

29718

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

INSTYTUT FIZYKI

JAROSŁAW GACA



ROZPRAWA DOKTORSKA NA TEMAT:

**Analiza profilu rentgenowskiego widma  
dyfrakcyjnego  
w przypadku jednowymiarowej modulacji  
składu chemicznego**

PROMOTOR:

PROF. DR. HAB. JAN PRZEDMOJSKI

WARSZAWA

1997

## PODZIĘKOWANIA

*Chciałbym wyrazić głęboką wdzięczność:*

*Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Politechniki Warszawskiej,  
za umożliwienie mi obrony niniejszej pracy.*

*Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych,  
w szczególności Panu Dyrektorowi doktorowi  
Zygmuntowi Łuczyńskiemu*

*i Panom Profesorom*

*Andrzejowi Jeleńskiemu i Andrzejowi Turosovi  
za pomoc i zachętę w trakcie jej realizacji.*

*Promotorowi pracy Panu Profesorowi doktorowi habilitowanemu  
Janowi Przedmojskiemu,  
za cierpliwość i uwagi, które pozwoliły mi nadać tej pracy jej  
obecny kształt.*

*Panu doktorowi Włodzimierzowi Strupińskiemu,  
za dostarczenie próbek kryształów modulowanych oraz informacji  
o metodach ich wytwarzania,*

*Panu magistrowi inżynierowi Jerzemu Sassowi,  
za liczne merytoryczne dyskusje i olbrzymie zaangażowanie w  
modyfikację dyfraktometru konieczną do realizacji części  
eksperymentalnej tej pracy,*

*Panu doktorowi habilitowanemu Wojciechowi Wierzchowskiemu  
za pomiar promienia krzywizny próbek*

*Jarosław Gaca*

*Pamięci mojej żony poświęcam*

	<b>Podziękowania</b>	1
	<b>Wprowadzenie</b>	3
1.	<b>Ogólna charakterystyka kryształów z modulacją składu chemicznego</b>	7
1.1.	Definicja modulacji składu chemicznego	7
1.2.	Uogólniona komórka elementarna	9
1.3.	Porządek chemiczny, strukturalny i koherencja	9
1.4.	Struktura współmierna i niewspółmierna	12
1.5.	Modele złącz pomiędzy warstwami	12
1.6.	Dyfuzja międzywarstwowa	13
1.7.	Otrzymywanie półprzewodnikowych warstw modulowanych techniką MOCVD	16
2.	<b>Kinematyczna teoria dyfrakcji dla monokryształów modulowanych z dowolnym kształtem fali modulacji</b>	19
2.1.	Kinematyczna teoria dyfrakcji	19
2.2.	Amplituda rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku jednowymiarowym	21
2.3.	Własności amplitudy rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku jednowymiarowym	24
2.4.	Amplituda rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku dwuwymiarowym	29
2.5.	Własności amplitudy rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku zdezorientowanego kryształu podłożowego	32
2.6.	Wybór uogólnionej komórki elementarnej supersieci	35
2.7.	Wnioski	38
3.	<b>Technika pomiaru rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego</b>	40
3.1.	Układ eksperymentalny	40
3.2.	Otrzymywanie eksperymentalnych profili dyfrakcyjnych kryształów modulowanych	43
4.	<b>Wyznaczanie profilu składu chemicznego supersieci</b>	46
4.1.	Procedury numeryczne	46
4.2.	Analiza numeryczna	53
4.3.	Algorytmy wyznaczające profil fali modulacji składu chemicznego	63
4.4.	Określenie kształtu fal modulacji składu chemicznego kryształów iga406 i iga533	66
	<b>Podsumowanie</b>	73
	<b>Literatura</b>	76

## WPROWADZENIE

Po raz pierwszy materiał z modulacją składu chemicznego został wytworzony syntetycznie przez DuMonda i Youtha [1,2].

Otrzymana przez nich heterostruktura składająca się z naprzemiennych warstw miedzi i złota okazała się nietrwała i szybko uległa degradacji wskutek dyfuzji, co wykluczyło jej praktyczne zastosowanie.

Dopiero w latach siedemdziesiątych udało się otrzymać modulowane struktury półprzewodnikowe metodą epitaksji z fazy gazowej (Essaki et al. 1970 [3]), wiązką molekularną (Cho, 1970 [4]), na tyle trwałe, że można było użyć ich do konstrukcji urządzeń takich jak lasery czy obwody scalone.

Od tego też czasu datuje się poważne zainteresowanie badaniami strukturalnymi tych materiałów. Do tego celu używa się różnych technik badawczych takich jak: dyfrakcja promieni rentgenowskich, transmisyjna mikroskopia elektronowa, wsteczne rozpraszanie Rutherforda, elektronowa spektroskopia Augera. Wśród tych technik najszybszą, najskuteczniejszą i nieniszczącą okazała się wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska. Stosując tę technikę w przypadku heterostruktur otrzymuje się na tyle skomplikowane profile dyfrakcyjne, że ich bezpośrednia ocena jest niemożliwa. W takich przypadkach konieczne jest porównanie wyników eksperymentalnych z obliczonym profilem dyfrakcyjnym aby otrzymać informację na temat składu chemicznego, naprężeń czy kształtu złącza między warstwami.

Aby obliczyć rentgenowski profil dyfrakcyjny dla kryształów z modulacją składu chemicznego stosowano zarówno kinematyczną jak i dynamiczną teorię dyfrakcji promieni X. Pierwsze prace dotyczące tego problemu w oparciu o teorię kinematyczną zostały przedstawione przez

DeFontaine[5] (choć jego praca dotyczyła głównie rozpadu spinodalnego w stopach), Segmullera i Blakesleego [6], Segmullera et al. [7], Fleminga et al. [8], Kervarec et al. [9] i innych. Teoria kinematyczna jest pojęciowo prosta i stosunkowo łatwo daje się, na jej podstawie, zrealizować program komputerowy obliczający rentgenowski profil dyfrakcyjny. Ograniczenie stosowania tej teorii polega na tym, że dla grubości kryształów porównywalnych lub większych od długości ekstynkcyjnej obliczone na jej podstawie profile dyfrakcyjne znacząco odbiegają od wyników eksperymentalnych.

Równolegle rozwijała się teoria dynamiczna dyfrakcji opisująca profil dyfrakcyjny pochodzący od dopasowanych lub prawie dopasowanych sieciowo heterostruktur (Vardanyan et al. [10], Halliwell et al. [11], Segmuller et al. [12] Fewster i Curling [13] i inni). Teoria dynamiczna daje możliwość obliczenia poprawnego profilu dyfrakcyjnego dla grubości porównywalnych i przekraczających długość ekstynkcyjną. Jednak, ze względu na dwufalowe przybliżenie, jakie czyni się na ogół w równaniach dynamicznych, rozwiązanie jest poprawne tylko w wąskim przedziale kątowym, wokół rozpatrywanego refleksu braggowskiego. Przy uwzględnieniu większej liczby fal w kryształach obliczenia stają się bardzo skomplikowane i długotrwałe. Dla grubości warstwy mniejszej niż jeden mikrometr obydwie teorie dają praktycznie te same wyniki.

Ponieważ półprzewodnikowe modulowanie kryształy są wytwarzane tak, że powyższy warunek jest spełniony, to wygodniejszą i szybszą metodą wyznaczenia profilu dyfrakcyjnego, na podstawie składu chemicznego, jest metoda oparta na teorii kinematycznej.

Prezentowane dotychczas prace bazujące na założeniach teorii kinematycznej opierają się jednak na bardzo uproszczonych modelach

geometrycznych opisujących profil modulacji składu chemicznego o kształtach takich jak: prostokąt, trapez, co stanowi poważne ograniczenie ogólności, gdy bada się strukturę złącza pomiędzy warstwami.

Motywacją do powstania niniejszej pracy było uruchomienie w ITME urządzenia MOCVD i rozpoczęcie produkcji warstw epitaksjalnych i struktur modulowanych związków  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ . W związku z tym pojawił się problem charakteryzacji tych struktur, a w szczególności określenie składu chemicznego i kształtu złącza pomiędzy warstwami w kryształach modulowanych. Zadanie to wykonuje zespół w którym autor uczestniczy, pracujący pod kierunkiem mgr inż. Jerzego Sassa. Wykonanie tego zadania stało się możliwe dzięki temu, że dokonano modyfikacji goniometru Gur-8 przeznaczonego do dyfraktometrii proszkowej na goniometr, który można było użyć do dyfraktometrii wysokorozdzielczej i tym sposobem, bardzo niskim kosztem, zbudowano wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski konieczny w badaniach tego typu.

Celem pracy jest opracowanie metody szybkiego określania profilu składu chemicznego kryształów z modulacją składu. Autor podjął się tego zadania ze względu na wieloletnie doświadczenie w charakteryzowaniu: warstw epitaksjalnych [14], struktur modulowanych w stopach [15 - 18] i modulowanych półprzewodnikowych warstw epitaksjalnych [19 - 23].

W rozdziale pierwszym przedstawiono ogólną charakterystykę struktur modulowanych. Zdefiniowano takie pojęcia jak: fale modulacji: składu chemicznego, odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika rozpraszania, porządek chemiczny i strukturalny, koherencję i związane z tym zagadnienia naprężeń, a także dyfuzję międzywarstwową.

Rozdział drugi zawiera teorię kinematyczną dyfrakcji promieni X w kryształach z modulacją składu chemicznego. Wyprowadzono wzory na amplitudę rozpraszania zarówno w przypadku jedno jak i dwuwymiarowego otoczenia wybranego refleksu sieci odwrotnej. Wprowadzono uogólnienie dla przypadku zdeorientowanego podłoża. Zanalizowano podstawowe właściwości rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego w zależności od kształtu fal modulacji składu chemicznego.

W rozdziale trzecim opisana jest procedura otrzymywania półprzewodnikowych modulowanych warstw epitaksjalnych techniką MOCVD i sposób pomiaru rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego przy pomocy wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Omówione są różne, możliwe układy pomiarowe, przedstawiony układ na którym wykonano pomiar i zamieszczone profile dyfrakcyjne wybranych próbek.

Rozdział czwarty zawiera opis procedur numerycznych pozwalających obliczyć rentgenowski profil dyfrakcyjny przy założeniu, że skład chemiczny jest zadany przez dwie niezależne fale modulacji, co umożliwia badanie zarówno trój jak i czteroskładnikowych kryształów modulowanych. Program komputerowy jest tak skonstruowany, że można modyfikować skład chemiczny każdej płaszczyzny atomowej, uwzględnić wpływ naprężeń i dyfuzji międzywarstwowej. Przy pomocy analizy numerycznej pokazano wpływ kształtu fal modulacji składu chemicznego na rentgenowski profil dyfrakcyjny. Przedstawiono algorytm poszukiwania najlepszego dopasowania, oraz przykładowe oceny składu chemicznego dla wybranych półprzewodnikowych warstw modulowanych i przedyskutowano dokładność metody.

W ostatnim rozdziale przedstawiono wnioski dotyczące prezentowanej metody.

# 1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA KRYSZTAŁÓW Z MODULACJĄ SKŁADU CHEMICZNEGO

## 1.1. Definicja modulacji składu chemicznego

Kryształ z modulacją składu chemicznego można zdefiniować jako taki w którym, skład chemiczny w pewnym wybranym kierunku krystalograficznym jest opisany funkcją okresową z okresem większym od rozmiarów komórki elementarnej.

Na ogół istnienie modulacji składu chemicznego pociąga za sobą modulację odległości międzypłaszczyznowych i modulację płaszczyznowego czynnika struktury płaszczyzn prostopadłych do kierunku modulacji, przy czym okresy funkcji opisujących te modulacje są identyczne. Takie kryształy w literaturze są nazywane kryształami modulowanymi lub supersieciami (superlattices), w skrócie SL. Używa się także często pojęcia „fali modulacji” w celu podkreślenia okresowego powtarzania się własności. W przypadku kryształu z modulacją składu chemicznego, długością fali modulacji jest jej okres czyli odległość po której skład chemiczny się powtarza, a amplituda fali jest równa różnicy pomiędzy maksymalną i średnią koncentracją zmieniającego się składnika.

Podobnie wprowadza się pojęcie fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych i fali modulacji płaszczyznowego czynnika struktury. Często wygodnie jest przyjąć, że w kryształach istnieje kilka fal modulacji składu chemicznego.

