krystaliczna ulega poprawie wraz ze wzrostem prędkości obrotowej podłoża w trakcie procesu epitaksjalnego, niezależnie od stosowanej techniki epitaksjalnej. Zależność ta może być wyjaśniona bardziej jednorodnym rozkładem temperatury w przypadku większej prędkości obrotowej, co prowadzi do bardziej ujednoczonej mobilności materiału na powierzchni rosnącego kryształu i daje w efekcie bardziej jednorodny rozkład prawdopodobieństwa inkorporacji.

Ze względu na konieczność kontroli wielu warunków kinetycznych i termodynamicznych w przypadku techniki LP MOVPE bardzo trudno jest wytworzyć heterostrukturę z ostrymi interfejsami [24]. Dwukrotna redukcja obrotów podłoża przy zachowaniu pozostałych niezmiennych warunków prowadzi do poszerzenia interfejsów i zaburzenia periodyczności. Widać to wyraźnie, porównując rentgenowskie profile dyfrakcyjne dla próbek oznaczonych LP MOVPE1 i LP MOVPE2 na Rys. 11a - 11b. Refleksy satelitarne wyższych rzędów dla próbki LP MOVPE1 są poszerzone i mają niższe natężenie w porównaniu do analogicznych refleksów dla próbki LP MOVPE2. Profile teoretyczne prezentowane na rysunku były liczone przy założeniu ostrych interfejsów w każdym z 17 powtórzeń warstwy podwójnej supersieci AlAs/Al_{0,36}Ga_{0,64}As przy założonej grubości warstw 61,8 i 60,3 nm. Zakładana i otrzymana z obliczeń grubość różni się o 2,5%. Taka sama różnica została otrzymana dla rezonansowej długości fali.

4.4. Niestabilny wzrost supersieci

Na Rys. 12a przedstawiono sygnał pirometryczny dla próbki oznaczonej jako MBE7, dla której proces wzrostu był bardzo niestabilny i zanotowano znaczące zmiany warunków w czasie jego trwania.

Można zauważyć, że gdzieś w połowie przebiegu tego procesu sygnał pirometryczny uległ znaczącej zmianie, pozostając w dalszym ciągu periodycznym. Oznacza to, że proces wzrostu uległ zakłóceniu. Profil SIMS przedstawiony na Rys. 12b, pokazuje, że różnica pomiędzy pierwszą a drugą częścią procesu wzrostu epitaksjalnego jest związana ze zmianą strumienia aluminium. Po zmianie strumień pozostaje na niższym, ale stałym poziomie. W związku z tym oczekuje się, że po zmianie warunków wzrostu warstwy AlAs będą cieńsze, a grubości warstw

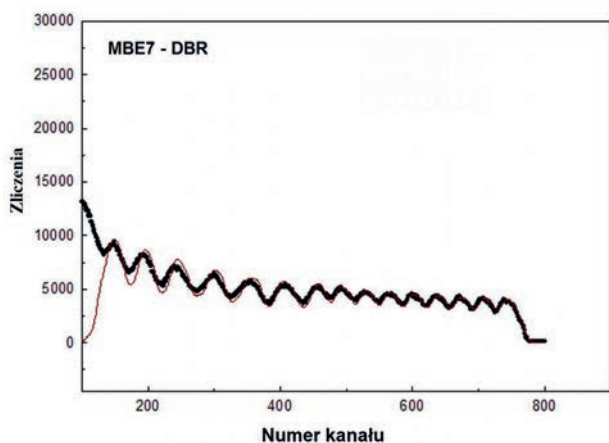


Rys. 12. Sygnał pirometryczny: (a) i profile SIMS, (b) dla próbki MBE7

Fig. 12. Pyrometer signal: (a) and SIMS profiles, (b) for sample MBE7.

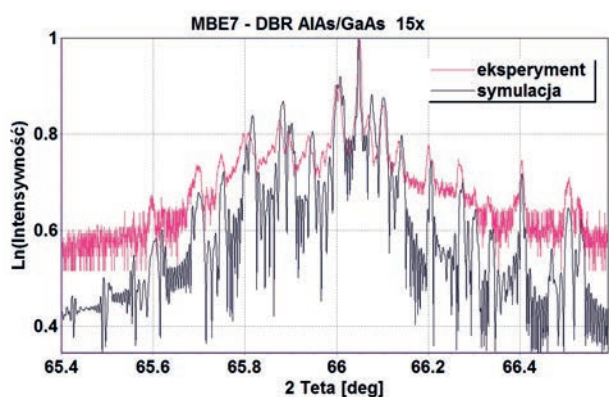
GaAs pozostaną niezmiennymi. Wynik ten został potwierdzony przez pomiary RBS [17].

