

## NUMERYCZNE METODY ROZPLATANIA RENTGENOWSKIEGO WIDMA DYFRAKCYJNEGO, ZASTOSOWANE DO BADANIA SUPERSIECI PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Opracowano kinematyczną teorię dyfrakcji promieni rentgenowskich dla dowolnego kształtu fali modulacji, w półprzewodnikowych kryształach modulowanych. Zbadano monokryształ GaAsP/GaAs. Przedstawiono rentgenowskie widmo dyfrakcyjne. W celu porównania teoretycznego i eksperymentalnego profilu dyfrakcyjnego opracowano i zastosowano nowe numeryczne metody rozplatania widma eksperymentalnego. Otrzymano dobrą zgodność po przyjęciu prawie sinusoidalnego kształtu fali modulacji.

### 1. WSTĘP

Przedstawiono nowe metody numeryczne opracowane przez autorów-teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla supersieci, z dowolnym kształtem fali modulacji, w monokryształach półprzewodnikowych.

Zaprezentowano również wyniki analizy strukturalnej supersieci GaAs/GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub> odłożonej na podłożu GaAs o orientacji [100] za pomocą technologii MOCVD\*. Technologia ta jest jeszcze w fazie doskonalenia, dlatego zrozumienie procesów wzrostu jest niepełne i jakość otrzymywanych monokryształów modulowanych zmienia się w sposób niekontrolowany. Podstawowe znaczenie ma opracowanie metodyki badań rentgenowskich, która może posłużyć określaniu doskonałości strukturalnej kryształów modulowanych [1,2,3]. Przeprowadzenie eksperymentu wymagało uzyskania maksymalnej możliwej rozdzielczości aparaturowej. W związku z tym, autorzy dokonali modernizacji dyfraktometru rentgenowskiego DRON-3, instalując urządzenie DRONOGUR-3 do sterowania goniometrem i przesyłania danych pomiarowych do komputera sterującego. Za pomocą komputerowego programu obliczeniowego wykonano symulację obrazu dyfrakcyjnego dla różnych stanów sprzężenia międzywarstwowego i różnych kształtów fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych, poszukując najlepsze dopasowanie dyfraktogramu eksperymentalnego do dyfraktogramu teoretycznego.

## 2. UPORZĄDKOWANIE STRUKTURALNE MONOKRYSTAŁU WIELOWARSTWOWEGO

### GaAs(P)/GaAs

Rozpatrzmy monokryształ  $(\text{GaAs})_m/(\text{GaAs}_{(1-y)}\text{P}_y)_n$  o kierunku wzrostu [100]. Płaszczyzną krystalograficzną, jednocześnie, jest swobodna powierzchnia kryształu obsadzona przez atomy Ga. Tę płaszczyznę krystalograficzną nazwiemy płaszczyzną typu A1. Na kolejnej płaszczyźnie występują atomy arsenu, tak jak w monokryształe GaAs, tę płaszczyznę krystalograficzną nazwiemy płaszczyzną typu A2.

W sekwencji A1,A2,A1,A2,... będzie m płaszczyzn, gdzie m jest liczbą naturalną. Ostatnią płaszczyzną w omawianej sekwencji jest oczywiście płaszczyzna zawierająca atomy As - (A2). Niech kolejną płaszczyzną będzie płaszczyzna typu B1 w której w położeniach węzłowych znajdują się atomy Ga. Następną jest płaszczyzna typu B2, w której w położeniach węzłowych występują zarówno atomy arsenu jak i atomy fosforu, przy czym prawdopodobieństwo znalezienia atomu As jest  $P(\text{As}) = y$  i prawdopodobieństwo znalezienia atomu fosforu jest  $P(\text{P}) = 1-y$ . Następną płaszczyzną jest znowu płaszczyzna typu B1. Tworzy się więc sekwencja B1,B2,B1,B2,... w której jest n (n-liczba naturalna) płaszczyzn sieciowych. Zdefiniowany układ płaszczyzn :

$$(A1,A2,A1,A2,\dots,A2)_m(B1,B2,B1,B2,\dots,B2)_n$$

jest nazywany dwuwarstwą (*bilayer*). Kryształ wielowarstwowy złożony jest z kilku do kilkuset dwuwarstw i jego budowę można opisać wzorem:

$$((A1,A2,A1,A2,\dots,A2)_m(B1,B2,B1,B2,\dots,B2)_n)_L$$

gdzie: L - liczba powtarzających się dwuwarstw,  $L > 1$ .

Monokryształ wielowarstwowy można scharakteryzować wprowadzając pojęcia fali modulacji odległości międzyplaszczynowych oraz fali modulacji płaszczynowego czynnika struktury [4]. Zauważmy, że odległości między płaszczyznami typu A1 i A2 w rozpatrywanym monokryształe są inne niż odległości pomiędzy płaszczyznami typu B1 i B2 i możliwe do obliczenia przy wykorzystaniu prawa Vegarda. Niech odległość pomiędzy płaszczyznami A1,A2 będzie równa  $d_1$ , a odległość między płaszczyznami B1,B2 -  $d_2$ . Przez falę modulacji odległości międzyplaszczynowych rozumie się funkcję opisującą zależność odległości pomiędzy rozpatrywanymi płaszczyznami krystalograficznymi od położenia tych płaszczyzn w kryształ. Wprowadzenie atomów fosforu zmienia rozkład gęstości elektronowej powodując powstanie fali modulacji płaszczynowego czynnika struktury, czyli zależności czynnika strukturalnego płaszczyzn prostopadłych kierunku wzrostu od położenia w kryształ. Płaszczynowy czynnik strukturalny jest równy sumie ważonej atomowych czynników rozpraszania atomów znajdujących się na danej płaszczyźnie i lateralnie ograniczonych obrysem komórki elementarnej. W rozpatrywanym przypadku płaszczynowe czynniki strukturalne nierównoważnych płaszczyzn sieciowych A1,A2,B1,B2 wyrażają się następująco:

$$f_{A1} = 2f_{Ga} \quad (1a)$$

$$f_{A2} = 2f_{As} \quad (1b)$$

$$f_{B1} = 2f_{Ga} \quad (1c)$$

$$f_{B2} = 2f_{As}P(As) + 2f_pP(P) \quad (1d)$$

gdzie:  $f_{jk}$  - atomowy czynnik rozpraszania atomu odpowiedniego typu.