Dla ilustracji takiej sytuacji rozpatrzony zostanie szczegółowo przykład monokryształu  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})/(\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y)_m$  o kierunku wzrostu [100]. Monokryształ ten jest zbudowany z naprzemiennie ułożonych jedna



na drugiej warstwie o różnym składzie chemicznym. Jedną z tych warstw nazywaną dalej umownie warstwą pierwszą tworzą atomy indu, galu i arsenu a drugą atomy galu, arsenu i fosforu. Niech płaszczyzną krystalograficzną, stanowiącą jednocześnie swobodną powierzchnię kryształu będzie płaszczyzna należąca do pierwszej warstwy, obsadzona przez atomy indu i galu. Prawdopodobieństwo wystąpienia atomu indu zamiast atomu galu wynosi  $x$  ( $P(\text{In}) = x$ ). W tej warstwie co druga płaszczyzna jest obsadzona przez te atomy, a pomiędzy nimi znajdują się płaszczyzny obsadzone przez atomy arsenu. Załóżmy, że warstwa ta jest zbudowana z „ $n$ ” płaszczyzn. Zbiór płaszczyzn tej warstwy oznaczmy symbolem  $A_n$ . Ostatnia płaszczyzna w tej warstwie jest płaszczyzną obsadzoną atomami arsenu. Drugą warstwę tworzy sekwencja  $m$ -płaszczyzn różniących się od poprzedniej warstwy tym, że atomy arsenu mogą być zastąpione przez atomy fosforu z prawdopodobieństwem  $p(\text{P}) = y$ , natomiast na płaszczyznach galowych nie występują atomy indu. Zbiór płaszczyzn tej warstwy oznaczony jest:  $B_m$ . Płaszczyzny  $A_n$  i  $B_m$  tworzą warstwę podwójną (biwarstwę) oznaczoną symbolem  $A_n B_m$ . Przykładowy monokryształ jest sekwencją warstw podwójnych  $(A_n B_m)_L$  gdzie liczba naturalna  $L$  jest krotnością występowania warstwy podwójnej. Przytoczony powyżej przykład struktury, z modulacją składu chemicznego, jest jednym z wielu możliwych, ale oddaje istotną cechę tego typu materiałów, jaką jest powtarzalność składu chemicznego w wybranym kierunku krystalograficznym. Jest on jednak wyidealizowany i pomija wiele istotnych elementów, które mogą wystąpić w strukturze realnej, takich jak między innymi: problem granic pomiędzy warstwami, porządek chemiczny i strukturalny, dyfuzja materiału, czy zmieniająca się długość fali modulacji.

## 1.2. Uogólniona komórka elementarna

Interesującą cechą kryształów modulowanych jest możliwość wprowadzenia do ich opisu pojęcia uogólnionej komórki elementarnej. Uogólnioną komórkę elementarną definiuje się podobnie do zwykłej komórki elementarnej jako najmniejszy powtarzalny strukturalnie obszar kryształu. Termin uogólniona wynika z faktu, że powtarzalność jest tylko statystyczna, co widać najlepiej na powyższym przykładzie. W tym wypadku wymiary komórki uogólnionej w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku [100] są praktycznie identyczne jak w przypadku komórki GaAs, natomiast wymiar w kierunku [100] pokrywa się z długością fali modulacji i może być wielokrotnie większy.

Rozmieszczenie atomów w poszczególnych uogólnionych komórkach nie musi się pokrywać, w powyższym przykładzie atomy indu i fosforu lokują się przypadkowo, statystycznie jednak liczba atomów danego typu w każdej komórce jest taka sama.

Pojęcie uogólnionej komórki elementarnej jest bardzo wygodne przy interpretacji rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego pochodzącego od kryształu modulowanego, ponieważ pozwala traktować refleksy satelitarne jako refleksy braggowskie pochodzące od płaszczyzn takiej rozciąglej komórki.

## 1.3. Porządek chemiczny, strukturalny i koherencja

Dyskutując chemicznie modulowane materiały bardzo wygodnie jest posługiwać się pojęciami porządku chemicznego i porządku strukturalnego

[24]. Znaczenie tych pojęć najlepiej widać na przykładach gdy jeden typ porządku jest prawie doskonały, podczas gdy drugi praktycznie nie istnieje. Na przykład, chemicznie modulowany materiał może być wykonany w taki sposób, że składa się z naprzemiennych amorficznych bloków każdego materiału tak, że granice pomiędzy poszczególnymi warstwami są ostre. W takim materiale porządek chemiczny będzie bardzo dobry, natomiast materiał będzie strukturalnie nieuporządkowany, ponieważ każda warstwa jest amorficzna.

Przeciwnie, materiał zbudowany z wzajemnie rozpuszczalnych dwóch składników może być wyhodowany jako doskonały kryształ, ale ze względu na interdyfuzję modulacja składu chemicznego może być opisana falą sinusoidalną, której amplituda jest mniejsza od jedności. Materiał będzie uporządkowany w sensie krystalograficznym tak, że średnia sieć jest zdefiniowana, ale porządek chemiczny jest bardzo niewielki.

Innym bardzo wygodnym pojęciem, często występującym w kontekście struktur modulowanych jest pojęcie koherencji [24]. Koherencja, porządek chemiczny i strukturalny charakteryzują falę modulacji składu chemicznego, przy czym porządek chemiczny jest miarą kształtu i amplitudy tej fali, podczas gdy koherencja jest miarą regularności fali w całym materiale modulowanym (zarówno lateralnie, jak i w kierunku wzrostu). Na przykład, skład chemiczny w materiale modulowanym może być opisany falą sinusoidalną w której udział składników zmienia się pomiędzy 49% a 50% w sposób regularny w całym materiale. Taki materiał ma niski porządek chemiczny, ale koherencja będzie całkowita. Przeciwnie, fala składu może być falą prostokątną, w której skład zmienia się bardzo szybko od 100% jednego składnika do 100% drugiego, a długość fali modulacji może się zmieniać jako rezultat fluktuacji podczas procesu wzrostu. W rezultacie

materiał jest zupełnie uporządkowany chemicznie ale koherencja niepełna. W praktyce otrzymuje się syntetyczne materiały modulowane w których porządek chemiczny jest na ogół dobry, natomiast porządek strukturalny przebiega cały zakres swoich możliwości. Dlatego też materiały tego typu klasyfikuje się na podstawie stopnia strukturalnego uporządkowania.

Omówienie porządku strukturalnego dobrze jest zacząć od prezentacji ewolucji porządku jednowymiarowego. Na początku mamy okresowo zmieniające się amorficzne bloki dwóch materiałów. W miarę jak zwiększa się porządek jeden a następnie obydwa materiały stają się polikrystaliczne. Mówi się o jednowymiarowym porządku strukturalnym w materiale jeżeli pozycja i przeciętny skład każdej biwarstwy wzdłuż kierunku wzrostu jest zdefiniowana przez wektor translacji i długość fali modulacji.

Przejście od porządku jednowymiarowego do trójwymiarowego wiąże się z koherencją i najlepiej można to zrozumieć rozpatrując dopasowanie się poszczególnych warstw. Jeżeli różnica między parametrami sieciowymi dwóch materiałów jest wystarczająco mała, wtedy warstwy poszczególnych materiałów mogą być dopasowane do siebie ściśle przez wprowadzenie naprężeń koherentnych w każdej warstwie. Koherentna struktura jest tworzona przez poddanie jednego materiału ścisłaniu a drugiego rozciąganiu. Niekoherentne złącze jest rezultatem uwolnienia części tych naprężeń przez dyslokacje. Kiedy liczba dyslokacji zwiększa się, aż wszystkie naprężenia są zrelaksowane i złącze jest w pełni niekoherentne, wtedy obserwowane jest przejście fazowe. W tej sytuacji w okolicy złącza (w interfejsie) trudno jest wyróżnić płaszczyzny atomowe w sensie krystalograficznym i porządek strukturalny praktycznie nie istnieje. Jest to przykład przejścia od struktury współmiernej do niewspółmiernej (commensurate-incommensurate CI-transition).

#### 1.4. Struktura współmierna i niewspółmierna

Strukturę nazywamy współmierną jeśli długość fali modulacji można wyrazić jako całkowitą wielokrotność odległości pomiędzy płaszczyznami atomowymi w warstwie "a" i warstwie "b" , w przeciwnym wypadku określa się ją jako niewspółmierną [25, 26]. W przypadku syntetycznych struktur wielowarstwowych (multilayers) [24] przejście od struktury współmiernej do niewspółmiernej (CI - przejście) zachodzi ponieważ równowaga między energią naprężeń koherentnych i energią dyslokacji zmienia się w funkcji długości fali modulacji. Energia naprężeń koherentnych na jednostkę objętości jest stała, podczas gdy energia dyslokacji zmniejsza się wraz ze wzrostem długości fali. Krytyczna długość fali  $\Lambda_c$  [27, 28] po przekroczeniu której zachodzi przejście, będzie zależała od różnicy stałych sieci i własności elastycznych materiału, na przykład dla  $\text{Cu}_n\text{Nb}_m$   $\Lambda_c \sim 10\text{\AA}$ , a dla  $(\text{GaAs})_n (\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5})_m$   $\Lambda_c \sim 250\text{\AA}$ .

#### 1.5. Modele złącz pomiędzy warstwami

Układ atomów w złączu pomiędzy warstwami zależy od stopnia koherencji międzywarstwowej [29]. W przypadku połączenia koherentnego płaszczyzny atomowe prostopadłe do złącza są ciągłe, choć mogą być zdeformowane. Tą deformację opisuje się wprowadzając pojęcie wirtualnej dyslokacji krawędziowej , której moduł wektor Burgersa jest dany wzorem:

$$|b_B| = a_0 - b_0$$

gdzie  $a_0$  i  $b_0$  - są stałymi sieci w przylegających warstwach. Istnienie tych dyslokacji pociąga za sobą powstanie długozasięgowych naprężeń o dużej wartości. W miarę przybywania płaszczyzn atomowych naprężenia

rosną, aż do powstania rzeczywistych dyslokacji krawędziowych, które uwalniają część naprężeń, powodując jednocześnie, że część płaszczyzn prostopadłych do złącza staje się nieciągła, a wirtualne dyslokacje zaczynają się grupować wokół dyslokacji rzeczywistych. Przy dalszym wzroście grubości warstw, proces postępuje i liczba dyslokacji rzeczywistych zwiększa się aż do uwolnienia wszystkich naprężeń tak, że złącze staje się całkowicie niekoherentne. Są dwa modele tego stanu: pierwszy w którym zakłada się, że wszystkie płaszczyzny prostopadłe do złącza stają się nieciągłe w sposób podobny jak to ma miejsce w przypadku błędu ułożenia i model drugi, w którym płaszczyzny traktowane są podobnie jak kreski noniusza: co któraś płaszczyzna prostopadła pozostaje ciągła. Drugi model umożliwia konstruowanie uogólnionych komórek elementarnych stowarzyszonych ze złączami, których wymiary wielokrotnie przewyższają rozmiary komórek elementarnych w jednej bądź drugiej warstwie. Stała sieci tych komórek jest równa odległości między ciągłymi płaszczyznami prostopadłymi do złącza.

## 1.6. Dyfuzja międzywarstwowa

Ostatnim omawianym czynnikiem mającym bardzo duży wpływ na kształt fali modulacji składu chemicznego jest dyfuzja międzywarstwowa. W supersieciach została ona zaobserwowana po raz pierwszy przez DuMonda i Youtza [1,2], oni też stworzyli pierwszy model interdyfuzji oparty na prostym równaniu dyfuzji. Okazało się jednak, że jest on niezgodny z faktami eksperymentalnymi i został zastąpiony przez zmodyfikowany model [30] opracowany przez Hillerta. Pokazał on, że

lokalna energia swobodna związana z gradientem koncentracji jest proporcjonalna do jego kwadratu, co prowadzi do równania dyfuzji postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{2 D}{\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2}} k \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \quad 1.1)$$

gdzie:

D - współczynnik dyfuzji

c - koncentracja

$f_0$  - lokalna energia swobodna

k - współczynnik gradientu energii.

Równanie to jest słuszne tylko przy założeniu, że współczynniki k i  $f_0$  są niezależne od koncentracji, co jest spełnione wtedy, gdy supersieć jest prawie jednorodna. Szczególnie interesującym rozwiązaniem tego równania jest rozwiązanie postaci:

$$c - c_0 = \exp \left[ -D \beta^2 \left( 1 + \frac{2 k \beta^2}{f_0''} \right) t \right] \cos(\beta x) \quad 1.2)$$

gdzie:

$c_0$  - średnia koncentracja

t - czas

$\beta = 2\pi/\lambda$  - liczba falowa fali koncentracji składu chemicznego.

Prezentowana powyżej fala koncentracji może mieć malejącą lub rosnącą z czasem amplitudę w zależności od znaku współczynnika wzmocnienia

$$R = -D(1+2k\beta^2/f_0'')\beta^2 = -D_i\beta^2.$$

Równanie 1.2) opisuje ewolucję w czasie prostej harmonicznej fali koncentracji. W supersieci każda periodyczna zmiana koncentracji może być opisana jako suma takich fal. Korzyścią wynikającą ze stosowania

liniowego równania dyfuzji 1) jest, że suma fal postaci 2) jest także jego rozwiązaniem, a jednocześnie każda fala może być traktowana oddzielnie. Ujemną stroną tego modelu jest to, że stosuje się on tylko do modulacji składu o małej amplitudzie i najlepsze wyniki daje dla dwuskładnikowej supersieci. Biorąc pod uwagę oddziaływanie tylko najbliższych sąsiadów, obliczone wartości współczynników  $k$  i  $\partial^2 f_0 / \partial c^2$ , dla regularnego roztworu stałego [31], są następujące:

$$k = N_V z a_0^2 \Delta V / 6 \quad \text{ i } \quad \partial^2 f_0 / \partial c^2 = (1/N_V) \partial^2 \Delta F / \partial c^2$$

gdzie:

$N_V$  - liczba atomów na jednostkę objętości,

$\Delta F$  - swobodna energia mieszania,

$c$  - koncentracja,

$a_0$  - średnica atomu,

$z$  - liczba najbliższych sąsiadów

Przyjęcie takiego modelu ma dwie istotne zalety. Po pierwsze model jest bardzo prosty i całkowicie wystarczający do jakościowego opisu dyfuzji w supersieci, po drugie unika się trudności powstających przy weryfikacji eksperymentalnej bardziej skomplikowanego modelu. Jak widać z równania 1.2) zachowanie się składowej harmonicznej fali koncentracji zależy od znaków  $k$  i  $\partial^2 f_0 / \partial c^2$ . W praktyce są istotne trzy przypadki:  $k$  dodatnie i  $\partial^2 f_0 / \partial c^2$  ujemne,  $k$  dodatnie i  $\partial^2 f_0 / \partial c^2$  dodatnie i  $k$  ujemne a  $\partial^2 f_0 / \partial c^2$  dodatnie. W pierwszym przypadku:  $\text{sign}(k) = +1$ ,  $\text{sign}(\partial^2 f_0 / \partial c^2) = -1$ , dla dużych długości fal  $D$  jest ujemne, co sprzyja separacji faz. Ze zmniejszaniem się długości fali  $D$  staje się dodatnie. Istnieje krytyczna długość fali  $\Lambda_c$ , poniżej której zarówno  $R$  jak i  $D$  zmieniają znak i system chociaż mógłby obniżyć swoją energię swobodną, przez makroskopową separację faz, jest stabilny, ze względu na fluktuacje składu o małej amplitudzie. Istnienie krytycznej



długości fali [31] oznacza, że kiedy  $\Lambda$  jest mała, to energia spinająca ze sobą warstwy jest zbyt duża na to by pozwolić na separację faz.