Poznanie struktury próbki MBE7 tylko na podstawie badań opartych o dyfraktometrię rentgenowską okazało się być procesem trudnym i długotrwałym. Żeby proces ten przyspieszyć, równoległe z badaniami dyfraktometrycznymi prowadzono badania tej próbki metodą RBS. W tym przypadku symulację rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego i symulację widma RBS prowadzono równoległe w ten sposób, że model kryształu użyty do symulacji w jednej metodzie w przypadku otrzymania dobrej zgodności pomiędzy wynikiem eksperymentalnym a symulowanym był używany jako dane wejściowe w drugiej metodzie. Procedura ta była powtarzana tak długo aż dobre dopasowanie pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a wynikiem symulacji zostało osiągnięte obydwoma



Rys. 13. Eksperymentalne i symulowane za pomocą programu SIMRA widmo RBS dla próbki MBE7.

Fig. 13. Fit of SIMRA simulation (red line) to experimental RBS spectra for sample MBE7.

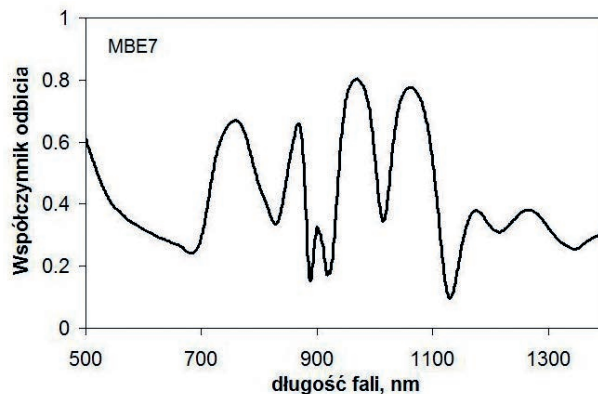


Rys. 14. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbki MBE7

Fig. 14. Measured and simulated x-ray diffraction profiles for sample MBE7.

metodami. Metoda weryfikacji rezultatów otrzymanych jedną metodą przez rezultaty otrzymane drugą okazała się wydajna i pozwoliła dość szybko, w porównaniu do każdej metody oddzielnie, uzyskać poprawne grubości warstw tworzących badaną supersieć.

Badania dyfraktometryczne wykazały w przypadku próbki MBE7, że pierwsze siedem powtórzeń warstwy podwójnej supersieci, licząc od podłoża, zawiera warstwy AlAs o grubości 82 nm i warstwy GaAs o grubości 79 nm, po których następuje osiem powtórzeń okresu, w których warstwy AlAs mają grubość 25,5 nm, a grubości warstw GaAs pozostają bez zmiany. Badania metodą RBS (Rys. 13) dają wyniki nieznacznie różniące się. Według tej metody grubości warstw w części przylegającej do podłoża wynoszą odpowiednio 84 nm dla warstw AlAs i 79 nm dla warstw GaAs, a w górnej części 24 nm dla warstw AlAs i 74 nm dla warstw GaAs. Rezultaty otrzymane metodą RBS sugerują także istnienie pewnego rozrzutu grubości warstw w obrębie dolnej grupy warstw, czego nie potwierdzają wyniki otrzymane metodą dyfrakcyjną. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że dokładność wyznaczenia grubości warstwy metodą RBS maleje wraz



Rys. 15 Widmo odbicia dla próbki MBE7.