Opisane fale modulacji charakteryzują się amplitudami, długościami oraz kształtem [4,5]. Amplitudą fali modulacji odległości międzypłaszczyznowej jest połowa różnicy pomiędzy największą i najmniejszą odległością międzypłaszczyznową, w występujących bezpośrednio po sobie warstewkach monokryształu, różniących się koncentracją lub jakością domieszki.

$$\epsilon = \frac{1}{2} |d_1 - d_2| \quad (2)$$

Podobnie amplitudą modulacji czynnika struktury jest połowa różnicy pomiędzy największym i najmniejszym płaszczyznowym czynnikiem struktury i posiada związek z rodzajem, koncentracją i sposobem pojawiania się domieszki.

Długość obu fal modulacji jest taka sama i równa całkowitej grubości dwuwarstwy w kierunku [100]. W omawianym przypadku długość fali modulacji wyraża się następująco:

$$\Lambda = \int_{\text{dnuwarstwa}} d(x) dx \quad (3)$$

W oczywisty sposób w omawianym kryształcie pojawił się dodatkowy element translacyjny: wektor o kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu i długości równej długości fali modulacji -  $[\Lambda, 0, 0]$ . Wystąpienie wspomnianego elementu symetrii jest odpowiedzialne za część zjawisk dyfrakcyjnych, np. wyznacza położenia środków ciężkości refleksów satelitarnych pojawiających się wokół refleksu węzłowego. Wykreślając zależność odległości pomiędzy  $n$ -tą i  $(n+1)$ -szą płaszczyzną w funkcji odległości  $n$ -tej płaszczyzny od powierzchni otrzymujemy kształt fali modulacji. Kształt fali modulacji zawiera w sobie informację o sposobie dopasowania się do siebie kolejnych dwuwarstw, jak również warstw w obrębie dwuwarstwy. W szczególności, jeżeli kształt fali modulacji jest prostokątny atomy domieszki nie dyfundują przez złącze pomiędzy sąsiednimi warstwami.

### 3. KINEMATYCZNA TEORIA DYFRAKЦИИ DLA PÓŁPRZEWODNIKOWYCH MONOKRYSTAŁÓW MODULOWANYCH, Z DOWOLNYM KształTEM FALI MODULACJI

Gęstość elektronowa w kryształcie daje się opisać funkcją  $\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z)$  posiadającą wszystkie własności wynikające z symetrii. Do dalszych rozważań niezbędne jest [13] wprowadzenie pojęcia rzutu gęstości

elektronowej na dowolny kierunek w kryształ  $\rho_x(x)$  w następujący sposób:

$$\rho_x(x) = \iiint \rho(\bar{r}) dydz \quad (4)$$

Rzut gęstości elektronowej jest proporcjonalny do wcześniej zdefiniowanego płaszczyznowego czynnika struktury w miejscach, w których nie jest równy zero, zawiera również informacje o położeniach płaszczyzn prostopadłych do kierunku rzutowania. Przy pewnych założeniach dotyczących regularności rozkładu gęstości elektronowej w rozpatrywanych płaszczyznach, można na podstawie znajomości rzutu gęstości elektronowej wnioskować, o budowie i doskonałości całego monokryształu [6].

Amplituda rozpraszania promieni rentgenowskich jest transformatą Fouriera gęstości elektronowej, więc w ogólnym przypadku:

$$F(h,k,l) = \iiint \rho(\bar{r}) \exp[2\pi i(hx+ky+lz)] dV \quad (5)$$

Biorąc pod uwagę, że założony model kryształu modulowanego i makroskopowa geometria próbek implikują konieczność badania tych refleksów, które pochodzą od rodzin płaszczyzn sieciowych równoległych do powierzchni czyli przy założonej geometrii refleksów typu  $h00$ , to:

$$F(h) = F(h,0,0) = \iiint \rho(\bar{r}) \exp[2\pi ihx] dx dy dz =$$

$$\int \left( \iint \rho(x,y,z) dy dz \right) \exp[2\pi ihx] dx = \int \rho_x(x) \exp[2\pi ihx] dx \quad (6)$$

Rozpatrzmy idealny monokryształ modulowany opisany w poprzedniej części. Pojawienie się dodatkowego elementu symetrii  $[\Lambda, 0, 0]$  implikuje możliwość opisu rzutu gęstości elektronowej  $\rho_x(x)$ ,  $x = [100]$ , za pomocą funkcji, która w tym kierunku posiada dwie własności periodyczności:

1. lokalną krótkiego zasięgu spełnianą w warstwach o stałej koncentracji domieszki z wektorem translacji  $[d_1, 0, 0]$  w warstwach  $(A1, A2, A1, A2, \dots, A2)$  i wektorem translacji  $[d_2, 0, 0]$  w warstwach  $(B1, B2, B1, B2, \dots, B2)$
2. długozasięgową obowiązującą w całej objętości monokryształu z wektorem translacji  $[\Lambda, 0, 0]$ . Pierwsza własność jest oczywista i wynika bezpośrednio z założonego modelu budowy monokryształu, natomiast wykorzystując drugą można napisać:

$$\rho_x(x) = \rho_x(x+n\Lambda) \quad (7)$$

Biorąc pod uwagę (6), otrzymujemy wyrażenie opisujące zespoloną amplitudę rozpraszania dla refleksów (h00) rozpatrywanego kryształu modulowanego :

$$F(s) = \sum_{n=0}^N \int_0^{\Lambda} \rho_x(x) \exp\left[\frac{2\pi i l (x+n\Lambda)}{\Lambda}\right] dx =$$

$$\left( \int_0^{\Lambda} \rho_x(x) \exp\left[\frac{2\pi i l x}{\Lambda}\right] dx \right) \left( \sum_{n=0}^L \exp[2\pi i n l] \right)$$

$$\left( \int_0^{\Lambda} \rho_x(x) \exp[2\pi i s x] dx \right) \frac{\sin(\pi \Lambda s)}{\sin(\pi s)} = R(s) L \left( s - \frac{l}{\Lambda} \right) \quad (8)$$

gdzie:  $s$  - długość wektora dyfrakcji  $\bar{s} = [s, 0, 0]$ .

$N$  - liczba płaszczyzn sieciowych w kryształcie prostopadłych do wektora dyfrakcji.

Geometrię dyfrakcji dobrano w taki sposób, żeby  $\bar{s}$  był równoległy zarówno do kierunku wzrostu kryształu, jak i do wektora falowego fali modulacji.