W przypadku syntetycznej supersieci gdy długość fali jest narzucona, to jeśli jest większa od krytycznej ( $\Lambda > \Lambda_c$ ), wówczas w wyniku wygrzewania amplituda modulacji będzie się zwiększała. W przeciwnym wypadku będzie obserwowany zanik modulacji. W drugim przypadku:  $\text{sign}(k) = +1$ ,  $\text{sign}(\partial^2 f_0 / \partial c^2) = +1$ , zawsze obserwujemy zanik modulacji w systemie. I wreszcie w ostatnim przypadku  $\text{sign}(k) = -1$ ,  $\text{sign}(\partial^2 f_0 / \partial c^2) = +1$  będzie występował zanik modulacji dla dużych długości fal modulacji, jednakże dla małych długości fal amplituda modulacji będzie rosła.

### **1.7. Otrzymywanie półprzewodnikowych warstw modulowanych techniką MOCVD**

Podstawowe wymagania stawiane obecnie technologii epitaksji dotyczą wytwarzania skomplikowanych heterostruktur wielowarstwowych o parametrach zbliżonych do teoretycznych. Jednym z najtrudniejszych elementów jest uzyskanie pożądanego, jednorodnego składu chemicznego w danej objętości heterostruktury.

Wysoki poziom technologiczny urządzeń oraz komercyjny dostęp do bardzo czystych materiałów źródłowych spowodowały, że metoda MOCVD (molecular organic chemical vapour deposition) [46] stała się obecnie powszechnie stosowaną przy wytwarzaniu najbardziej skomplikowanych heterostruktur nisko-wymiarowych. Wzrost omawianych struktur supersieci InGaAs/InP odbywa się przy wykorzystaniu urządzenia firmy Aixtron typu 200 R&D [22]. Reaktor jest poziomą, kwarcową rurą o przekroju prostokątnym. Płytki podłożowe

umieszcza się na grafitowym grzejniku pokrywanym SiC rozgrzewanym za pomocą lamp halogenowych sterowanych tyrystorami. Temperatura monitorowana jest przez dwie niezależne termopary umieszczone pod środkiem i brzegiem płytki podłożowej. Proces wzrostu jest sterowany automatycznie. Źródłami pierwiastków grupy III (In, Ga) są trójmetyloind i trójmetylogal. Arsenowodór i fosforowodór jest źródłem elementów grupy V - arsenu i fosforu. Wzrost warstw o bardzo dobrych parametrach jest m.in. wynikiem odpowiedniej konstrukcji reaktora umożliwiającej laminarny przepływ gazów z dużą prędkością liniową. Wzrost odbywa się w warunkach obniżonego ciśnienia niezbędnego do uzyskania ostrych „interfejsów”. Gazem nośnym jest wodór oczyszczony w oczyszczalniku palladowym.

Realizacja struktury supersieci składającej się w tym przypadku z 10 okresów (InP-InGaAs) wymaga warstw epitaksjalnych o grubości interfejsów w skali pojedynczych monowarstw ( $1ML = 1/2 a_0$ ). W tym celu niezbędne jest stworzenie warunków dla mechanizmu dwu - wymiarowego zarodkowania. Umożliwia to osadzanie kolejno poszczególnych warstw atomowych. Parametry procesu należy tak dobrać (ciśnienia cząstkowe, temperatura płytki, ciśnienie w reaktorze, przepływ gazu nośnego) aby odpowiednio długi czas wzrostu umożliwił zaadsorbowanym atomom osiągnięcie atomowych stopni na powierzchni płytki zanim zostaną one włączone do tworzących się wysp trójwymiarowych.

Dążenie do zmniejszenia fluktuacji składu związku (InGaAs) w obszarach interfejsu wymaga eliminacji efektu inercji i pamięci układu oraz dyfuzji w ciele stałym. Warunkiem koniecznym do realizacji powyższego jest oczywiście uzyskanie jednorodności składu w objętości

poszczególnych warstw epitaksjalnych. Prawidłowy interfejs wymaga zatem optymalizacji czasu przerywania procesu wzrostu.

Podsumowując, przedstawione zostały w tym rozdziale te cechy materiałów modulowanych, które mają wpływ na kształt, amplitudę i długość fali modulacji składu chemicznego, a także metoda otrzymywania półprzewodnikowych warstw modulowanych techniką MOCVD. Jak widać jest wiele przyczyn, które mogą spowodować, że założony kształt fali modulacji nie będzie tym, który w końcu będzie realizował się w syntetycznej supersieci. Wpływ dyfuzji, dopasowanie się warstw na złączach i inne czynniki mogą sprawić, że ostateczny efekt będzie inny od oczekiwanego. Dlatego tak ważna jest możliwość szybkiego określania kształtu fali modulacji. Najlepszą metodą służącą do tego celu jest, prezentowana w niniejszej pracy, analiza rentgenowska.

## 2. KINEMATYCZNA TEORIA DYFRAKCJI DLA MONOKRYSTAŁÓW MODULOWANYCH Z DOWOLNYM KSZTAŁTEM FALI MODULACJI

### 2.1. Kinematyczna teoria dyfrakcji

Kinematyczną teorią dyfrakcji nazywamy matematyczny opis procesu dyfrakcji wykorzystujący przybliżenie jednokrotnego rozproszenia. Zakładamy, że w kryształach wszystkie atomy do których dociera fala stają się źródłem fali kulistej o różnej amplitudzie i fazie, a powstające fale nie ulegają już dalszym rozproszeniom.

Przybliżenie to nazywa się przybliżeniem kinematycznym i odpowiada pierwszemu przybliżeniu Borna w kwantowym opisie rozpraszania.

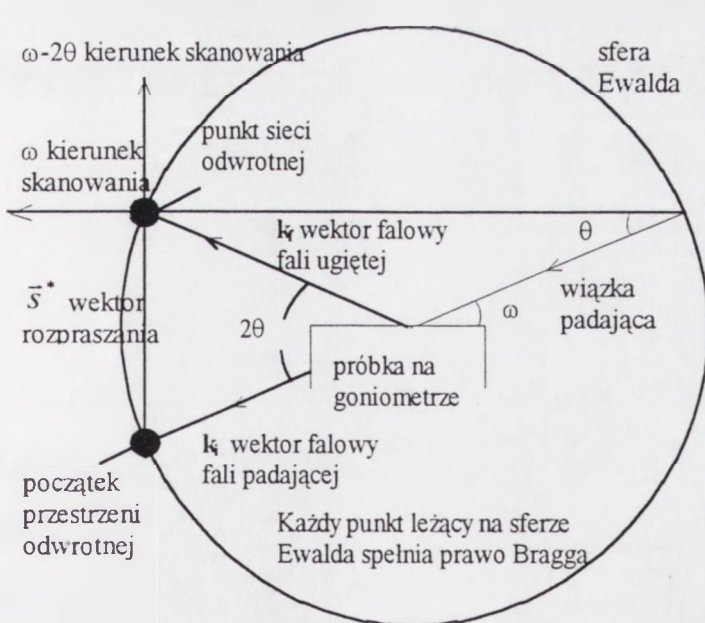
Teoria dyfrakcji uwzględniająca możliwość wielokrotnych aktów rozpraszania nosi nazwę teorii dynamicznej. Pomimo tego, że dla idealnych monokrystałów poprawną jest teoria dynamiczna, to w przypadku gdy ich grubości są niewielkie, (co najwyżej 10% wiązki padającej ulega rozproszaniu), obydwie teorie dają jednakowe wyniki [32]. Kryształy modulowane z grupy  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , których grubość nie przekracza jednego mikrometra spełniają ten warunek, dlatego też wygodniej jest posługiwać się teorią kinematyczną do opisu zjawisk dyfrakcyjnych w tych kryształach. Wynika to z jej prostoty i możliwości wprowadzania opisu dowolnych kształtów fal modulacji.

Zjawiska dyfrakcyjne w kryształach opisuje się przy pomocy przestrzeni odwrotnej (przestrzeń Fouriera) i sieci odwrotnej. W zagadnieniach dyfrakcyjnych interesująca jest przestrzeń odwrotna do

przestrzeni wektorowej  $X$  izomorficznej  $R^3$ . Przestrzeń  $X$  traktuje się jako przestrzeń konfiguracyjną.

Niech  $r_i \in X$  ( $i=1,2,3$ ) będą wektorami bazy w przestrzeni  $X$  rozpinającymi jednocześnie sieć krystaliczną. Sieć odwrotną rozpinają wektory  $s_j^*$  ( $j=1,2,3$ ) spełniające związki:  $r_i \cdot s_j^* = \delta_{ij}$ . Układ wektorów  $s_j^*$  rozpina także przestrzeń wektorową oznaczoną  $X^*$  nazywaną przestrzenią odwrotną lub przestrzenią Fouriera. Bardziej ogólną definicję przestrzeni odwrotnej można znaleźć w [33]. Matematycznie zarówno przestrzeń odwrotna jak i sieć odwrotna są ściśle związane z istnieniem transformaty Fouriera gęstości elektronowej kryształu..

Geometrię dyfrakcji w przestrzeni odwrotnej i powstanie wiązki ugiętej przedstawia konstrukcja Ewalda (Rys 2-1).



$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{s}^*$$

$$|\vec{s}^*| = \frac{1}{d}$$

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{1}{\lambda}$$

$$\sin \theta = \frac{1}{\frac{1}{\lambda}}$$

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Rys 2-1 Konstrukcja sfery Ewalda.

Amplituda rozpraszania w teorii kinematycznej jest transformatą fourierowską funkcji gęstości elektronowej w kryształce.

$$F(\vec{s}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{s}^* \cdot \vec{r}) dV \quad 2.1)$$

gdzie  $\vec{s}^*$  jest wektorem w przestrzeni odwrotnej,  $\vec{r}$  wektorem w przestrzeni konfiguracyjnej.

Ponieważ funkcja opisująca gęstość elektronową w kryształach jest funkcją okresową, więc można przedstawić ją w postaci szeregu Fouriera. Wstawiając ten szereg do wzoru 2.1), zmieniając kolejność całkowania i sumowania można wzór 2.1) przekształcić do postaci [34]:

$$F(\vec{s}^*) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{s}^*) \exp(2\pi i \vec{s}^* \cdot \vec{r}_j) \quad 2.2)$$

gdzie  $f_j(\vec{s}^*)$  nazywa się atomowym czynnikiem rozpraszania j-tego atomu.

Sumowanie we wzorze 2.2) odbywa się po wszystkich atomach w kryształach.

Wzór 2.2) jest podstawą do analizy rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez kryształy z modulacją składu chemicznego.

## 2.2. Amplituda rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku jednowymiarowym

Zakładamy, że w kryształach modulowanych wytworzonych na podłożu o danej orientacji istnieje jednowymiarowa modulacja składu chemicznego, natomiast w kierunkach prostopadłych do wektora falowego fali modulacji kryształ jest kryształem idealnym. Jest to typowa sytuacja w przypadku syntetycznych kryształów modulowanych.

Wprowadzone uprzednio pojęcia fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych i fali modulacji płaszczyznowego czynnika

rozpraszania są bardzo wygodnym narzędziem służącym do analizy zjawisk dyfrakcyjnych w kryształach modulowanych.

Zarówno falę modulacji płaszczyznowego czynnika rozpraszania jak i falę modulacji odległości międzypłaszczyznowych można wyznaczyć bezpośrednio na podstawie znajomości fal modulacji składu chemicznego [5]. Rozpatrzmy dla przykładu syntetyczną supersieć składającą się z dwóch rodzajów atomów A i B. Niech  $f_n$  będzie płaszczyznowym czynnikiem rozpraszania  $n$ -tej płaszczyzny, a  $G(na) = c(na) - c_0$  niech reprezentuje zmianę składu chemicznego  $n$ -tej płaszczyzny w odniesieniu do średniego składu chemicznego w kryształach  $c_0$ , (gdzie:  $c_0$  jest na przykład frakcją atomów typu B), a  $a$  - stała sieci. Można wtedy napisać:

$$f - \langle f \rangle = \gamma_1 G(na) \quad 2.3)$$

gdzie:  $\langle f \rangle$  - średnia wartość atomowego czynnika rozpraszania.

i podobnie

$$Dx - a = \gamma_2 G(na) \quad 2.4)$$

Dla małych zmian składu przyjmuje się, że czynnik rozpraszania i odległości międzypłaszczyznowe zależą liniowo od składu. Wówczas  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  są stałymi.