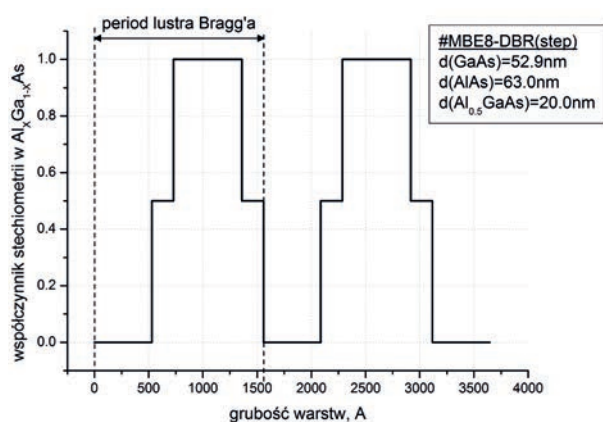
Fig. 15. Measured reflectivity spectra for sample MBE7.

ze wzrostem głębokości, na której prowadzony jest pomiar i dokładność ta jest mniejsza niż przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej. Obydwie metody potwierdzają wnioski wynikające z analizy profili otrzymanych przez pomiary SIMS i pirometryczne.

Omawiana próbka MBE7 jest jedyną, dla której optyczna zdolność odbicia była niższa od 99%. Jednocześnie jej widmo odbicia charakteryzuje się bardzo dużym zaburzeniem widocznym w obszarze centralnego wysoko-odbiciowego plateau (Rys. 15).

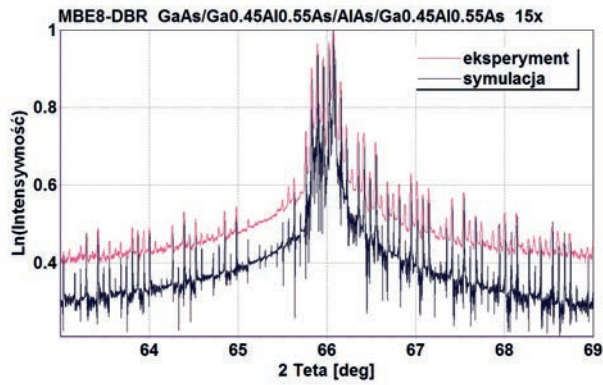
4.5. Modyfikacja supersieci przez wstawienie warstw o pośrednim składzie chemicznym

Wszystkie omawiane dotychczas próbki charakteryzowały się ostrymi interfejsami, które mogą prowadzić do wysokiej oporności urządzenia. Typową metodą obniżania tej oporności jest wprowadzanie pomiędzy sąsiednie warstwy różniące się składem chemicznym warstw o pośrednim składzie chemicznym [14 - 15]. Sytuacja taka ma właśnie miejsce w próbce oznaczonej jako MBE8. W próbce tej pomiędzy kolejnymi warstwami wprowadzono pośrednią, stosunkowo ciekłą warstwę $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$. W rezultacie otrzymano heterostrukturę, w której powtarza się



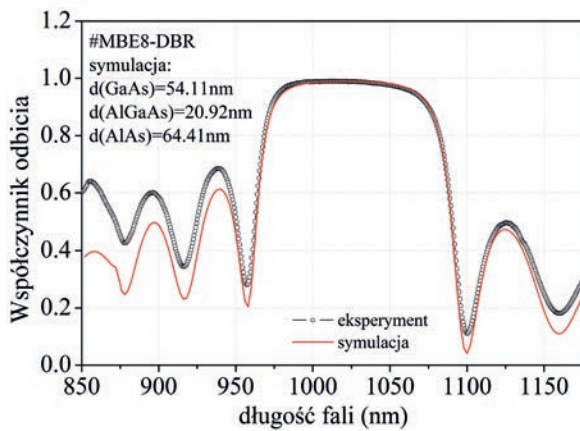
Rys. 16. Schemat struktury próbki MBE8, narysowane są tylko 2 periody z 15.

Fig. 16. Structure of sample MBE8, only 2 periods out of 15 have been drawn.



Rys. 17. Eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla próbki MBE8.

Fig. 17. Experimental and simulated x-ray diffraction profiles for sample MBE8.



Rys. 18. Eksperymentalne i symulowane widmo odbicia dla próbki MBE8.

Fig. 18. Experimental and simulated reflectivity spectra for sample MBE8.

warstwa poczwórna AlAs/Al_{0,5}Ga_{0,5}As/GaAs/Al_{0,5}Ga_{0,5}As. Schemat tej struktury jest prezentowany na Rys. 16.