Wyrażenie opisujące amplitudę rozpraszania składa się z dwóch czynników:  $R(s)$  - można interpretować jako czynnik struktury kryształu modulowanego, lub zespoloną amplitudę  $l$ -tego refleksu satelitarnego,  $L(s-l/\Lambda)$  jest dobrze znaną funkcją rozpraszania (funkcją Lauego), która jest odpowiedzialna za położenia w skali „ $s$ ” lub w skali „ $\theta$ ” środków ciężkości refleksów satelitarnych (*sidebands*) [7]. Ponieważ zaś:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (9)$$

gdzie:  $\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego i maksima funkcji Lauego występują wtedy, gdy jej argument przyjmuje wartość „0”, otrzymujemy:

$$2\Lambda \sin \theta = l \quad (10)$$

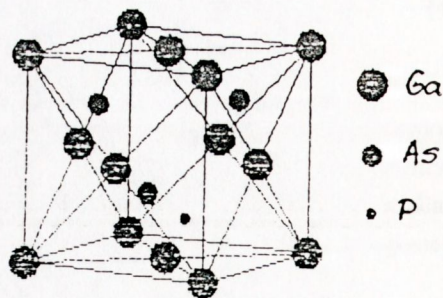
gdzie:  $l$  - liczba naturalna.

Równanie to jest prawem Bragga obowiązującym dla tych płaszczyzn sieciowych, które równoważne są sobie w translacji o wektor  $[\Lambda, 0, 0]$ , czyli ich odległość jest równa długości fali modulacji. Istnienie zbioru tych płaszczyzn wynika z założenia długozasięgowej periodyczności rzutu gęstości elektronowej  $\rho_x(x)$ .

Pewne refleksy satelitarne pojawią się na skali „ $\theta$ ” w miejscach, dla których spełnione jest również prawo Bragga dla odległości międzypłaszczyznowych, tak zwanej średniej stałej sieci  $2d_0 \sin(\theta) = k\lambda$ ,  $k$ -liczba naturalna. Takie refleksy nazywane są refleksami węzłowymi (*main reflections*) [8]. Z przytoczonych powyżej rozważań wynika, że pełną informację o profilu rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego, z dokładnością do szerokości połówekowych jego składowych, zawiera funkcja  $R(s)$ .

Zwróćmy uwagę, że jest ona transformatą Fouriera gęstości elektronowej z objętości monokryształu ograniczonej do jednej długości fali modulacji. Przez analogię, objętość tę, ograniczoną dodatkowo ścianami klasycznie wybranej komórki elementarnej, można traktować, jak uogólnioną komórkę elementarną kryształu modulowanego. Fragment uogólnionej komórki elementarnej prezentujemy na rys.1.

Natężenie poszczególnych składowych widma rentgenowskiego wyraża się poprzez kwadrat amplitudy rozpraszania:



Rys.1. Uogólniona komórka elementarna GaAs(P)/GaAs

$$\begin{aligned}
 J(\theta) &= F(s)F^*(s) = F\left(\frac{2\sin(\theta)}{\lambda}\right) F^*\left(\frac{2\sin(\theta)}{\lambda}\right) = \\
 &= R\left(\frac{2\sin(\theta)}{\Lambda}\right) R^*\left(\frac{2\sin(\theta)}{\lambda}\right) L^2\left(\frac{2\sin(\theta)}{\lambda} - \frac{l}{\Lambda}\right) \quad (11)
 \end{aligned}$$

Zgodnie z modelem budowy monokryształu rzut gęstości elektronowej na kierunku [100] można zapisać w postaci:

$$\begin{aligned}
 \rho_{[100]}(x) &= \sum_{l=0}^L \left( \sum_{j=0}^{n-L_1} \left( f_{A1} \delta(x-2jd_1 - l\Lambda) + f_{A2} \delta(x-jd_1 - l\Lambda) \right) + \right. \\
 &+ \sum_{\tau=0}^{L_1} \left( \Phi_1 + \Phi_2 \cos(\pi\tau | L_1) \right) \delta(x - (\epsilon_1 + \epsilon_2 \cos(\pi\tau | L_1)) - l\Lambda) + \\
 &\quad \left. + \sum_{k=0}^{m-L_2} \left( f_{B1} \delta(x-2kd_2) + f_{B2} \delta(x-kd_2 - l\Lambda) \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\tau=0}^{L_2} \left( \Phi_1 - \Phi_2 \cos(\pi\tau | L_2) \right) \delta(x - (\epsilon_1 - \epsilon_2 \cos(\pi\tau | L_2)) - l\Lambda) \right) \quad (12)
 \end{aligned}$$

gdzie:  $\delta$  – dystrybucja Diraca,

$$\phi_1 = 0.5(2f_{Ga} + (2-y)f_{As} + yf_P),$$

$$\phi_2 = 0.5y(f_{As}-f_p),$$

$$\epsilon_1 = 0.5(d_1 + d_2),$$

$$\epsilon_2 = 0.5(d_1 - d_2),$$

$L_1$  – liczba płaszczyzn sieciowych, których odległości międzypłaszczyznowe maleją sukcesywnie od wartości  $d_1$  do wartości  $d_2$ ,

$L_2$  – liczba płaszczyzn sieciowych, których odległości międzypłaszczyznowe rosną sukcesywnie od wartości  $d_2$  do wartości  $d_1$ .

Amplituda rozpraszania dla supersieci o dowolnej liczbie warstw i dowolnym kształcie modulacji stałej sieci i płaszczyznowego czynnika struktury ma postać:

$$F(s) = \int_V \rho_{[100]}(x) \exp[-2\pi isx] = \sum_{r=0}^{R-1} \sum_{n=0}^{N-1} f_{r,n} \exp[-2\pi isx_{r,n}] \quad (13)$$

gdzie:  $f_{r,n}$  – płaszczyznowy czynnik rozpraszania n-tej płaszczyzny r-tej warstwy

$x_{r,n}$  – położenie n-tej płaszczyzny r-tej warstwy.

Sumowanie przebiega po wszystkich płaszczyznach w warstwie (n) i po wszystkich warstwach (r).

Powyższy wzór był podstawą do opracowania programu komputerowego, umożliwiającego modelowanie rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla supersieci z dowolnym kształtem fali modulacji. Program taki został opracowany [14] i umożliwia modelowanie dowolnej fali modulacji składu chemicznego, a następnie policzenie dla niej rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego. Przedstawiony powyżej model jest bardzo ogólny i pozwala badać kryształy o dużej komplikacji modulacji.

#### 4. PROCEDURY PROGRAMOWE ANALIZY DYFRAKTOGRAMÓW

Otrzymane wyniki eksperymentalne zostały opracowane za pomocą specjalnie napisanego, w tym celu programu X\_R.exe, który jest interakcyjnym, wieloproceduralnym programem graficzno - obliczeniowym, pozwalającym na wszechstronną analizę dyfraktogramów. Program jest dostosowany do współpracy z dyfraktometrem sterowanym za pomocą komputera. Zapewnia współpracę z programem sterującym pracą dyfraktometru, a także z programami graficznymi, jak na przykład Autocad czy Grapher, umożliwiając tym samym wysoki standard prezentacji wyników. Przy opracowaniu wyników eksperymentalnych posłużono się następującymi procedurami, zawartymi w tym programie.