Ponieważ zaś:

$$f_n = f_A(1-c) + f_B c \quad \text{i} \quad \langle f \rangle = f_A(1-c_0) + f_B c_0 \quad 2.5)$$

i

$$f_n - \langle f \rangle = (f_B - f_A)(c - c_0) = (f_B - f_A)G(na)$$

więc:

$$\gamma_1 = f_B - f_A \quad 2.6)$$

Widać, że znajomość fali modulacji składu chemicznego w przypadku gdy jej amplituda jest mała, natychmiast wyznacza falę modulacji płaszczyznowego czynnika struktury.

Współczynnik  $\gamma_2$  opisuje zmianę stałej sieci „a” spowodowaną zmianą składu „c”:

$$\gamma_2 = \left( \frac{da}{dc} \right)_c$$

Falę modulacji odległości międzypłaszczyznowych można wyznaczyć ze znajomości składu chemicznego posługując się prawem Vegarda. Ta procedura jest szczegółowo omówiona w rozdziale poświęconym metodom numerycznym.

Uogólnienie na przypadek supersieci o większej ilości składników jest natychmiastowe.

Aby opisać amplitudę rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego przy pomocy płaszczyznowego czynnika rozpraszania należy wykorzystać fakt, że sumowanie we wzorze 2.2) jest przemienne. Można wobec tego tak je wykonać, aby najpierw wysumować po wszystkich atomach leżących na płaszczyznach prostopadłych do kierunku modulacji, co daje płaszczyznowy czynnik rozpraszania, a potem sumować po wszystkich płaszczyznach. Prowadzi to do następującej postaci amplitudy rozpraszania:

$$F(\vec{s}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp[-2\pi i \vec{s}^* \cdot \vec{r}] = \sum_{k=0}^{K-1} \sum_{n=0}^{N-1} f_{kn} \exp[-2\pi i \vec{s}^* \cdot \vec{r}_{kn}] \quad (2.7)$$

gdzie: sumowanie rozciąga się po wszystkich płaszczyznach w biwarstwie - (n) i po wszystkich biwarstwach - (k).



$f_{kn}$  - płaszczyznowy czynnik rozpraszania n-tej płaszczyzny k-tej biwarstwy

$\vec{r}_{kn}$  - położenie n-tej płaszczyzny k-tej biwarstwy.

Przyjmuje się, że  $\vec{r}_{kn} = 0$  dla pierwszej płaszczyzny na którą pada promieniowanie.

Przy powyższych założeniach modelowych problem dyfrakcyjny opisywany wzorem 2.7) jest problemem jednowymiarowym w tym sensie, że przebieg zmienności wektora  $\vec{s}^*$  redukuje się do jednowymiarowej podprzestrzeni przestrzeni odwrotnej. Wektor  $\vec{s}^*$  jest równoległy do wektora falowego fali modulacji.

Wzór 2.7) jest wystarczająco ogólny na to, żeby można było na jego podstawie policzyć amplitudę rozpraszania we wszystkich interesujących przypadkach, zawiera w sobie możliwość zmiany amplitudy, długości fali i jej kształtu i jest bardzo wygodny do obliczeń numerycznych.

Powyższy wzór stanowił podstawę do opracowania programu komputerowego umożliwiającego modelowanie rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla supersieci z dowolnym kształtem fali modulacji.

### **2.3. Własności amplitudy rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku jednowymiarowym**

Własności rentgenowskiego widma pochodzącego od supersieci można zrozumieć rozpatrując model kryształu w którym jednowymiarowa modulacja rozciąga się tylko w obszarze o skończonej liczbie płaszczyzn równej  $N$ . Obszar ten jest podzielony na podobszary o liczbie płaszczyzn  $\Delta n$  w których długość i kształt fali modulacji nie ulegają zmianie. Ponieważ rozpatrywany problem jest jednowymiarowy, można zrezygnować z notacji

wektorowej. Wielkość  $s^*$  parametryzuje jednowymiarową przestrzeń odwrotną. Funkcja opisująca kształt fali modulacji składu chemicznego w takim podobszarze może być przedstawiona wówczas w postaci szeregu Fouriera:

$$c - c_o = \Gamma(na) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m \exp[2\pi imnaq] = \sum_{m=1}^{\infty} (a_m \cos[2\pi mnaq] + b_m \sin[2\pi mnaq]) \quad 2.8)$$

gdzie:  $q = 1/\Lambda = 1/aQ$ ,  $\Lambda$ -długość fali modulacji,  $Q$  - ta sama długość wyrażona w jednostkach stałej sieci,  $a$  - stała sieci.

Wówczas fala modulacji płaszczyznowego czynnika struktury i fala modulacji odległości międzypłaszczyznowych zgodnie z 2.5) i 2.6) mogą być przedstawione w postaci:

$$f_n = \langle f \rangle + \gamma_1 H_n \sum_{m=-\infty, m \neq 0}^{\infty} C_m \exp[2\pi imnaq] \quad 2.9)$$

$$x_n = na + H_n \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \cos[2\pi mnaq] + B_m \sin[2\pi mnaq]) + A_o \quad 2.10)$$

gdzie:

$n^o$  - środkowa płaszczyzna obszaru modulowanego.

$$H_n = \begin{cases} 1 & \text{dla } n^o - \frac{\Delta n}{2} \leq n \leq n^o + \frac{\Delta n}{2} \\ 0 & \text{w innych przypadkach} \end{cases}$$

$$A_m = -\gamma_2 \frac{b_m Q}{2\pi m} \dots \dots B_m = \gamma_2 \frac{a_m Q}{2\pi m} \dots \dots A_o = \sum_{m=1}^{\infty} \gamma_2 \frac{b_m Q}{2\pi m}$$

a amplituda rozpraszania jest dana wzorem [5]:

$$F(s^*) = \langle f \rangle \mu_N(s^*) \Phi_N(s^*) + |F_0 - \langle f \rangle| \mu_{\Delta n}(s^*) \Phi_{\Delta n}(s^*) + \sum_{L=-\infty, L \neq 0}^{\infty} F_L \mu_{\Delta n}(s^* - Lq) \Phi_{\Delta n}(s^* - Lq) \quad 2.11)$$

funkcja  $\mu$  - jest w literaturze nazywana funkcją rozpraszania i ma postać:

$$\mu_N = \frac{\sin(N\pi s^* a)}{\sin(\pi s^* a)} \quad 2.12a)$$

$$\mu_{\Delta n}(s^* - Lq) = \frac{\sin((\Delta n + 1)\pi(s^* - Lq)a)}{\sin(\pi(s^* - Lq)a)} \quad 2.12b)$$

funkcje fazowe natomiast są dane wzorami 2.13):

$$\Phi_N = \exp(-i\pi(N-1)as^*)$$

$$\Phi_{\Delta n}(s^* - Lq) = \exp(-2i\pi n^o a(s^* - Lq))$$

Z równania 2.11) wynika że, amplituda ma maksima dla:

$$s^* = ha^* + Lq \dots h = 0, 1, 2, \dots, L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{gdzie } a^* = 1/a$$

a jest stałą sieci,  $q$  odwrotnością długości fali modulacji, a  $h$  jest rzędem refleksu. Liczba całkowita  $L$  oznacza rząd refleksu satelitarnego.

W równaniu 2.11) pierwszy składnik opisuje ostry refleks braggowski, drugi składnik opisuje poszerzenie refleksu braggowskiego. Składniki występujące pod znakiem sumy opisują refleksy satelitarne z amplitudami proporcjonalnymi do współczynników  $F_L$ . Współczynniki te są wyrażone przez sumy iloczynów funkcji Bessela od argumentów  $A_m$  i  $B_m$  związanych z rozkładem fourierowskim funkcji opisującej kształt fali modulacji.

W przypadku kiedy kształt ten jest wystarczająco gładki, szereg ten można ograniczyć do kilku pierwszych wyrazów i wówczas można posłużyć

się amplitudą rozpraszania w postaci 2.11) do wyznaczenia rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla supersieci. W praktyce wykorzystuje się to postępowanie, gdy można się ograniczyć do dwóch pierwszych wyrazów szeregu. Dlatego też metoda wykorzystująca rozkład kształtu funkcji opisującej fale modulacji na szereg Fouriera służy do jakościowego przedstawienia własności amplitud rozpraszania, zaś w praktyce obliczeniowej należy korzystać ze wzoru 2.7).

Korzystając ze wzorów 2.12) można wyznaczyć stosunek szerokości refleksów satelitarnych do szerokości refleksu węzłowego przyjmując, że szerokość refleksu w przestrzeni odwrotnej jest podwójną odległością pomiędzy maksimum funkcji rozpraszania a jej pierwszym zerem. Wynosi on:

$$\text{szerokość refleksu satelitarnego} / \text{szerokość refleksu węzłowego} = N / \Delta n$$

Im bardziej wąski jest obszar modulowany tym szersze są refleksy satelitarne.

Równanie 2.11) opisujące amplitudę rozpraszania w pojedynczym podobszarze może być łatwo zmodyfikowane tak, aby uwzględniało wszystkie podobszary. Jeżeli założymy że podobszarów jest  $R$ , każdy o liczbie płaszczyzn  $\Delta n_r$  i w każdym występuje fala modulacji o okresie  $1/q_r$ , to całkowita amplituda ma postać:

$$F(s^*) = \langle f \rangle \mu(s^*) \Phi_N(s^*) + \sum_{r=1}^R [F_{0,r} - \langle f \rangle] \mu_{\Delta n_r}(s^*) \Phi_{\Delta n_r}(s^*) + \sum_{r=1}^R \sum_{L \neq 0} F_{L,r} \mu_{\Delta n_r}(s^* - Lq_r) \Phi_{\Delta n_r}(s^* - Lq_r) \quad 2.13)$$

Równanie 2.13) pokazuje, że maksima amplitudy rozpraszania wystąpią dla:

$$s^* = ha^* + Lq_r, \quad h=0,1,2,\dots \quad L=0,\pm 1,\pm 2,\dots \quad r=1,2,\dots R$$

W ten sposób każdy podobszar daje własny zbiór refleksów satelitarnych. W rezultacie obserwuje się ostry refleks braggowski, otoczony rozmytymi refleksami satelitarnymi.

Jeżeli fala modulacji składu chemicznego w całym kryształcie jest falą sinusoidalną, to widmo rentgenowskie jest szczególnie proste i można w tym przypadku przedyskutować osobno wpływ jaki na nie wywiera fala modulacji płaszczyznowego czynnika struktury i fala modulacji odległości międzypłaszczyznowych.

W pierwszym przypadku wzór opisujący widmo ma postać:

$$I(s^*) = \langle f \rangle^2 \mu_N^2(s^*) + \gamma_1^2 \left[ \frac{b_1}{2} \right]^2 \mu_N^2(s^* - q) + \gamma_1^2 \left[ \frac{b_1}{2} \right]^2 \mu_N^2(s^* + q) \quad 2.14)$$

We wzorze 2.14) refleksy braggowskie opisywane pierwszym składnikiem otoczone są symetrycznie z obydwu stron pojedynczymi refleksami satelitarnymi. Odległość pomiędzy refleksem braggowskim a refleksem satelitarnym jest odwrotnością długości fali modulacji.

W drugim przypadku wzór opisujący widmo jest następujący:

$$I(s^*) = \langle f \rangle^2 \sum_{L=-\infty}^{\infty} \left[ J_L \left( \gamma_2 \frac{b_1}{a} (hQ + L) \right) \right]^2 \mu_N^2(s^* - Lq) \quad 2.15)$$

gdzie:  $J_L$  - oznacza funkcję Bessela L-tego rzędu, a  $\langle f \rangle$  - średnią wartość atomowego czynnika rozpraszania  $f$ .

Teraz refleksy braggowskie są otoczone prawie symetrycznymi refleksami satelitarnymi, przy czym ich amplitudy bardzo szybko maleją wraz z rzędem refleksu. Obwiednią wszystkich refleksów o danym rzędzie jest krzywa będąca wykresem funkcji Bessela tego samego rzędu.

W przypadku połączonych modulacji płaszczyznowego czynnika struktury i odległości międzypłaszczyznowych widmo satelitarne traci swą symetrię. Jest ono opisane wzorem:

$$I(s^*) = \sum_{L=-\infty}^{\infty} |F_L|^2 \mu_N^2 (s^* - Lq) \quad 2.16)$$

gdzie:

$$|F_{+L}| = \left| -\gamma_1 \frac{b_1}{2} J_{L-1} \left( \gamma_2 \frac{hQb_1}{a} \right) + \langle f \rangle J_L \left( \frac{\gamma_2 hQb_1}{a} \right) - \gamma_1 \frac{b_1}{2} J_{L+1} \left( \frac{\gamma_2 hQb_1}{a} \right) \right|$$

$$|F_{-L}| = \left| +\gamma_1 \frac{b_1}{2} J_{L-1} \left( \frac{\gamma_2 hQb_1}{a} \right) + \langle f \rangle J_L \left( \frac{\gamma_2 hQb_1}{a} \right) + \gamma_1 \frac{b_1}{2} J_{L+1} \left( \frac{\gamma_2 hQb_1}{a} \right) \right|$$

Ze wzorów tych widać, że gdy  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  mają ten sam znak (modulacja jest synfazowa) to  $|F_{-L}| > |F_{+L}|$ , a gdy znaki są przeciwne (modulacja antyfazowa) to  $|F_{-L}| < |F_{+L}|$ .

Jest to wynikiem tego, że  $J_L(-\gamma) = (-1)^L J_L(\gamma)$ .