Na Rys. 17 przedstawiono eksperymentalny i symulowany rentgenowski profil dyfrakcyjny dla tej próbki. Profil eksperymentalny został zmierzony z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego w ESRF Grenoble na linii BM20. Użycie promieniowania synchrotronowego pozwoliło stosunkowo szybko zarejestrować profil w szerokim zakresie kątowym, co było bardzo istotne w tym przypadku, ponieważ rejestracja tak wielu refleksów satelitarnych pozwala na dokładne określenie profilu interfejsu. Prezentowany na Rys. 17 symulowany profil został policzony dla następującego modelu supersieci: sekwencja czterech warstw o grubościach d: d(GaAs) = 53,7 nm, d(Al_{0,55}Ga_{0,45}As) = 20,1 nm, d(AlAs) = 66,3 nm, d(Al_{0,55}Ga_{0,45}As) = 20,1 nm, powtórzona 15 razy. Założono ostre interfejsy pomiędzy kolejnymi warstwami. Widoczna jest duża zgodność między prezentowanymi profilami, różnice zaczynają się pojawiać dopiero dla refleksów satelitarnych wysokich rzędów, co prawdopodobnie jest związane z niezerową chropowatością interfejsów pomię-

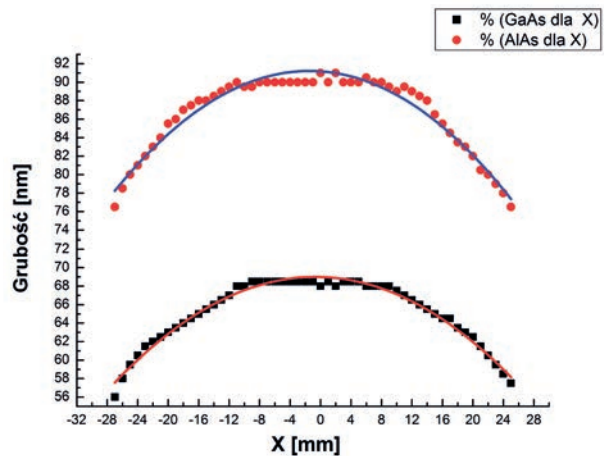
dzy warstwami. Oznacza to, że profil składu chemicznego tej supersieci niewiele odbiega od założonego.

Na Rys. 18 przedstawiono eksperymentalne i symulowane widmo odbicia dla próbki oznaczonej jako MBE8. Widmo odbicia zostało policzone na podstawie wzoru podanego przez Sale [25]. Żeby policzyć współczynnik załamania „n” dla GaAs, AlAs i AlGaAs dla danej energii fotonów wykorzystano wzór Kokubo i Ohta [26].

Cechą charakterystyczną tego zwierciadła Bragga jest bardzo wysoka maksymalna wartość współczynnika odbicia, zarówno policzona jak i zmierzona (Rys. 18). Wartość ta nie ustępuje tym, które obserwuje się dla zwierciadeł opartych o supersieci, w których warstwy o pośrednim składzie chemicznym nie występują. Potwierdza to informacje, że z punktu widzenia własności odbiciowych zwierciadeł Bragga modyfikacja struktury polegająca na wprowadzeniu warstw o pośrednim składzie chemicznym pomiędzy warstwy GaAs i AlAs nie stanowi przeszkody, a uzyskuje się znaczące obniżenie oporności.