##### 4.1. Usuwanie z profilu widma rentgenowskiego składowej spektralnej $K_{\alpha 2}$ [13]

Znane jest wiele sposobów [16-18,20] separacji składowej spektralnej  $K_{\alpha 1}$ , jednak specyfika widma

rentgenowskiego pochodzącego od kryształów modulowanych nie pozwala bezpośrednio korzystać z wyników prezentowanych w literaturze. Opracowana metoda polega na zastosowaniu zbieżnego szeregu funkcyjnego (*Convergent series of functions method, CSFM*). Zauważmy, że

$$J(\theta) = f(\theta) + a f(\theta - \Delta(\theta)) \quad 14$$

- gdzie  $J(\theta)$  – profil eksperymentalny,  
 $f(\theta)$  – profil składowej spektralnej  $K_{\alpha 1}$ ,  
 $f(\theta - \Delta(\theta))$  – profil składowej spektralnej  $K_{\alpha 2}$ ,  
 $a$  – stosunek intensywności składowej spektralnej  $K_{\alpha 2}$  do  $K_{\alpha 1}$ ,  
 $\Delta(\theta)$  – odległość srodków ciężkości profili  $f(\theta)$  i  $f(\theta - \Delta(\theta))$ .

$$\Delta(\theta) = 0.5 \arcsin \left( \sin \left( \sqrt{\left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^2 - \sin^2 \theta} - \sqrt{\left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right) \right) \quad (14a)$$

- $\lambda_1$  – długość fali spektralnej  $K_{\alpha 1}$ ,  
 $\lambda_2$  – długość fali spektralnej  $K_{\alpha 2}$ .

Zgodnie z [14] można napisać:

$$\begin{aligned} f(\theta) &= f(\theta) + a f(\theta - \Delta) - a f(\theta - \Delta) + a^2 f(\theta - 2\Delta) - a^2 f(\theta - 2\Delta) + a^3 f(\theta - 3\Delta) - a^3 f(\theta - 3\Delta) + \dots = \\ f(\theta) + a f(\theta - \Delta) - a [f(\theta - \Delta) + a f(\theta - 2\Delta)] + a^2 [f(\theta - 2\Delta) + f(\theta - 3\Delta)] - a^3 [f(\theta - 2\Delta) + f(\theta - 3\Delta)] + \dots = \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j a^j J(\theta - j\Delta) = \sum_{j=0}^N (-1)^j a^j J(\theta - j\Delta) + R(0^N) \end{aligned} \quad (15)$$

przy czym  $R(0^N) \leq J_0 / a^N$ , gdzie  $J = \max J(\theta)$ .

Z przytoczonych rozważań wynika, że z dowolnego układu refleksów można wydzielić jego profil pochodzący od składowej spektralnej  $K_{\alpha 1}$  z dowolną dokładnością biorąc dostatecznie dużo wyrazów sumy (15).

## 4.2. Korekcja tła

Korekcja tła przeprowadzana jest półautomatycznie, przez wskazanie punktów, przez które prowadzona jest krzywa. Krzywa ta jest odejmowana od profilu eksperymentalnego, dając w efekcie skorygowane wartości intensywności.

## 4.3. Separacja nakładających się refleksów

Powyższa procedura jest szczególnie istotna, gdy mamy do czynienia z badaniem supersieci na podłożu



krystalicznym. W tym wypadku na widmo supersieci nakłada się refleks pochodzący od podłoża. Zaburza to intensywność wszystkich refleksów pochodzących od supersieci. Żeby otrzymać czyste widmo należy odseparować refleks podłożowy i usunąć go. W tym celu nałożony refleks przybliża się funkcją pseudoVoigta, a następnie metodą najmniejszych kwadratów wyznacza się automatycznie jego parametry, takie jak, położenie maksimum, jego wielkość i szerokość połówkowa.

#### 4.4. Aproksymacja profilu eksperymentalnego za pomocą funkcji pseudoVoigta

#### 4.5. Odcinkowa aproksymacja profilu rentgenowskiego metodą Bezierra

Metoda Bezierra polega na dopasowaniu danej krzywej eksperymentalnej krzywą wielomianową, wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów. Dopasowanie jest przeprowadzane odcinkami, których wybór odbywa się przez wskazanie punktów początkowego i końcowego. Łączenie widma w całość jest automatyczne. W ten sposób można otrzymać profil widma supersieci, nadający się do porównania z widmem obliczonym teoretycznie.

#### 4.6. Wygładzanie krzywej metodą usuwania wyższych harmonicznych

Metoda ta pozwala na bardzo szybkie otrzymanie gładkiej krzywej, co jest konieczne, po zastosowaniu procedury  $K_{\alpha 2}$ , ma jednak tę wadę, że w jej wyniku następuje poszerzenie refleksów. Zaburzany jest w ten sposób jeden z ważniejszych parametrów. Tym niemniej, gdy punkty na krzywej są rozmieszczone bardzo gęsto, metodę tę można stosować z powodzeniem.

#### 4.7. Wyznaczanie parametrów refleksów

Ostatnia z wymienionych procedur pozwala policzyć wszystkie istotne parametry wybranego refleksu, potrzebne do obliczeń modelowych, takie jak: położenie maksimum i jego wartość, szerokość połówkową, miarę asymetrii oraz pole powierzchni pod krzywą.

### 5. CHARAKTERYSTYKA BADANEJ SUPERSIECI I WARUNKÓW POMIAROWYCH

Wielowarstwowa struktura  $\text{GaAs}/\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$  została wykonana na podłożu monokryształu GaAs z orientacją [100].

Parametry technologiczne badanej struktury są następujące:

- 1 – naprzemienne warstwy  $\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.7}\text{P}_{0.3}$  każda o grubości ok. 150 Å,
- 2 – całkowita grubość struktury wielowarstwowej ok.  $4 \cdot 10^3$  Å, co odpowiada 30-tu dwuwarstwom.

Nieznaczne odchylenie  $1.8^\circ$  powierzchni podłożowej od płaszczyzny krystalograficznej (100) ma na celu zapobieganie generacji domen antyfazowych. Kąt odchylenia leży w płaszczyźnie (001).

Pokazano to na rzucie stereograficznym (rys.2).