#### 2.4. Amplituda rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku dwuwymiarowym

Omówiona dotychczas teoria odnosi się do rentgenowskiej analizy supersieci w przypadku gdy jednowymiarowe cięcie sieci odwrotnej dostarcza wystarczających informacji do wyznaczenia parametrów supersieci. Taka sytuacja ma miejsce wtedy, gdy kąt pomiędzy wektorem falowym fali modulacji a wektorem sieci odwrotnej pochodzącym od uśrednionej w kierunku modulacji sieci równa się zero. Jest tak w przypadku kryształu modulowanego rosnącego na ściśle zorientowanym podłożu. Gdy jednak kryształ podłożowy jest zdezorientowany, wtedy

teoria kinematyczna dyfrakcji promieni rentgenowskich dla supersieci musi być zmodyfikowana tak aby uwzględniać fakt zamierzonej lub niezamierzonej dezorientacji kryształu podłożowego powodującej, że na jego powierzchni tworzą się tarasy, których wysokość jest równa wielokrotności stałej sieci a szerokość zależy od kąta dezorientacji podłoża. Kryształ modulowany rosnący na takim podłożu dziedziczy tę strukturę [35] i wtedy najwygodniej jest opisać go wprowadzając umowny podział na "kolumny".

Kolumną będzie nazywany fragment kryształu supersieci który rośnie nad danym tarasem powierzchni podłoża. Tak wybrany fragment kryształu modulowanego można uznać za idealną supersieć z zadaną falą modulacji, przy czym parametry fali modulacji są takie same w każdej kolumnie. W efekcie otrzymuje się kryształ supersieci w którym zadana jest jedna fala modulacji składu chemicznego, jednak pomiędzy poszczególnymi falami występującymi w danych kolumnach występuje przesunięcie fazowe związane z faktem, że każda kolumna jest przesunięta w stosunku do sąsiedniej o wysokość tarasu.

Jeżeli założymy, że modulacja zachodzi w kierunku [00L], natomiast tarasy są rozmieszczone w kierunku [H00], co nie ogranicza ogólności opisu. Wówczas amplituda rozpraszania ma postać:

$$F(\vec{s}^*) = \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{i=0}^{I-1} \sum_{n=0}^{N-1} f_n \exp\left[-2\pi i \vec{s}^* \left(\vec{r}^{a_l} + \vec{r}^{oc_i} + \vec{r}^{ot_n}\right)\right] \quad 2.17)$$

gdzie:

$\vec{s}^*$  - wektor sieci odwrotnej

$\vec{r}^{a_l}$  - położenie n-tego atomu w komórce elementarnej supersieci

$\vec{r}^{oc_i}$  - położenie początku komórki elementarnej supersieci w wybranej kolumnie

$\vec{r}'_n$  - położenie początku każdej kolumny

$f_n$  - atomowy czynnik rozpraszania n-tego atomu w komórce supersieci.

Analizowana sytuacja jest dwuwymiarowa. Wektor  $\vec{s}^*$  należy do dwuwymiarowej podprzestrzeni przestrzeni odwrotnej.

Do celów analizy numerycznej, jak i analizy jakościowej, wygodniej jest wzór 2.17) przedstawić jako sumę amplitud pochodzących od obszarów supersieci w których szerokość kolumn jest identyczna, a profil fali modulacji nie ulega zmianie. W tym przypadku można częściowo wykonać sumowanie i amplituda rozpraszania pochodząca od takiego obszaru ma postać:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{s}^*) = G & \frac{\sin(2\pi N s_{(00L)}^* \Lambda_{(00L)}) \sin(2\pi I s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)})}{\sin(2\pi s_{(00L)}^* \Lambda_{(00L)}) \sin(2\pi s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)})} \\
 & \frac{\sin(2\pi R (I s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)} + s_{(00L)}^* D_{(00L)}))}{\sin(2\pi (I s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)} + s_{(00L)}^* D_{(00L)}))} \\
 & \exp\left[2\pi i (R-1) (I s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)} + s_{(00L)}^* D_{(00L)})\right] \\
 & \exp\left[2\pi i ((N-1) s_{(00L)}^* \Lambda_{(00L)} + (I-1) s_{(H00)}^* \Lambda_{(H00)})\right]
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

We wzorze G oznacza geometryczny czynnik rozpraszania dla komórki supersieci i zależy od jej wyboru.  $\Lambda_{(00L)}$  i  $\Lambda_{(H00)}$  oznaczają parametry komórki w kierunku [00L] i [H00], R - oznacza liczbę tarasów w obszarze, N - liczbę komórek supersieci w kierunku [00L], I - w kierunku [H00] lecz w obrębie jednej kolumny,  $s_{(00L)}$  i  $s_{(H00)}$  - składowe wektora przestrzeni odwrotnej,  $D_{(00L)}$  - wysokość tarasu w kierunku (00L). Jeżeli w kryształach modulowanym występują kolumny o różnej szerokości lub



zmienia się kształt fali modulacji to należy wysumować amplitudy zadane wzorem (2.18) dla poszczególnych obszarów z uwzględnieniem faz.

Wzór 2.18) jest bardzo wygodny ponieważ nadaje się do numerycznej analizy i na jego podstawie został napisany program komputerowy umożliwiający modelowanie obszarów sieci odwrotnej dla zadanej fali modulacji składu chemicznego. Posługując się nim autor zbadał [20] wpływ rozrzutu szerokości kolumn na dwuwymiarowy rentgenowski profil dyfrakcyjny.

Wzór 2.18) może być także użyty gdy kryształ podłożowy nie jest zdezorientowany. Upraszcza się on wówczas ponieważ w tym przypadku jest tylko jeden taras i jedna kolumna, co powoduje, że sumowanie po kolumnach we wzorze 2.17) staje się zbędne.

## 2.5. Własności amplitudy rozpraszania dla kryształów z modulacją składu chemicznego w przypadku zdezorientowanego kryształu podłożowego

Żeby wykazać konieczność badania dwuwymiarowych obszarów sieci odwrotnej, założymy konkretny materiał, mianowicie strukturę modulowaną GaAs/Ga(AsP), z wektorem falowym fali modulacji w kierunku [001]. Amplitudę rozpraszania dla tego kryształu można zapisać następująco:

$$F(\vec{s}^*) = \sum_{parzyste} f_{parzyste} \exp(-i\vec{s}^* \vec{r}_{parzyste}) + \sum_{nieparzyste} f_{nieparzyste} \exp(-i\vec{s}^* \vec{r}_{nieparzyste}) \quad 2.19)$$

W tym kryształcie co druga płaszczyzna jest obsadzona przez atomy galu patrząc się w kierunku [001]. We wzorze 2.19) odpowiada tym płaszczyznom składnik oznaczony jako "parzysty", tak więc  $f_{parzyste}$  jest to

czynnik atomowy galu. Natomiast płaszczyzny leżące pomiędzy płaszczyznami obsadzonymi przez atomy galu są obsadzone przez atomy arsenu i fosforu. Rozmieszczenie tych atomów jest opisane falą modulacji składu chemicznego. Wobec tego  $f_{nieparzyste}$  można przedstawić w postaci

szeregu Fouriera:

$$f_{nieparzyste} = f_0 \sum_{n=0}^{\infty} C_n \cos(n \vec{\tau} \vec{r}_{nieparzyste}) \quad 2.20)$$

gdzie:  $f_0$  - jest uśrednionym czynnikiem atomowym,  $C_n$  - jest n-tym współczynnikiem Fouriera dla fali modulacji składu chemicznego,  $\tau$  - jest wektorem w kierunku modulacji supersieci i ma miarę  $2\pi/\Lambda$  gdzie  $\Lambda$  - długość fali modulacji. Występujące we wzorze 2.20) wielkości  $r_{parzyste}$  i  $r_{nieparzyste}$  przedstawiają się następująco:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{parzyste} &= \frac{l}{2} c \vec{c} + m a \vec{a} \\ \vec{r}_{nieparzyste} &= \frac{c}{2} \left( j + \frac{1}{2} \right) \vec{c} + k a \vec{a} \end{aligned} \quad 2.21)$$

$j, k, l, m$  - są liczbami całkowitymi,  $c$  - jest efektywną stałą sieci w kierunku [001],  $a$  - jest stałą sieci w kierunku [100]. Wstawiając do równania 2.19) wyrażenia 2.20) i 2.21) a następnie przybliżając sumę po  $l$  całką ( $la \rightarrow z$ ) i rozważając tylko fundamentalne refleksy w kierunku [00L] oraz towarzyszące im refleksy satelitarne (co oznacza, że  $\vec{s}_a = 0$ ) otrzymuje się amplitudę rozpraszania w postaci[35]:

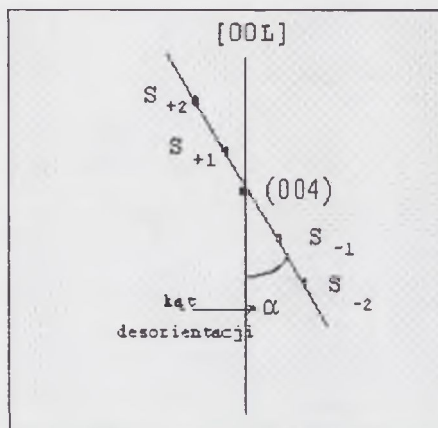
$$\begin{aligned} |F(\vec{s}^*)|^2 &\propto \left[ f_0^2 + f_{Ga}^2 + 2(-1)^{\frac{L}{2}} f_0 f_{As} \right] \delta(\vec{s}^* - \vec{c}) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \left( f_0 \frac{C_n}{2} \right) \left[ \delta(\vec{s}^* - (\vec{c} + n\vec{\tau})) + \delta(\vec{s}^* - (\vec{c} - n\vec{\tau})) \right] \end{aligned} \quad 2.22)$$

gdzie:  $\vec{c}$  oznacza wektor sieci odwrotnej w kierunku [001] a L jest wskaźnikiem Millera i musi być parzysty dla refleksów w kierunku [00L]. Czynniki  $(-1)^{L/2}$  wynika ze stałego przesunięcia fazowego pomiędzy płaszczyznami parzystymi i nieparzystymi.

Pierwsza część tego równania opisuje intensywność głównego refleksu braggowskiego, druga część odnosi się do intensywności pochodzącej od refleksów satelitarnych. Z 2.22) widać, że położenia refleksów zadane przez wektor w przestrzeni odwrotnej tworzą kąt  $\alpha$  równy

$$\alpha = \arctan(\tau_a/\tau_c)$$

z wektorem sieci odwrotnej pochodzącym od uśrednionej sieci (rys.2.2). W związku z tym konwencjonalna jednowymiarowa metoda polegająca na cięciu przestrzeni odwrotnej w kierunku



Rys 2-2 Płaszczyzna sieci odwrotnej [H00] pokazująca pozycję refleksu (004) i towarzyszących mu refleksów satelitarnych dla supersieci na podłożu zdeorientowanym.

zadaniem przez wektor pochodzący od uśrednionej sieci nie zdaje egzaminu, ponieważ stosunki intensywności pomiędzy refleksami satelitarnymi będą zaburzone (cięcie nie przechodzi przez ich maksima).

W związku z tym należy zmodyfikować technikę eksperymentalną tak, aby odzyskać informację o właściwych stosunkach intensywności. Poprawną techniką eksperymentalną w tym wypadku będzie metoda polegająca na badaniu dwuwymiarowego obszaru przestrzeni odwrotnej w pobliżu wybranego refleksu braggowskiego z uwzględnieniem pozycji azymutalnej próbki [21], [36 - 38].

## 2.6. Wybór uogólnionej komórki elementarnej supersieci

Jak już było wspomniane wyżej, amplitudę rozpraszania w przypadku dwuwymiarowym można policzyć stosując wzór 2.18). We wzorze tym czynnik geometryczny "G" odnosi się do supersieci i wiąże się z wyborem uogólnionej komórki elementarnej. Aby policzyć ten czynnik należy wyznaczyć komórkę elementarną supersieci. Jej wybór zależy od przyjętego modelu. Należy rozważyć cztery przypadki:

1) supersieć rośnie na podłożu zorientowanym i mamy przypadek niekoherentny, wówczas stałe sieci można wyznaczyć z prawa Vegarda i posłużyć się modelem płaszczyznowych czynników struktury. We wzorze 2.18) jest tylko jedna kolumna o szerokości modelowego kryształu supersieci, a czynnik rozpraszania G można przedstawić jako sumę przyczynków pochodzących od czynników płaszczyznowych, tak jak to zostało przedstawione w rozdziale drugim.

2) Supersieć rośnie na podłożu zorientowanym i występuje koherencja odpodłożowa. Koherencja odpodłożowa oznacza wymuszenie przez podłoże swojej stałej sieci w warstwie modulowanej w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu i zmianę odległości międzypłaszczyznowych w kierunku wzrostu. Wówczas najlepszym wyborem komórki elementarnej jest komórka która w kierunku wzrostu ma długość równą długości fali modulacji  $\Lambda$ , zaś w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu jej długość jest równa stałej sieci podłoża w tym kierunku. Czynnik rozpraszania G można policzyć jak w punkcie pierwszym.