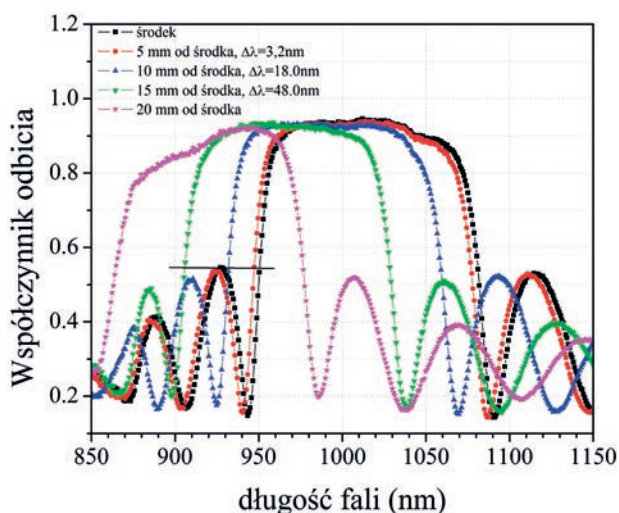
4.6. Lateralna jednorodność supersieci

Omawiane przy okazji badania próbek MBE5 i MBE6 zjawisko lateralnej niejednorodności grubości warstw, które, jak zostało wtedy wykazane zależy od prędkości obrotowej podłoża w trakcie procesu osadzania, jest na tyle istotne dla jakości wytwarzanych heterostruktur, że zasługuje na szczegółowe zbadanie. Do tego celu wykorzystano próbkę oznaczoną jako MBE9 [27]. Próbką ta, to supersieć składająca się z 15 warstw podwójnych AlAs/GaAs wytworzona na podłożu GaAs:Si o orientacji (001) ± 0,5, średnicy równej 50,8 ± 0,4 mm i grubości 425 - 475 μm. Do wyznaczenia lateralnej jednorodności tej próbki wykorzystano wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską i spektroskopię odbiciową. Żeby wyznaczyć lateralną niejednorodność profilu składu chemicznego



Rys. 19. Grubości warstw AlAs i GaAs dla próbki MBE9 w funkcji odległości x od krawędzi próbki.

Fig. 19. Thickness of the AlAs and GaAs layers for sample MBE9 as a function of distance from the edge of the sample.



Rys. 20. Widma odbicia dla próbki MBE9 mierzone od krawędzi próbki.

Fig. 20. Reflectivity spectra for sample MBE9 measured from the edge of the sample.

wykonano pomiary rentgenowskich profili dyfrakcyjnych w otoczeniu (004) refleksu podłożowego GaAs. Pomiary były wykonywane w dwu prostopadłych kierunkach zaczynając od krawędzi próbki i przemieszczając się wzdłuż jej średnicy co jeden milimetr. Dla każdego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego zmierzonego w ten sposób, wykonano symulację komputerową, znajdując najlepiej dopasowany profil teoretyczny. Z wyników symulacji wyznaczono grubości warstw GaAs i AlAs w funkcji odległości od krawędzi próbki (Rys. 19).

Stwierdzono, że istnieje rejon w środkowej części próbki, w którym obserwuje się stałą grubość warstw AlAs i GaAs. Obszar ten zajmuje około 25% powierzchni próbki. W miarę oddalania się od niego grubości warstw maleją. Na krawędzi próbki grubości warstw są mniejsze o ~ 15 - 20% w stosunku do tych ze środka próbki.

Ten wynik został potwierdzony przez pomiary w zakresie spektroskopii odbiciowej (Rys. 20), gdzie można zaobserwować coraz większe przesunięcie widm odbicia w kierunku mniejszych długości fal w miarę oddalania się od centrum próbki. Otrzymany rezultat pokazuje, w którym rejonie kryształu należy się spodziewać supersieci o parametrach zgodnych z tymi, które założono.

5. Podsumowanie i wnioski.

Przedmiotem pracy było zbadanie wpływu profilu interfejsów i zaburzeń grubości warstw w zwierciadłach Bragga na ich własności optyczne. W tym celu wykorzystano przede wszystkim wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską, zarówno z użyciem konwencjonalnego źródła promieniowania (lampa rentgenowska), jak i promieniowania synchrotronowego, a także spektroskopię odbiciową. Gdy było to możliwe i celowe stosowano także techniki wspomagające takie jak: reflektometria

rentgenowska oraz metoda RBS. Pierwszy etap pracy polegał na stwierdzeniu, na ile metody rentgenowskie są w stanie pomóc w ustaleniu optymalnych warunków wzrostu heterostruktur stosowanych jako zwierciadła Bragga oraz jak przypadkowe odstępstwa od zaplanowanego profilu składu chemicznego wpływają na optyczną zdolność odbicia. W tym celu zbadano wpływ warunków w których zachodził wzrost epitaksjalny (rodzaj stosowanej technologii epitaksjalnej, temperatura, prędkość obrotów podłoża, czas przebywania w reaktorze) na profil składu chemicznego badanej heterostruktury. Należało także określić zdolność metody rentgenowskiej do odpowiedzi na pytanie, na ile rzeczywisty profil składu chemicznego badanej heterostruktury odbiega od zakładanego. To, co było istotne w tym przypadku, to możliwość określenia czułości metody na takie zjawiska jak: odstępstwa od założonego składu chemicznego i planowanej grubości warstw tworzących supersieć, zaburzenia periodyczności profilu składu chemicznego, odstępstwa od lateralnej jednorodności grubości warstw. Żeby odpowiedzieć na te pytania wykonano serię badań supersieci AlAs/GaAs i AlGaAs/AlAs zaprojektowanych jako zwierciadła Bragga. Rezultatem tych badań było stwierdzenie, że posługując się wymienionymi technikami pomiarowymi możliwe jest w przypadku zwierciadeł Bragga opartych na supersieciach AlGaAs/AlAs:

- wyznaczenie profilu składu chemicznego w kierunku wzrostu supersieci metodą symulacji rentgenowskich profili dyfrakcyjnych, w tym struktury interfejsów (rozdział 3 i 4, punkty 4.1 – 4.6),
- stwierdzenie utraty periodyczności supersieci i korzystając z innych metod, takich jak na przykład RBS, SIMS czy pomiary pirometryczne, stwierdzenie na jakim etapie procesu epitaksji to nastąpiło (rozdział 4, punkty 4.1 i 4.4),
- stwierdzenie występowania chropowatości interfejsów (rozdział 4, punkt 4.2),
- stwierdzenie zależności pomiędzy całkowitą grubością supersieci (liczbą powtórzeń warstwy podwójnej), a chropowatością interfejsów (rozdział 4, punkt 4.2),
- stwierdzenie lepszej lateralnej jednorodności dla próbek wytworzonych metodą LP MOVPE w stosunku do tych, które zostały wytworzone metodą MBE (rozdział 4, punkt 4.3),
- stwierdzenie, które deformacje supersieci powodują istotne zmniejszenie zdolności odbijającej zwierciadła (rozdział 4, punkt 4.4),
- stwierdzenie, że wstawienie pomiędzy każde dwie warstwy w zwierciadle Bragga warstwy o pośrednim składzie chemicznym nie obniża jego zdolności odbijającej (rozdział 4, punkt 4.5),
- sprawdzenie lateralnej jednorodności supersieci i znalezienie zależności pomiędzy wartością okresu supersieci, a odległością od krawędzi próbki i prędkością obrotu pod-

łoża w trakcie procesu odkładania (rozdział 4, punkt 4.6).

Stwierdzono, że zaburzenie struktury, które na eksperymentalnym profilu dyfrakcyjnym objawia się tylko modyfikacją refleksów satelitarnych wyższych rzędów, ma niewielki wpływ na optyczną zdolność odbicia zwierciadła. Centralne wysoko-odbiciowe plateau widoczne na krzywej przedstawiającej widmo odbicia pozostaje praktycznie niezmienione w stosunku do tego, które odpowiada strukturze niezaburzonej. Przykładem takiego zaburzenia jest małe odstępstwo od periodyczności supersieci dotyczące tylko kilku powtórzeń warstwy podwójnej lub wprowadzenie dodatkowej cienkiej warstwy o składzie pośrednim pomiędzy składem sąsiednich warstw supersieci. Z kolei duże zaburzenie periodyczności, które wpływa na wszystkie refleksy satelitarne na rentgenowskim profilu dyfrakcyjnym znajduje także odzwierciedlenie w optycznym widmie odbiciowym redukując maksymalną zdolność odbiciową, co degradowa zwierciadło.

Wykazano także dużą przydatność komplementarnego stosowania metod HRXRD i RBS w celu dokładnego wyznaczenia profilu składu chemicznego zwierciadeł Bragga, szczególnie gdy pojawiają się w nich odstępstwa od założonej struktury. Metoda RBS jest w stanie dostarczyć wstępnych danych potrzebnych do rozpoczęcia procesu symulacji krzywej odbić, może także służyć do weryfikacji wyników otrzymanych za pomocą metody HRXRD. Jednoczesne stosowanie tych dwóch metod znacznie przyspiesza otrzymanie ostatecznego rezultatu. Słabą stroną metody RBS jest to, że nie może być stosowana w stosunku do supersieci, w których grubości warstw są rzędu pojedynczych nanometrów ze względu na niewystarczającą rozdzielczość tej metody. Poza tym nie zawsze jest dostępne źródło jonów o odpowiedniej energii.