Pomiary dyfraktometryczne wykonano w refleksie (400), przy następujących warunkach:

- 1 – promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  z filtrem Ni przed licznikiem,
- 2 – rozbieżność wiązki pierwotnej  $3.7 \cdot 10^6$ ,
- 3 – apertura licznika  $2.4 \cdot 10^4$  ze szczelinami Sollera,
- 4 –  $(\theta - 2\theta)$  scan z krokiem  $0.01^\circ \cdot 2\theta$ ,
- 5 – czas zliczeń 20 sek/punkt pomiarowy.

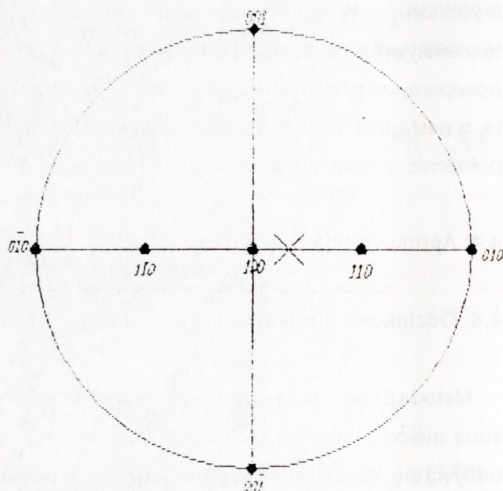
Wektor dyfrakcji  $\bar{s}_{400}$  jest równoległy do wektora falowego fali modulacji, a kąt dezorientacji leży w płaszczyźnie dyfrakcji. Geometrię dyfrakcji przedstawiono na rysunku 3.

Rentgenowskie badania topograficzne wykazały, że badany obiekt jest monokryształem, w którym występuje sieć dyslokacji z prostoliniowymi odcinkami wzdłuż ortogonalnych kierunków  $\{011\}$  w płaszczyźnie (100). Średnie odległości między dyslokacjami są o dwa rzędy wielkości większe, od wymaganych do pełnej relaksacji odkształcenia koherentnego dla badanej struktury [21].

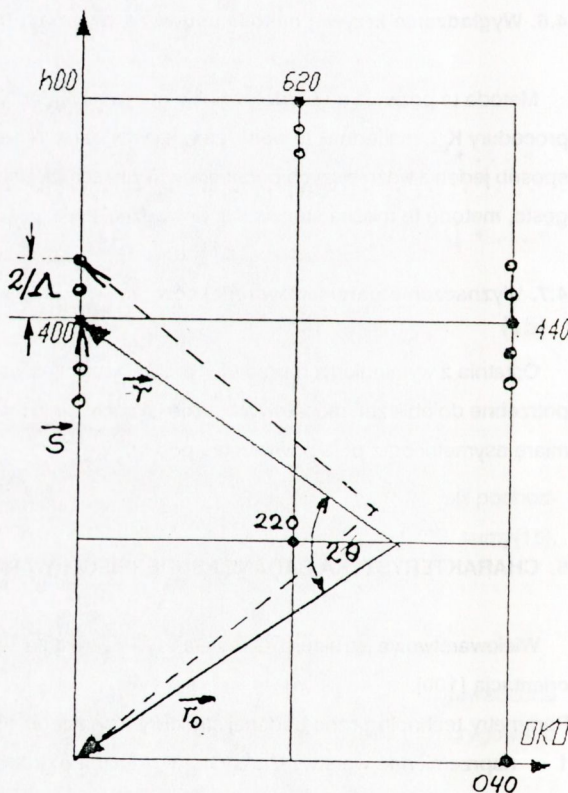
## 6. NUMERYCZNA ANALIZA WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH

Na rys.4 przedstawiono eksperymentalny obraz dyfrakcyjny, otrzymany dla badanej struktury wielowarstwowej  $\text{GaAs}/\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$  w refleksie (400).

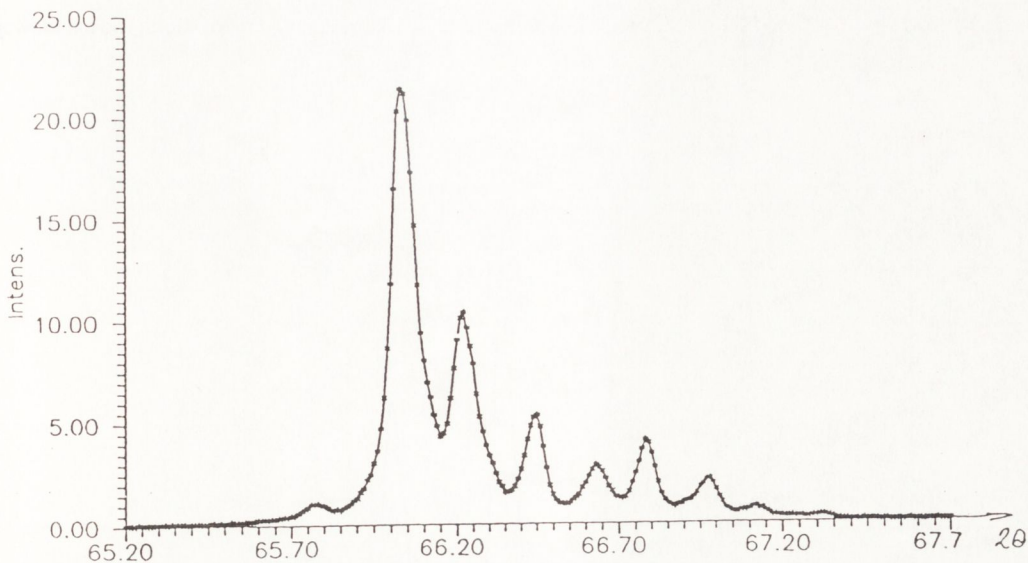
Lewostronna część widma w otoczeniu  $2\theta = 66^\circ$  pochodzi głównie od podłoża GaAs (odbicie  $(400)_{\alpha 1}$  i  $(400)_{\alpha 2}$ ). Silne odbicie od podłoża nakłada się w tym zakresie kątowym ( $2\theta$ ) na lewostronny fragment widma