3) Supersieć rośnie na podłożu zdezorientowanym i występuje koherencja odpodłożowa. W tym przypadku na powierzchni podłoża

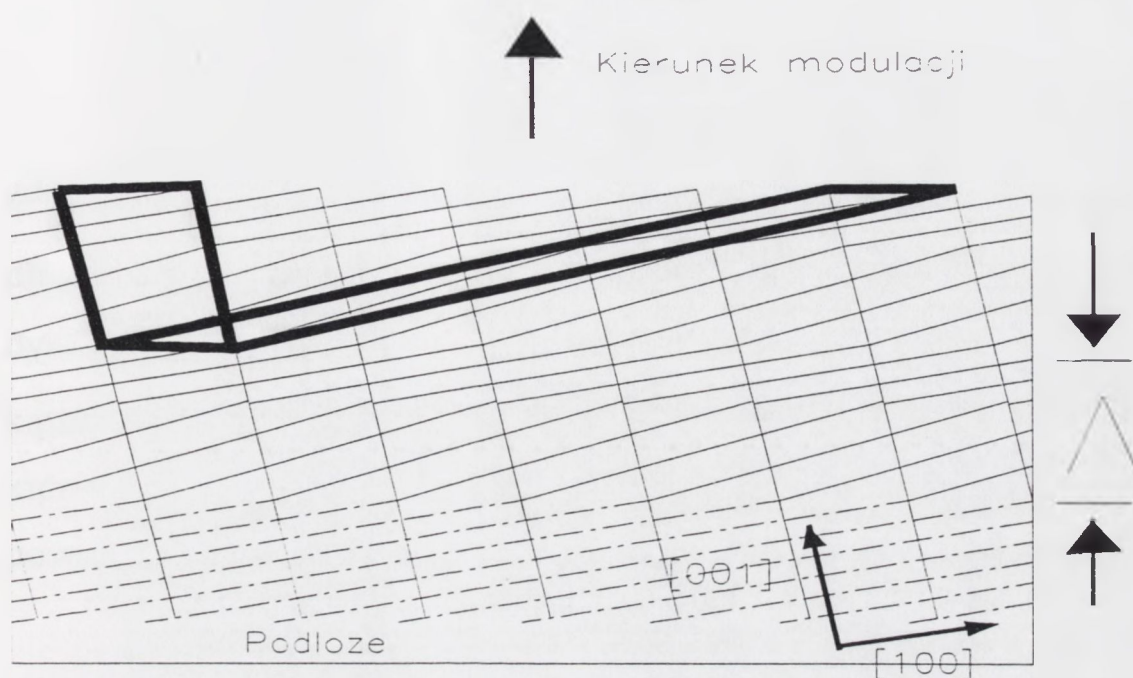
pojawiają się tarasy, których strukturę dziedziczy supersieć. W związku z niesymetrycznymi warunkami brzegowymi pojawiają się dodatkowe naprężenia na każdej krawędzi tarasu, co powoduje dodatkową deformację supersieci.

Model takiej deformacji opracował Nagai [39] dla warstwy epitaksjalnej, następnie został on rozwinięty na przypadek supersieci w pracach [40-43]. W tym modelu płaszczyzny (00L) podłoża i warstwy epitaksjalnej tworzą kąt  $\beta$  który jest związany z kątem dezorientacji  $\alpha$  i z względną różnicą parametrów sieciowych w kierunku wzrostu  $\Delta d/d$  następującym wzorem [42]:

$$\tan(\beta) = \tan(\alpha) \frac{\Delta d}{d} \quad 2.23)$$

Uwzględniając to dodatkowe nachylenie struktura warstwy modulowanej będzie wyglądała tak jak na rysunku 2.3). Rysunek przedstawia supersieć GaAs/GaAsP. Zwraca uwagę równoległość płaszczyzn GaAs w warstwie i w podłożu. Na rysunku kontury komórek elementarnych supersieci narysowane są pogrubioną linią.

Dla celów analizy numerycznej wygodniejszy jest wybór komórki ograniczonej do obszaru nad pojedynczym tarasem. Widać, że w tym wypadku komórka w kierunku wzrostu ma długość taką samą jak w przypadku podłoża niezdezorientowanego, natomiast w kierunku prostopadłym jej długość jest równa szerokości tarasu.



Rys 2-3 Deformacja supersieci na (001) zdeorientowanym podłożu. Kontury dwóch możliwych komórek elementarnych są narysowane pogrubionymi liniami.

4) Przypadek podłoże zdeorientowane i brak koherencji odpodłożowej różni się od powyższego tym, że opisane dodatkowe naprężenia nie występują, stałe sieci zarówno w kierunku wzrostu jak i prostopadłym są wyznaczone z prawa Vegarda. Komórkę elementarną można wybrać tak samo jak w przypadku podłoża zorientowanego.

Pozostaje do rozważenia kiedy należy przyjmować model koherentny a kiedy niekoherentny. W ostatecznym rachunku rozstrzyga o tym eksperyment, ponieważ każdy z tych modeli daje inne położenia refleksów pochodzących od supersieci. Tym niemniej na podstawie rozważań teoretycznych można oceniać jaka jest krytyczna długość fali modulacji przy której model koherentny przechodzi w niekoherentny [27,28].

Wzór opisujący krytyczną długość fali ma postać następującą:

$$\Lambda_c = \frac{|\vec{b}|(1 - \nu \cos^2(\theta))}{8\pi(1 + \nu)\cos(\theta_1)\Delta d} \left[ \ln \frac{\Lambda_c}{|\vec{b}|} + 1 \right] \quad 2.24)$$

gdzie:  $\Lambda_c$  - krytyczna długość fali,  $\Delta d$  - niedopasowanie sieciowe,  $|\vec{b}|$  - długość wektora Burgersa,  $\nu$  - moduł Poissona,  $\theta$  - jest kątem między linią dyslokacji niedopasowania a kierunkiem jej wektora Burgersa,  $\theta_1$  - jest kątem pomiędzy kierunkiem poślizgu i kierunkiem w płaszczyźnie interfejsu który jest prostopadły do linii przecięcia się płaszczyzny poślizgu z powierzchnią próbki.

Wzór 2.24) jest uproszczeniem, ponieważ w trakcie jego wyprowadzenia nie brano pod uwagę kształtu fali modulacji (założono model fali prostokątnej), nie wzięto też pod uwagę istnienia domieszek wstrzymujących wzrost dyslokacji ani tworzenia się stopni na powierzchni w efekcie tworzenia się dyslokacji. Wszystkie te czynniki wstrzymują wzrost dyslokacji i tym samym powodują, że faktyczna krytyczna długość fali jest większa od przewidywanej tym wzorem. Tym niemniej można oszacować rząd wielkości krytycznej długości fali dla różnych materiałów. I tak dla przykładu supersieć GaAs/GaAs<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub> ma krytyczną długość fali  $\Lambda_c \sim 250 \text{ \AA}$ .

## 2.7. Wnioski

Podsumowując ten rozdział można wyciągnąć następujące wnioski:

1) Dla cienkich kryształów modulowanych teoria kinematyczna daje możliwość policzenia amplitudy rozpraszania zarówno w przypadku zorientowanego jak i zdezorientowanego podłoża, wzory 2.7), 2.18).

2) Istnienie w kryształach modulacji składu chemicznego pociąga za sobą pojawienie się w rentgenowskim widmie dyfrakcyjnym refleksów satelitarnych otaczających refleksy braggowskie.

3) Jeżeli długość fali modulacji i jej kształt ulegają zmianie w głąb kryształu, to refleksy satelitarne są poszerzone w stosunku do refleksu zerowego.

4) W przypadku gdy występuje tylko modulacja płaszczyznowego czynnika struktury wówczas w otoczeniu każdego refleksu braggowskiego obserwujemy tylko dwa symetrycznie położone po obu stronach refleksy satelitarne o tej samej amplitudzie.

5) Jeżeli występuje tylko modulacja odległości międzypłaszczyznowych to wokół każdego refleksu braggowskiego, po jego obydwu stronach występuje nieskończona liczba prawie symetrycznych refleksów satelitarnych o szybko malejącej wraz z rzędem refleksu amplitudzie.

6) Wystąpienie obu modulacji (zarówno czynnika płaszczyznowego jak i odległości międzypłaszczyznowych) powoduje złamanie symetrii refleksów satelitarnych.

7) W przypadku gdy kryształ podłożowy jest zdeorientowany, właściwą techniką pomiarową jest badanie dwuwymiarowego otoczenia wybranego refleksu w przestrzeni odwrotnej.

8) Wykonanie mapy obszaru sieci odwrotnej w pobliżu wybranego refleksu umożliwia nie tylko określenie parametrów supersieci ale także stopnia zmozaikowania kryształu, a w przypadku gdy podłoże jest zdeorientowane prawidłowe określenie stosunków intensywności refleksów satelitarnych.



### 3. TECHNIKA POMIARU RENTGENOWSKIEGO PROFILU DYFRAKCYJNEGO

#### 3.1. Układ eksperymentalny

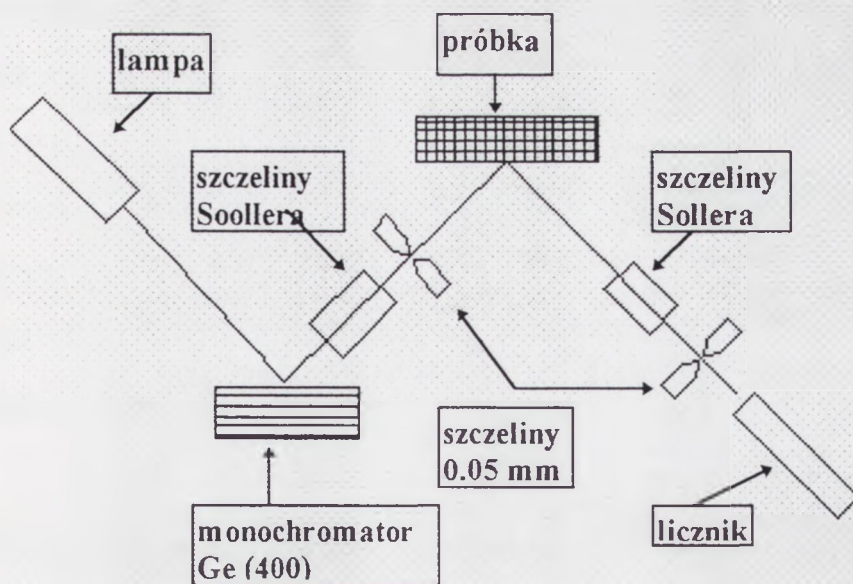
W celu wyznaczenia profilu składu chemicznego supersieci najwygodniej posłużyć się wysokorozdzielczą dyfraktometrią rentgenowską. Ta metoda badawcza gwarantuje: rejestrację refleksów satelitarnych wyższych rzędów, eliminację składowej promieniowania  $K\alpha_2$ , otrzymanie poprawnych relacji intensywności. Jej zalety są wyraźnie widoczne, szczególnie przy porównaniu profili dyfrakcyjnych otrzymanych przy pomocy konwencjonalnego dyfraktometru proszkowego (prezentowane w [21]), z profilami uzyskanymi techniką wysokorozdzielczą, prezentowanymi w niniejszej pracy.

Do otrzymania rentgenowskich profili supersieci użyto dwukrystalicznego wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego wykonanego w ITME na bazie goniometru GUR-8. Goniometr ten został wyposażony w dwa silniki krokowe umożliwiające niezależne napędy dla kół  $\omega$  i  $2\theta$ . Napędy te są sterowane numerycznie i umożliwiają pracę w różnych trybach skanowania. Najmniejszy krok dla koła  $\omega$  wynosi 0.7 arc sec, najmniejszy krok dla koła  $2\theta$  jest dwa razy większy.

Zbieranie danych odbywa się za pomocą komputera i wyniki otrzymuje się w formie pliku tekstowego, który zawiera informacje o intensywności, w funkcji współrzędnych kątowych ( $\omega$ ,  $2\theta$ ). Rezultatem pomiaru może być mapa wybranego obszaru sieci odwrotnej, lub dowolny jednowymiarowy przekrój tej mapy.

Goniostat został zaprojektowany i wykonany w ITME. Umożliwia obrót azymutalny próbki o  $360^{\circ}$ , jej pochylenie w zakresie kątów ( $-90^{\circ}$ ,  $+90^{\circ}$ ), zapewnia możliwość przesuwania próbki w kierunku prostopadłym do osi goniometru w celu dokładnego ustawienia jej powierzchni w osi. Próbki mocowane są beznapiężeńiowo za pomocą trzech magnesów, które można ustawiać w dowolnej pozycji, co zapewnia dostosowanie się do dowolnego kształtu próbki oraz umożliwia jej przemieszczenie w płaszczyźnie goniostatu. Źródłem promieniowania jest lampa z miedzianą katodą (typ PW2233/20) zasilana generatorem wysokiego napięcia (typ PW1830/25). Zarówno lampa, jak i generator są produktami firmy Philips. Sprzęt gwarantuje stabilność wiązki promieniowania w trakcie trwania pomiaru.

Schemat układu pomiarowego używanego w trakcie eksperymentu jest przedstawiony na Rys 3-1.



Rys 3-1 Schemat układu pomiarowego.

Używano ogniska liniowego o rozmiarach 0.1 mm na 12 mm. Na wiązce pierwotnej w odległości 130 mm od ogniska umieszczono płaski monochromator germanowy - Ge (400), szczeliny Sollera i w odległości

130mm od monochromatora regulowaną szczelinę ograniczającą rozbieżność wiązki w płaszczyźnie dyfrakcji. Ustawienie szerokości tej szczeliny wynoszącej poniżej 0.05 mm eliminowało składową spektralną  $\text{Cu K}\alpha_2$  z wiązki pierwotnej.