Do przedstawionych wyników należy dodać kilka słów komentarza. Pomiar rentgenowskich profili dyfrakcyjnych na podstawie których otrzymano powyższe rezultaty, najczęściej przeprowadzono używając standardowego wyposażenia jakim jest wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski, gdzie źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska. W większości przypadków było to wyposażenie wystarczające. Występują jednak sytuacje, gdy zastosowanie silnych źródeł promieniowania rentgenowskiego, jak na przykład promieniowanie synchrotronowe, lub lampa z rotującą anodą, jest wskazane lub wręcz niezbędne. Ma to miejsce na przykład podczas badania: profilu interfejsów pomiędzy kolejnymi warstwami heterostruktury, profilu składu chemicznego kwantowego lasera kaskadowego lub prędkości osadzania na początkowym etapie wzrostu epitaksjalnego (kilka pierwszych nanometrów). W przypadku techniki LP MOVPE jest ona istotnie różna od średniej prędkości mierzonej dla warstw o większej grubości [28]. Żeby to stwierdzić i wyznaczyć wartości tej prędkości w funkcji czasu odkładania należy badać bardzo cienkie warstwy lub supersieci których okres jest bardzo mały (rzędu pojedynczych nanometrów).

Wiadomo że odległość kątowna pomiędzy refleksami satelitarnymi jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości okresu supersieci. Jeśli okres supersieci jest rzędu nanometrów, to wówczas odległość kątowna pomiędzy kolejnymi refleksami satelitarnymi jest rzędu stopni. W przypadku, gdy trzeba zarejestrować wiele refleksów satelitarnych, powoduje to konieczność pomiaru rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego w bardzo szerokim zakresie kątowym. Jeśli na dodatek szerokość połówkowa refleksów satelitarnych jest mała, to musi być stosowany mały krok pomiarowy. To zdecydowanie wydłuża pojedynczy pomiar, czasami kilkakrotnie w stosunku do typowej supersieci wykorzystywanej w zwierciadłach Bragga. Co więcej, w większości przypadków refleksy satelitarne wysokich rzędów mają tak małe natężenie, że niemożliwe jest zobaczenie ich stosując tylko konwencjonalne źródła promieniowania rentgenowskiego. W takich właśnie przypadkach konieczne jest korzystanie z silnego źródła promieniowania rentgenowskiego. Skracca to znacznie czas pomiaru i co ważniejsze, umożliwia rejestrację refleksów satelitarnych wysokich rzędów z dokładnością umożliwiającą poznanie szczegółów profilu składu chemicznego badanej heterostruktury.

W pracy promieniowanie synchrotronowe zostało wykorzystane przy badaniu profilu składu chemicznego w próbce MBE8 – w tym przypadku chodziło o szczególnie dokładne wyznaczenie tego profilu ze względu na istnienie warstw o pośrednim składzie chemicznym. Należało się upewnić, w jakim stopniu profil składu chemicznego odpowiada założeniom. Jest to sytuacja, gdy promieniowanie synchrotronowe ma istotne znaczenie, ponieważ o szczegółach profilu składu chemicznego można wyciągać wnioski tylko wtedy, gdy jest możliwa rejestracja wielu refleksów satelitarnych [22].

Poszukując rzeczywistego profilu składu chemicznego supersieci w celu niezależnego potwierdzenia rezultatów otrzymanych metodami rentgenowskimi a także, żeby przyspieszyć proces symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego, można korzystać z dodatkowych technik pomiarowych, jak na przykład ze wspomnianej już metody RBS, pomiaru fotoluminescencji (PL), mikroskopii elektronowej i innych [19 - 20, 29 - 31]. Szczególnie przydatne jest to podczas poszukiwania optymalnych warunków, w których powinien przebiegać proces epitaksji, ponieważ na tym etapie zdarzają się najczęściej duże odstępstwa od zaplanowanego profilu składu chemicznego supersieci. W takim przypadku znalezienie rzeczywistego profilu jest trudne i czasochłonne.

Podziękowanie

Autorzy dziękują dr R. Ratajczak za wykonanie pomiaru i symulacji widma RBS i mgr. M. Tokarczykowi za wykonanie rentgenowskich pomiarów dyfrakcyjnych dla próbki oznaczonej jako MBE9.