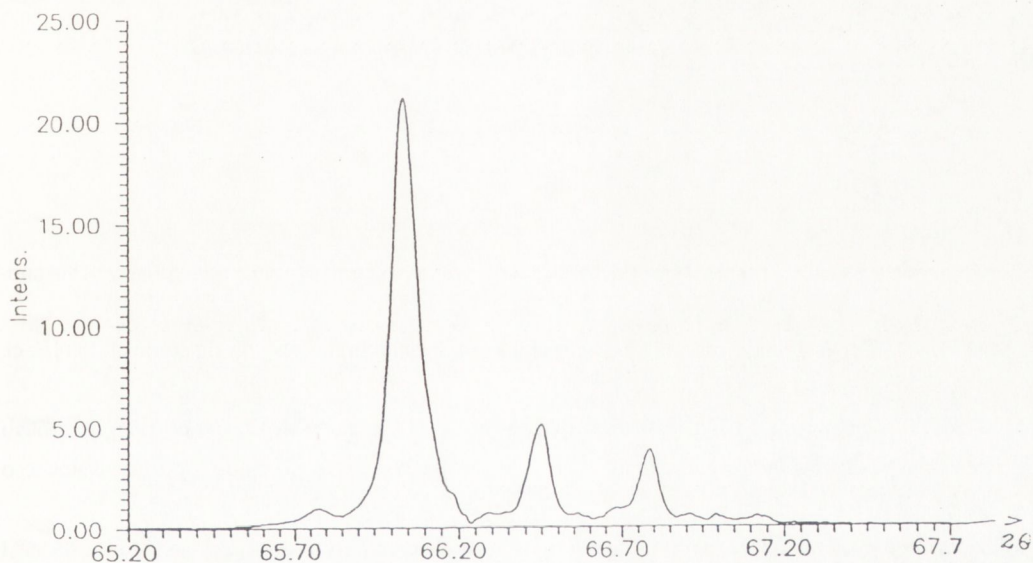
Rys.2. Pozycja dezorientacji próbki na rzucie stereograficznym [100]; x - oznacza położenie normalnej do powierzchni



Rys.3. Sieć odwrotna,  $\theta - 2\theta$  skanowanie w otoczeniu refleksu głównego (400),  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\bar{T}_0$  - kierunek wiązki pierwotnej,  $\bar{T}_1$  - kierunek wiązki odbitej



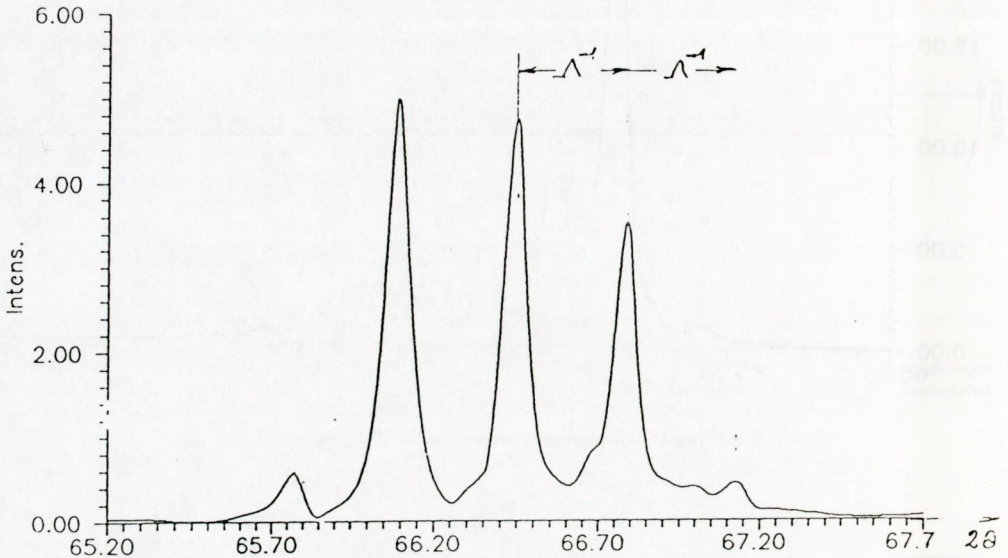
Rys.4. Widmo eksperymentalne, refleks  $400\text{Cu}_{k\alpha}$



Rys.5. Widmo eksperymentalne po  $K_{\alpha}$  korekcji

pochodzącego od struktury wielowarstwowej, ponieważ rozciąga się ono w zakresie

kątowym od  $2\theta = 65.7^\circ$  do  $2\theta = 67.5^\circ$ . Widać to wyraźnie na rys.5, który ilustruje rozplecione (od składowej  $K_{\alpha 2}$ ) widmo eksperymentalne.



Rys.6. Widmo eksperymentalne po  $K_{\alpha 2}$  korekcji i usunięciu refleksu podłożowego.

Rys.6. przedstawia widmo rozplecione od refleksu podłożowego, które składa się z następujących elementów:

- składowa o indeksie zerowym - refleks główny - maksimum dyfrakcyjne powstałe od średniej stałej sieci. Pozycja kątowa o  $2\theta = 66.50^\circ$ ,
- składowe o indeksach +1 i -1 (składowe występujące pod kątami  $2\theta$  większymi od pozycji refleksu głównego posiadają indeksy dodatnie) - refleksy satelitarne pierwszego rzędu - pozycje kątowe: o  $66.15^\circ, 66.85^\circ$ ,
- składowe widma o indeksach +2 i -2 - refleksy satelitarne drugiego rzędu - pozycje kątowe:  $65.85^\circ$  i  $67.15^\circ$ .

Większość istotnych parametrów dotyczących badanej struktury można obliczyć bezpośrednio z dyfraktogramu. Należą do nich długość fali modulacji, która jest funkcją odległości pomiędzy dwoma sąsiednimi refleksami satelitarnymi oraz średnia stała sieciowa. Do wyznaczenia pozostaje jedynie kształt fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika struktury. Osiąga się to przez dopasowanie widma teoretycznego do eksperymentalnego.

Pierwszą symulację obrazu dyfrakcyjnego wykonano dla „idealnego” modelu supersieci (GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>)/GaAs tzn. dla prostokątnego kształtu fali modulacji składu chemicznego, równej grubości warstw i stanu koherentnego.

Zasady obliczania stałych sieciowych dla stanu koherentnego w supersieci, a ściślej dystorsji tetragonalnej w poszczególnych warstwach zawarte są w [21]. W tym miejscu przytoczono tylko wzory służące do wyznaczenia dystorsji tetragonalnej warstwy GaAs-A i warstwy GaAs<sub>0,7</sub>P<sub>0,3</sub>-B dla stanu pełnej koherencji sieciowej.

$$a_A^* = a_A + \Delta a_A \quad (16a)$$

$$a_B^* = a_B + \Delta a_B \quad (16b)$$

$$\Delta a_A = (\epsilon_Z/\epsilon_{X/Y}) (a_0 - a_A) (a_A/a_0) \quad (16c)$$

$$\Delta a_B = (\epsilon_Z/\epsilon_{X/Y}) (a_0 - a_B) (a_B/a_0) \quad (16d)$$

gdzie:

$a_A^*, a_B^*$  - wartości stałych sieciowych w kierunku normalnym do powierzchni próbki w warstwie A i B,

$a_A, a_B$  - wartości stałych sieciowych w stanie nieodkształconym w warstwie A i B,

$\epsilon_Z/\epsilon_{X/Y} = -2(C_{12}/C_{11}) = -0.91$  - stała materiałowa GaAs.

$$a_0 = \frac{Y_A a_A^2 + Y_B a_B^2}{Y_A a_A + Y_B a_B} \quad (17)$$

- referencyjna stała sieciowa

$Y_A, Y_B$  - moduły dwuosiove warstw A i B.