W celu ograniczenia apertury kątowej licznika umieszczono przed nim szczeliny Sollera i wąską szczelinę o szerokości 0.05 mm [44]. Wadą tego układu jest to, że zastosowanie płaskiego monochromatora wymaga aby jego stała sieci była bliska stałej sieci kryształu badanego, wobec tego należy do każdej próbki dobierać odpowiedni kryształ monochromatyzujący. W przeciwnym wypadku szerokość badanych refleksów dyfrakcyjnych ulega znacznemu poszerzeniu w stosunku do naturalnej spektralnej szerokości tych refleksów. Zaletą jest duża intensywność wiązki odbitej, co skraca wydatnie czas pomiaru. Taki układ znajduje zastosowanie tam, gdzie wykonuje się wiele pomiarów tego samego materiału. Komercyjne dyfraktometry wysokorozdzielcze są na ogół zaopatrzone w kanałowe monochromatory ustawione zarówno przed próbką jak i przed licznikiem [45]. Te monochromatory nie mają opisanych powyżej wad, pozwalają na rezygnację ze wszystkich szczelin, a refleksy otrzymane w takim układzie pomiarowym mają szerokości połówkowe zbliżone do naturalnych. Ceną za to, jest bardzo niska intensywność wiązki ugiętej, a co za tym idzie bardzo długi czas pomiaru.

Ponieważ do określenia profilu fal modulacji składu chemicznego i odległości międzypłaszczyznowych potrzebne są wartości intensywności refleksów i ich położenia kątowe, zaś szerokości połówkowe refleksów są mniej istotne, i przy tego typu badaniach należy rejestrować bardzo dużą liczbę punktów pomiarowych, to oceniono, że układ z płaskim monochromatorem jest optymalny

### 3.2. Otrzymywanie eksperymentalnych profili dyfrakcyjnych kryształów modulowanych

Do analizy kryształów modulowanych wymagany jest dokładny profil dyfrakcyjny otoczenia wybranego refleksu. Profil taki można otrzymać wykonując skanowanie ( $\omega/2\theta$ ), przechodzące przez środki ciężkości wszystkich refleksów satelitarnych. Osiąga się to w taki sposób, że wektor dyfrakcji pozostaje równoległy do wektora falowego fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych, a kąt dezorientacji leży w płaszczyźnie dyfrakcji.

Podstawowym problemem tego pomiaru jest możliwość wystąpienia niezamierzonej dezorientacji podłoża, co spowoduje, że otrzymany profil nie zawiera środków ciężkości refleksów i w rezultacie fałszuje informacje o stosunkach intensywności.

Przy dopasowywaniu profilu obliczonego teoretycznie do profilu eksperymentalnego można nie uzyskać zgodności lub wyciągnąć fałszywe wnioski na temat składu chemicznego, czy kształtu fali modulacji. Niebezpieczeństw tego typu można uniknąć wykonując mapę obszaru sieci odwrotnej w pobliżu wybranego refleksu podłożowego [47,48].

Ze względu jednak na wielkość obszaru w którym występują refleksy satelitarne, należałoby wykonywać tę mapę rejestrując bardzo dużą liczbę punktów pomiarowych, co jest nie do przyjęcia ze względów technicznych, ponieważ powoduje trudności związane z obsługą tak dużych plików wynikowych, a także może być źródłem błędów wynikających z niestabilności układu pomiarowego. Z wyżej wymienionych powodów zastosowano metodę polegającą na wykonywaniu map tylko w bardzo bliskim otoczeniu refleksów satelitarnych.

W celu sprawdzenia poprawności geometrii układu pomiarowego, (wykluczenie możliwości wystąpienia przesunięć współrzędnych środków ciężkości refleksów satelitarnych w kierunku prostopadłym do [100]), wykonywano skanowanie  $\omega$  w pozycji  $2\theta$  odpowiadającej maksimum intensywności refleksów satelitarnych rzędu plus i minus pierwszego. W przypadku stwierdzenia braku przesunięć wykonywano skanowanie ( $\omega/2\theta$ ). Zastosowana technika znacząco skraca czas pomiaru.

Opisaną powyżej metodą, w refleksie (400), wykonano rejestrację profilu dyfrakcyjnego dwóch kryształów modulowanych.  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{InP}$  o dziesięciu okresach modulacji na monokrystalicznym podłożu InP o orientacji [001].

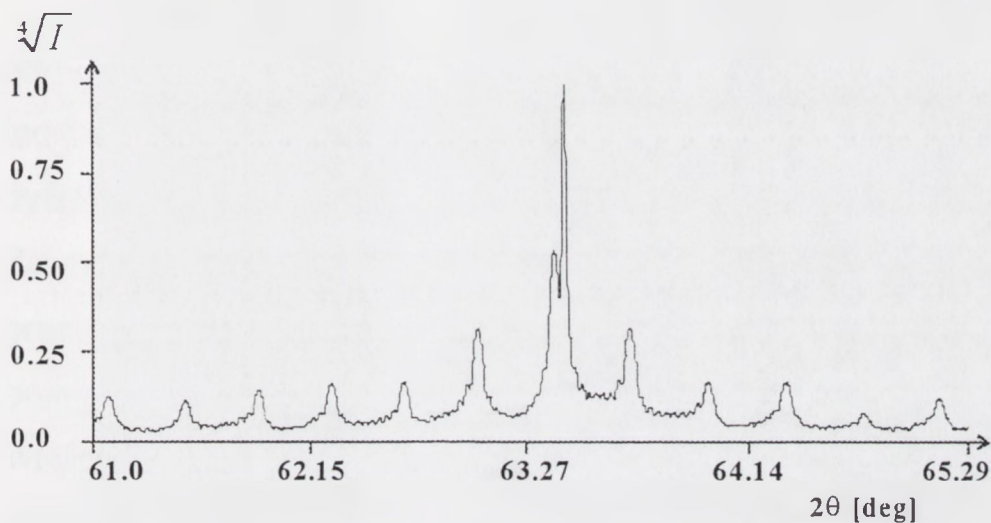
Próbki były wytworzone w ten sposób, że po odłożeniu warstwy InP zamykano dopływ nośnika zarówno fosforu jak i indu i po ściśle określonym czasie włączano dopływ galu, indu i arsenu. Ten czas w obydwu próbkach różnił się znacząco, i w próbce oznaczonej iga533 był pięciokrotnie dłuższy niż w próbce oznaczonej symbolem iga406 dla galu i indu i dwukrotnie dłuższy dla arsenu. Szybkość przepływu gazów była 1.3 razy większa dla próbki iga533.

W trakcie procesu wzrostu pierwszego kryształu zauważono dekompozycję powierzchni warstwy InP zachodzącą w czasie przerwy w dostarczaniu gazów roboczych spowodowaną dyfuzją fosforu. W związku z tym można oczekiwać, że profile składu chemicznego obydwu próbek będą się różnić w sposób znaczący.

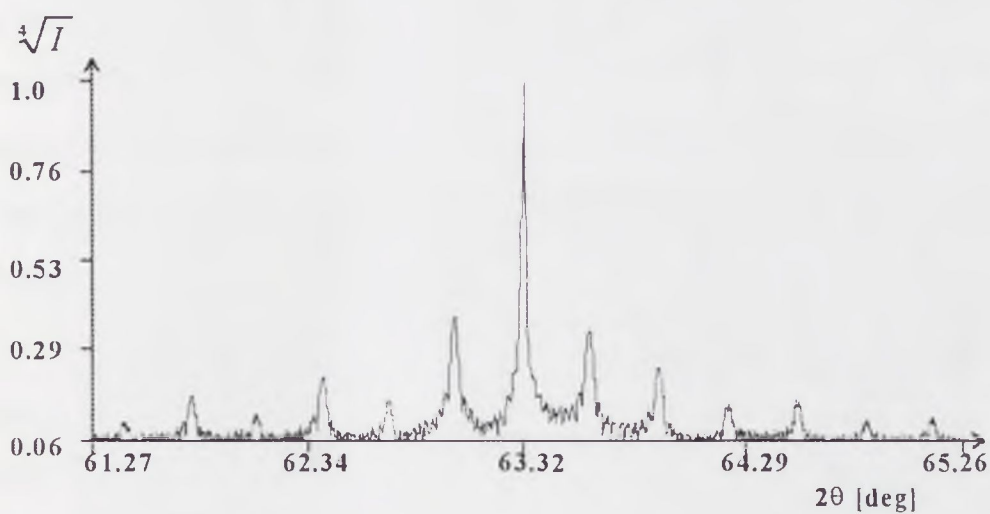
Na rysunkach 3-2) i 3-3) przedstawione są eksperymentalne profile dyfrakcyjne dla próbek iga406 i iga533. Profil próbki iga406 obejmuje refleksy satelitarne od -6 do 6, zaś próbki iga533 refleksy od -6 do 5. Szósty

refleks tej próbki został pominięty ponieważ jego intensywność jest bardzo niewielka i refleks nie odróżnia się od tła.

Porównanie obydwu profili wskazuje istotne różnice, co sugeruje różne profile fal modulacji składu chemicznego w obydwu próbkach.



Rys 3-2 Eksperymentalny profil dyfrakcyjny próbki iga533.



Rys 3-3 Eksperymentalny profil dyfrakcyjny próbki iga406

# WYZNACZANIE PROFILU SKŁADU CHEMICZNEGO SUPERSIECI

## 4.1. Procedury numeryczne

Przedstawione w drugim rozdziale wzory umożliwiają modelowanie rentgenowskiego widma supersieci przy założonych parametrach fali modulacji. Celem takiego modelowania jest otrzymanie obrazu widma dyfrakcyjnego nadającego się do porównania z widmem eksperymentalnym. Ze względu jednak na stopień komplikacji tych wyrażeń i założony cel pracy modelowanie może odbywać się tylko numerycznie. W związku z powyższym dla potrzeb tej pracy został napisany interakcyjny wieloproceduralny program graficzno-obliczeniowy o nazwie WSL, działający w środowisku Windows.

Program WSL składa się z wielu procedur służących do opracowania i interpretacji danych pomiarowych uzyskanych przy pomocy dyfraktometru, a także procedur umożliwiających modelowanie: fal koncentracji składu chemicznego o dowolnych kształtach i amplitudach oraz zmian kształtu fal modulacji pod wpływem dyfuzji. Podstawową jest procedura, która na podstawie zadanych fal koncentracji symuluje rentgenowskie widmo dyfrakcyjne dla kryształów modulowanych typu  $A_{III}B_V$ .

Omówiony zostanie wyłącznie podprogram służący do tworzenia fal modulacji składu chemicznego, ich modyfikacji i modelowania rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego. Podprogram zawiera następujące procedury:

**a) Procedura kreująca dwie prostokątne fale modulacji składu chemicznego.**

Konieczność kreowania dwu fal wynika ze specyfiki czteroskładnikowych kryształów modulowanych. Kreacja fal odbywa się przez zadanie ich amplitud na dwóch pakietach płaszczyzn atomowych tworzących biwarstwę. Jeden pakiet tworzą płaszczyzny obsadzone przez atomy galu i/lub indu, drugi płaszczyzny obsadzone przez atomy arsenu i/lub fosforu.

Amplituda fali galowo-indowej „ $x_p$ ” jest liczbą z przedziału  $[0,1]$  oznaczającą, że na  $p$ -tej płaszczyźnie atomowej obsadzonej przez atomy galu i indu jest  $x_p$  atomów galu oraz  $(1-x_p)$  atomów indu, analogicznie dla fali arsenowo-fosforowej.

**b) Procedura pozwalająca modyfikować skład chemiczny danej fali modulacji na dowolnej płaszczyźnie atomowej.**

Procedura ta korzysta z edytora typu ‘worksheet’. Zmiany można dokonać wpisując nową amplitudę dla danej płaszczyzny atomowej.

**c) Procedura pozwalająca modelować zmianę kształtu fali składu chemicznego pod wpływem dyfuzji.**

Modelowanie oparte jest na teorii przedstawionej w rozdziale pierwszym. Modelowana fala jest rozkładana na składowe harmoniczne za pomocą transformaty Fouriera, następnie każda składowa harmoniczna jest poddana ewolucji zgodnie z równaniem 1.1) i na koniec stosowana jest transformata odwrotna. W rezultacie otrzymuje się falę koncentracji zmienioną w wyniku dyfuzji.



**d) Procedura pozwalająca obliczyć falę modulacji płaszczyznowego czynnika struktury i falę odległości międzypłaszczyznowych na podstawie zadanych fal modulacji składu chemicznego.**

Obliczenie profilu fali modulacji płaszczyznowego czynnika struktury odbywa się na podstawie teorii przedstawionej w rozdziale drugim (wzór 2.5) i komentarzu po nim.

Natomiast do obliczenia profilu fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych wykorzystuje się prawo Vegarda: niech A i B oznaczają koncentracje atomów typu a i b nie występujących na tej samej płaszczyźnie atomowej,  $A, B \in [0,1]$ . Koncentracje dwóch pozostałych typów atomów: c i d zgodnie z tym co zostało opisane w punkcie „a” są następujące  $C = (1 - A)$  i  $D = (1 - B)$ . Niech  $d_{ab}$ ,  $d_{cd}$ ,  $d_{ad}$  i  $d_{bc}$  oznaczają odległości międzypłaszczyznowe w kryształach związków typu ab, cd, ad, i bc. Wówczas odległości międzypłaszczyznowe „d” w supersieci są następujące:

$$d = CDd_{CD} + ADd_{AD} + BCd_{BC} + ABd_{AB} \quad 4.1)$$

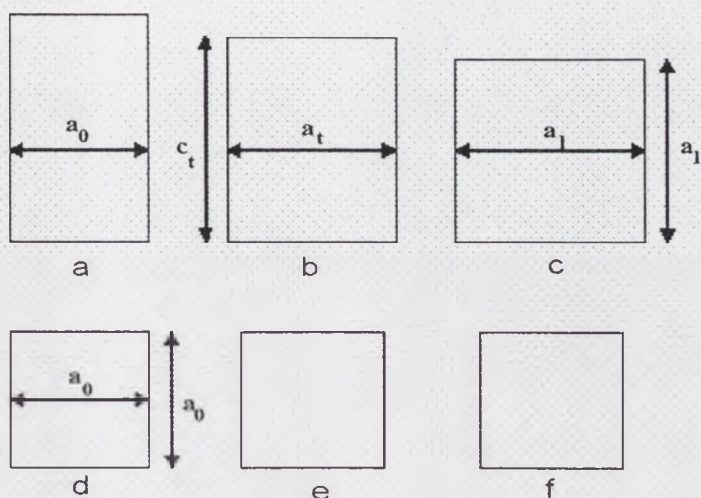
Wzór ten był podstawą do opracowania algorytmu liczącego profil fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych.