Literatura

- [1] Rinaldi F., Ostermann J. M., Kroner A., Michalzik R.: *Optic Comm.*, 2007, 270, 310 – 313
- [2] Tropper A. C., Hoogland S.: *Prog. Quant. Electron.*, 2006, 30, 1 – 43
- [3] Keller U., Weingarten K. J., Kartner F. X., Kopf D., Braun B., Jung I. D., Fluck R., Honninger C., Matuschek N. Aus der Au J.: *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2, 435 – 453
- [4] Ogura M., Hsin W., Wu M.-C., Wang S., Winnery J. R., Wang S. C., Yang J. J.: *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (21) 1655
- [5] Regiński K., Muszalski J., Bugajski M., Ochalski T., Kubica J. M., Zbroszczyk M., Kątcki J., Ratajczak J.: *Thin Solid Films*, 2000, 367, 290
- [6] Roberts J. S., Sale T. E., Button C. C., David J. P. R., Jennings A.: *J. Crystal Growth*, 1992, 124, 792
- [7] Talghader J. J., Hadley M. A., Smith J. S.: *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, (25), 3774
- [8] Muszalski J.: *Thin Solid Films*, 2000, 367, 299
- [9] Botha J. R., Leitch A. W. R.: *J. Crystal Growth*, 1996, 169, 629
- [10] Inoue N., Ikuta K., Shinohara M., Osaka J.: *J. Crystal Growth*, 1995, 146, 379
- [11] Matthews J. W., Blakeslee A. E.: *J. Crystal Growth*, 1974, 27, 118
- [12] Jasik A., Kosiel K., Strupiński W., Wesołowski M.: *Thin Solid Films*, 2002, 412, (1–2), 50
- [13] Bhattacharya A., Nasarek M., Zeimer U., Klein A., Zorn M., Bugge F., Gramlich S., Weyers M.: *J. Crystal Growth*, 2005, 274, 331
- [14] Tai K., Yang L., Wang Y. H., Wynn J. D., Cho A. Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56, 2496 – 2498
- [15] Fastenau J. M., Robinson G. Y.: *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 3758 – 3760
- [16] Jasik A., Gaca J., Wójcik M., Muszalski J., Pierściński K., Mazur K., Kosmala M., Bugajski M.: *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310, 4094– 4101
- [17] Wójcik - Jedlińska A., Pierściński K., Jasik A., Muszalski J., Bugajski M.: *Optica Applicata*, 2007, 37, 4, 449 - 457
- [18] Durbin S. M., Follis G. C.: *Phys. Rev.*, 1995, B51, 10127 – 10133
- [19] Gaca J., Wójcik M., Jasik A., Pierściński K., Kosmala M., Turos A., and Abdul - Kaderd A. M.: *Opto - Electronics Review*, 2008, 16(1), 12 – 17
- [20] Doolittle L. R.: *Nucl. Inst. and Meth.*, 1985, B 9, 344.
- [21] Kogelnik H., Shank C. V.: *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 2327 – 2335
- [22] Fewster P. F.: *J. Appl. Cryst.*, 1988, 21, 524 – 529
- [23] Pietsch U., Holy V., Baumbach T.: *High-Resolution X-ray Scattering* 2004, Springer, New York, 1999 (LLC)
- [24] Stringfellow G. B.: *Organometallic vapour phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press, Inc., Utah, 1989
- [25] Sale T. E.: *Vertical cavity surface emitting lasers*, Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England, 1995
- [26] Kokubo Y., Ohta I.: *J. Appl. Phys.*, 1997, 81, (4), 2042
- [27] Gaca J., Gronkowski J., Jasik A., Tokarczyk M., Wójcik M.: *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 2008, 7, 1 – 2
- [28] Gaca J., Wójcik M., Turos A., Strupiński W., Jasik A., Zynek J., Kosiel K., Eichhorn F., Prokert F.: *Materiały Elektroniczne*, 2005, 1/4, 5 - 42
- [29] Ratajczak R., Gaca J., Wójcik M., Stonert A., Pałowska K., Borysiuk J., Turos A.: *Vacuum*, 2009, 83, S148 - S151
- [30] Jasik A., Wierzchowski W., Muszalski J., Gaca J., Wójcik M., Pierściński K.: *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 3975 - 3977
- [31] Jasik A., Wnuk A., Gaca J., Wójcik M., Wójcik-Jedlińska A., Muszalski J., Strupiński W.: *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 4423 - 4432