Ponieważ warstwy A i B różnią się między sobą jedynie domieszką fosforu uzasadnione jest założenie, że  $Y_A = Y_B$  wtedy:

$$a_0 = \frac{a_A^2 + a_B^2}{a_A + a_B} \quad (17a)$$

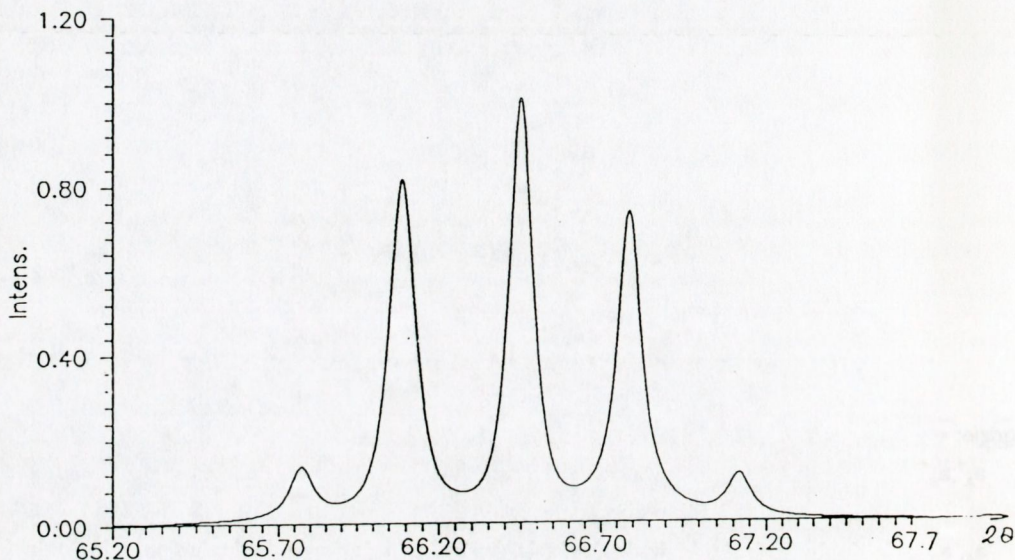
Stałe sieciowe dla warstw A i B w stanie koherentnym obliczone na podstawie (15-17) są 5.683 Å i 5.567 Å odpowiednio.

Następnie opracowano symulacyjny obraz dyfrakcyjny dla modelu supersieci z pełną relaksacją odkształceń koherentnych (mechanizm relaksacyjny za pomocą dyslokacji niedopasowania). W tym wypadku stałe sieciowe w warstwach A i B są równe 5.653 Å i 5.592 Å.

Odpowiednie płaszczyznowe czynniki struktury są następujące:

$$f_{A1} = 17.17, f_{A2} = 19.28, f_{B1} = 17.17, f_{B2} = 18.37.$$

Przy porównaniu, wyników symulacyjnych otrzymanych dla obydwu opisanych modeli supersieci z rozplecionym n widmem eksperymentalnym zauważa się znaczne różnice. W związku z tym założono, że kształt fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych jest różny od prostokątnego.



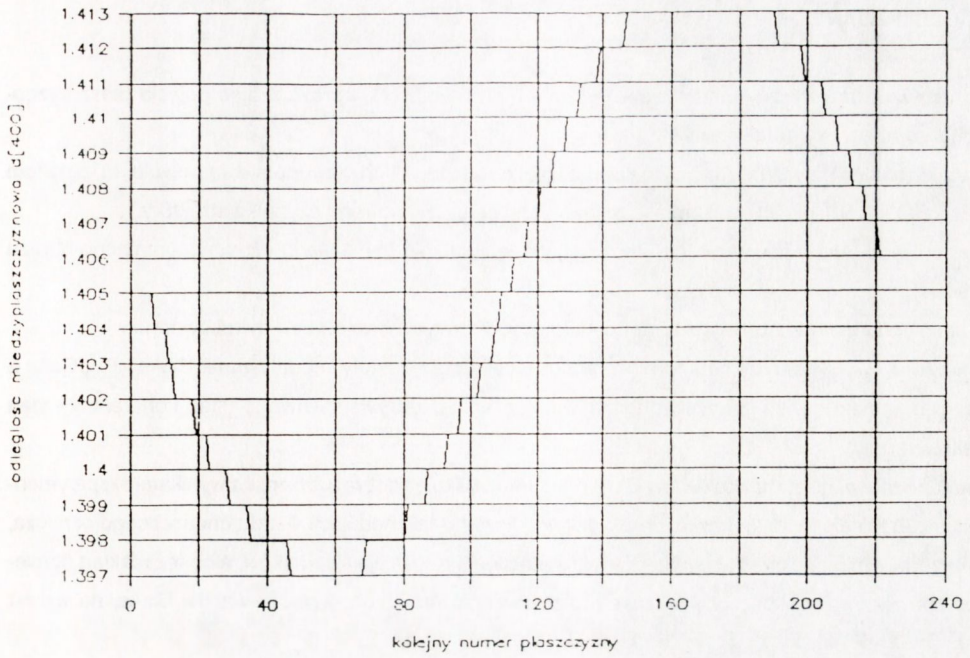
Rys.7. Teoretyczny profil dyfrakcyjny, refleks 400 CuK $\alpha$

Na rys.7 przedstawiono symulację widma dla przypadku, gdy zarówno fala modulacji płaszczyznowego czynnika strukturalnego, jak i fala modulacji odległości międzypłaszczyznowych posiadają kształt prawie sinusoidalny. Otrzymano bardzo dobrą zgodność wyniku teoretycznego z oczyszczonym dyfraktogramem doświadczalnym. Profil fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych (rys.8) w rozpatrywanym przypadku jest niemal sinusoidalny, tylko w centralnych obszarach warstw odległości międzypłaszczyznowe są stałe. Podobnie zachowuje się profil fali modulacji płaszczyznowego czynnika strukturalnego (rys.9).

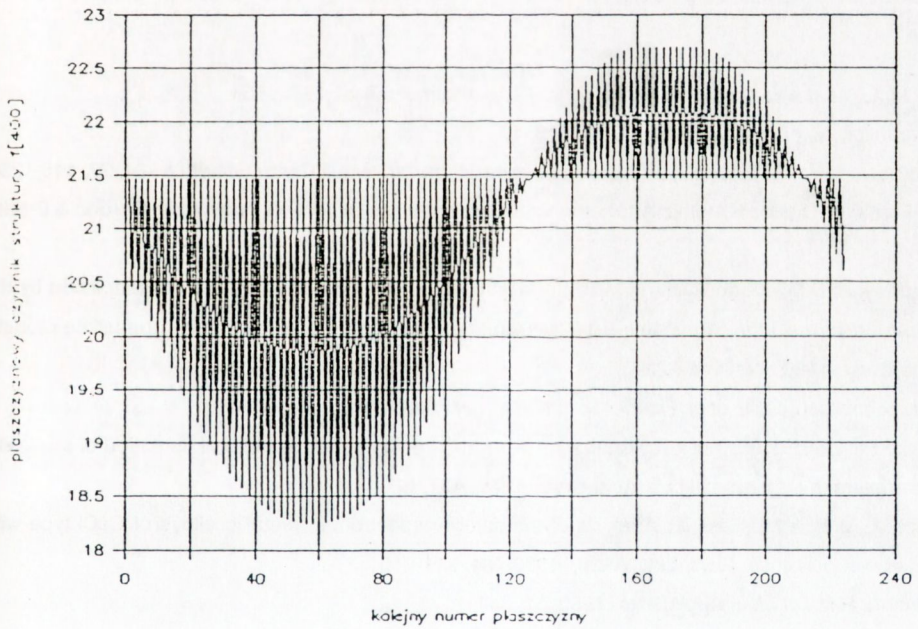
Wyznaczone parametry strukturalne badanego monokryształu modulowanego są następujące:

- |   |                      |              |
|---|----------------------|--------------|
| - długość obu fal modulacji   | - $\Lambda$          | = 314,87 Å,  |
| - maksymalna odległość międzypłaszczyznowa                            | - $d_{\max}^{(400)}$ | = 1,41325 Å, |
| - minimalna odległość międzypłaszczyznowa                             | - $d_{\min}^{(400)}$ | = 1,39772 Å, |
| - uśredniona po objętości monokryształu odległość międzypłaszczyznowa | - $d_0$              | = 1,4057 Å,  |

Kształt obu fal modulacji prezentują rysunki 8 i 9.



Rys.8. Kształt fali modulacji odległości międzyplaszczynowej



Rys.9. Kształt fali modulacji plaszczynowego czynnika strukturalnego

## 7. PODSUMOWANIE

1. Opracowano teoretyczny model monokryształu modulowanego, wprowadzając pojęcia płaszczyznowego czynnika strukturalnego.
2. Rozwinięto kinematyczną teorię dyfrakcji promieni rentgenowskich dla supersieci z dowolnym kształtem fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika struktury.
3. Opracowano metody numeryczne umożliwiające rozplatanie (*refinement*) eksperymentalnego obrazu dyfrakcyjnego.
4. Opracowano metody numeryczne do modelowania teoretycznego obrazu dyfrakcyjnego
5. Omówiono wyniki analizy strukturalnej monokrystalicznej struktury modulowanej  $\text{GaAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}/\text{GaAs}$  z uwzględnieniem dwóch granicznych stanów sprzężenia międzywarstwowego (stan koherentny - stan niekoherentny).
6. Zbadano monokryształ modulowany  $\text{GaAs(P)}/\text{GaAs}$  uzyskując dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Przyjęcie modelu prawie sinusoidalnego kształtu fali modulacji składu chemicznego oznacza, że w badanym monokryształe występuje albo znaczna interdyfuzja składników, albo też rozkład domieszkowy spowodowany skończonym czasem przestawiania reaktora z wzrostu warstw GaAs, na wzrost warstw GaAsP.

## BIBLIOGRAFIA

1. Esaki, L., *et al.* Proc. Int. Low Temp. Phys Tokyo: Keigaku Publ. 1970, 551
2. Cegmuller, A., *et al.* J. Appl. Cryst. 1973, 6, 19
3. Matthews, J.W., Blakeslee A.E.: Defects in epitaxial multilayers. J.Cryst. Growth 1974, 27, 118-125
4. de Fontaine, D.: Local Atomic Arrangements Studied by x-ray Diffraction. New York: Gordon & Breach 1966
5. Vardanyan, D.M., Manoukyan, H.M., Petrosyan H.M.: The dynamic theory of x-ray diffraction by the one-dimensional ideal superlattice. II. Calculation of structure factors for some superlattice models. Acta Cryst. 1985, A41, 218-222
6. Ramachandran, G.N., *et al.* Fourier Methods in Crystallography.
7. Bonm H.: Interpretation of x-ray scattering patterns due to periodic structural fluctuation of positional parameters in primitive lattices. Acta Cryst. 1975, A31, 622-628
8. Gaca J., Wójcik M., Sass J.: Analysis of the satellite spectrum in metallic alloys of CsCl type with periodic superlattice. Phys. Lett. A128, 1988, 3-4, 211-216
9. Fleming, R.M., *et al.* J. Appl. Phys. 1980, 51, 367
10. Gyorgy, E.M., *et al.* Phy. Rev. 1982, B25, 6739
11. Mc Whan, D.B.: Structure of Chemically Modulated films. Orlando: Academic 1985
12. Wójcik M., Sass J., Gaca J.: The broadening of the satellite reflections in the non-ideal superlattice model. J. Phys. Cond. Mater. 2, 1990, 2, 265-272



13. Wójcik, M.: Tezy rozprawy doktorskiej: Wpływ obszarów koherentnego rozpraszania w materiałach ze strukturą modulowaną na rentgenowskie widmo dyfrakcyjne \*.
14. Gaca, J.: Tezy rozprawy doktorskiej: Analiza profilu rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego dla jednowymiarowej modulacji składu chemicznego \*.
15. Sass, J.: Tezy rozprawy doktorskiej: Rentgenowskie badanie stanu naprężeń koherentnych w strukturach wielowarstwowych \*.
16. Delhez, R. J. Appl. Cryst., 1975, 8, 609
17. Mignot, J. J. Appl. Cryst., 1976, 9, 460
18. Gangulee, A. J. Appl. Cryst., 1970, 3, 272
19. Narayan, R. J. Appl. Cryst., 1977, 10, 351
20. Rachinger, W. J. Sc. Instrum., 1948, 25, 254
21. Sass, J. *et al.* XIV Conf. on Appl. Cryst. Cieszyn

\* - w przygotowaniu do publikacji