**e) Procedura korygująca odległości międzypłaszczyznowe ze względu na możliwe pojawienie się naprężeń koherentnych.**

Zmiana odległości międzypłaszczyznowych jest związana z tetragonalizacją komórki elementarnej (patrz rys. 4-1) i co za tym idzie, ze zmianą parametrów sieci przy tym samym składzie chemicznym. Wartości parametrów sieciowych stają się funkcjami położenia [49,50]. Związek pomiędzy parametrami sieciowymi komórki niezdeformowanej i takiej która uległa tetragonalizacji jest następujący:

$$a_t = c_t + \frac{2\nu}{1+\nu}(a_t - c_t) \quad 4.2)$$

gdzie  $\nu$  - oznacza współczynnik Poissona, a znaczenie pozostałych parametrów jest wyjaśnione na Rys 4-1).



Rys 4-1 Komórki elementarne warstwy: a) pełna tetragonalizacja, b) częściowa tetragonalizacja, c) pełna relaksacja, d,e,f) komórki elementarne podłoża

Przekształcając ten związek można otrzymać wzór na odlegości międzypłaszczyznowe w supersieci w której istnieją naprężenia koherentne. Ma on następującą postać:

$$d_c = \left\{ (1-\eta) \frac{1-\nu}{1+\nu} + \eta \right\} \frac{1+\nu}{1-\nu} d_n - \eta d_s \frac{2\nu}{1-\nu} \quad 4.3)$$

gdzie:  $d_c$  - oznacza odległość międzypłaszczyznową w warstwie naprężonej,  $d_n$  - odległość międzypłaszczyznową w warstwie zrelaksowanej,  $d_s$  - odległość międzypłaszczyznową w podłożu,  $\eta$  - stopień koherencji.

Współczynnik  $\eta$  przyjmuje wartości od zera do jedności, zero, w przyjętej konwencji oznacza całkowitą relaksację naprężeń, jedność pełną koherencję sieciową, a wartości pośrednie częściową relaksację. Współczynnik  $\nu$  dla warstwy czteroskładnikowej oblicza się korzystając z

prawa Vegarda analogicznie jak odległości międzypłaszczyznowe korzystając ze wzoru 4.1), przy czym odległości międzypłaszczyznowe związków GaAs, InP, GaP, InAs należy zastąpić współczynnikami Poissona dla tych związków. Współczynniki te mają następujące wartości:  $\nu_{\text{GaAs}} = 0.311$ ,  $\nu_{\text{GaP}} = 0.307$ ,  $\nu_{\text{InP}} = 0.360$ ,  $\nu_{\text{InAs}} = 0.352$ .

Konieczność zmiany odległości międzypłaszczyznowych pojawia się także w kontekście modelowania interfejsów. W wielu wypadkach jest niemożliwe zdefiniowanie płaszczyzn sieciowych w ich obszarze i należy wtedy taki obszar traktować jako amorficzny z punktu widzenia promieniowania rentgenowskiego. W obliczeniach należy powyższy fakt uwzględniać przez zadanie dodatkowo przesunięcia fazowego zdefiniowanego wielkością rzutu tego obszaru na kierunek wektora dyfrakcji. Z tego powodu wprowadzono możliwość arbitralnego korygowania odległości międzypłaszczyznowych.

W programie wprowadzono też możliwość mnożenia odległości międzypłaszczyznowych przez zadany współczynnik. Procedura ta symuluje zmianę odległości międzypłaszczyznowych, jaka może wystąpić w kryształach, w wyniku wystąpienia niezerowej krzywizny [51,52].

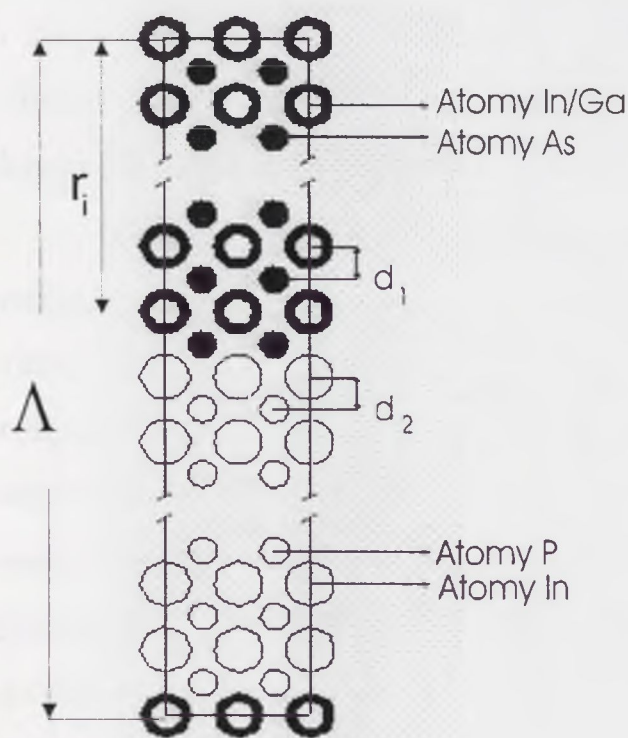
**f) Procedura pozwalająca obliczyć zespoloną amplitudę rozpraszania dla zadanych fal modulacji składu chemicznego.**

Przyjęto że, najwygodniejszą podstawę do obliczeń numerycznych daje modyfikacja wzoru 2.7) jaką stanowi wzór 4.4) słuszny dla refleksów symetrycznych, ponieważ przy jego wyprowadzaniu nie narzuca się a priori żadnych warunków na profil fali modulacji składu chemicznego. We wzorze 4.4) występuje dyskretne sumowanie, a funkcje są funkcjami standardowymi.

$$F(\theta) = \frac{\sin\left(2\pi N\Lambda \frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)}{\sin\left(2\pi\Lambda \frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)} \exp\left(2i\pi(N-1)\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\Lambda\right) \sum_i^I f_i \exp\left(4i\pi\frac{\sin(\theta)}{\lambda}r_i\right) \quad 4.4)$$

gdzie:  $N$  - liczba biwarstw,  $\Lambda$  - długość biwarstwy,  $\lambda$  - długość fali promieniowania,  $f_i$  - płaszczyznowy czynnik struktury  $i$ -tej płaszczyzny,  $r_i$  - położenie  $i$ -tej płaszczyzny. Przy wyprowadzeniu tego wzoru korzysta się z następującej zależności:

$$|\vec{s}| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$$



Rys 4-2 Schemat uogólnionej komórki elementarnej supersieci InGaAs/InP

Na rysunku 4-2)

przedstawiono schemat komórki supersieci  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{InP}$  wyjaśniający znaczenie użytych oznaczeń.

W celu przyśpieszenia obliczeń numerycznych zastosowano szybkie procedury assemblerowe do obliczania wartości funkcji zespolonych co wielokrotnie przyśpiesza obliczenia.

### g) Procedura symulująca rentgenowski profil dyfrakcyjny.

Przyjęto, że w trakcie obliczeń powinna istnieć możliwość zmiany profilu jak również długości fali modulacji składu chemicznego. Dokładność

odkładania poszczególnych warstw jest mocno uzależniona od przyjętej technologii a także innych parametrów jak: symetria, temperatura i czystość podłoża [24]. Wszystkie te czynniki mogą prowadzić do zmiany długości fali modulacji i profilu fali w trakcie wzrostu kryształu. Ponieważ wszystkie te parametry są bardzo ważne technologiczne, jest istotne aby móc śledzić ich wpływ na widmo rentgenowskie. Program został tak skonstruowany, że dla obliczonych profili fal odległości międzypłaszczyznowych i płaszczyznowego czynnika struktury liczona jest amplituda rozpraszania w funkcji kąta  $\theta$ . Ponieważ amplituda rozpraszania jest wielkością zespoloną, informacja zarówno o module jak i fazie jest przechowywana w pamięci. Po każdym kroku obliczeniowym sumowanie odbywa się na poziomie amplitud i dopiero na samym końcu liczone jest natężenie. Pozwala to uwzględnić efekty interferencyjne wynikłe ze zmiany długości fali modulacji w głąb kryształu supersieci.

Ze wzorów 2.11) i 2.12) wynika, że jest to istotne gdy funkcje rozpraszania oddziałują ze sobą, co oznacza, że ich iloczyn jest różny od zera. Iloczyn ten zależy od odległości pomiędzy maksimami funkcji rozpraszania i ich szerokości połówkowej. Ze wzoru 2.12) widać że im węższy jest obszar w kryształach dla którego jest liczona funkcja rozpraszania, tym szerokość połówkowa staje się większa, a odległość pomiędzy maksimami zależy od różnicy pomiędzy długościami fal modulacji w obszarach do których odnoszą się funkcje rozpraszania. W teorii iloczyn ten jest zawsze różny od zera, ze względu na nakładanie się ogonów tych funkcji. W praktyce jednak gdy iloczyn ten staje się bardzo mały można przyjąć, że koherencja pomiędzy promieniowaniem odbitym od różnych obszarów zostaje w takim wypadku zerwana. Mamy wtedy do czynienia z modelem niezależnych domen. Nie jest jednak tematem tej

pracy badanie różnic pomiędzy wynikami jakie dają obydwie modele.

Na zakończenie należy powiedzieć, że program daje możliwość wykonania splotu policzonego widma dyfrakcyjnego z funkcją pseudoVoighta o zadanych przez użytkownika parametrach. Procedura ta symuluje nakładanie się funkcji aparaturowej na widmo i jest bardzo użyteczna przy porównywaniu wyników symulacji z wynikami eksperymentalnymi.

Program umożliwia graficzne przedstawienie otrzymanego profilu dyfrakcyjnego, unormowanie go i porównanie z innym profilem dyfrakcyjnym.

#### **4.2. Analiza numeryczna**

Omówione w poprzednim podrozdziale metody numeryczne służą do wyznaczenia składu chemicznego badanej supersieci w wyniku symulowania rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego i porównania go z profilem eksperymentalnym.

Ze względu na dużą liczbę zmiennych parametrów otrzymanie dokładnego dopasowania obydwu krzywych jest bardzo trudne i może okazać się niemożliwe. Żeby ułatwić to zadanie dobrze jest poznać wpływ zmian poszczególnych parametrów na kształt profilu, co pozwala skrócić czas konieczny do znalezienia optymalnego dopasowania oraz wyznaczyć dokładność metody. Wskazane jest uzyskanie informacji technologicznych, które możnaby przyjąć, jako dane początkowe do obliczeń.

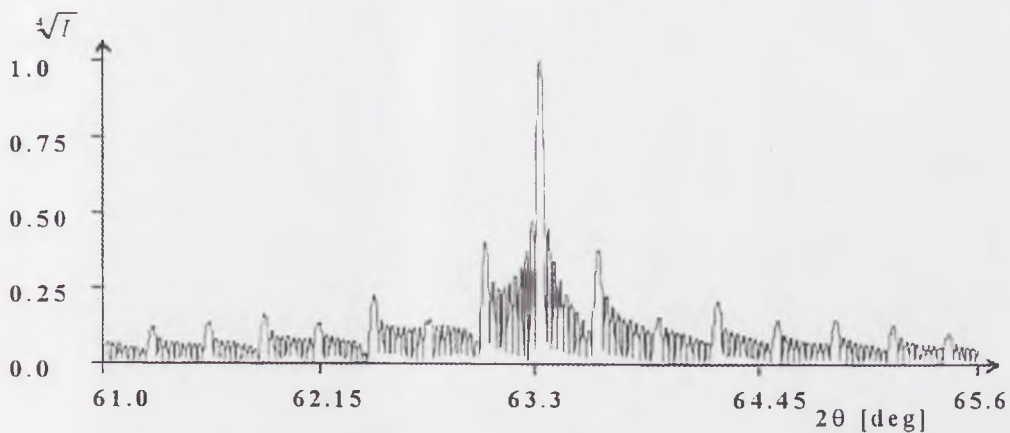
Przedstawiona poniżej analiza oparta jest na założeniu, że badana próbka jest supersiecią składającą się z dziesięciu biwarstw o składzie:

$\text{In}_{(1-0.4678)}\text{Ga}_{0.4678}\text{As}/\text{InP}$  wytworzona na podłożu InP, przy czym atomy galu występują na 64 płaszczyznach atomowych w biwarstwie, a atomy fosforu na 54 płaszczyznach. Te dane zostały zaklasyfikowane jako początkowe do symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego próbki iga406, przy czym ich wartości liczbowe są zgodne z oceną technologiczną. W czasie obliczeń zmieniano następujące wartości parametrów:

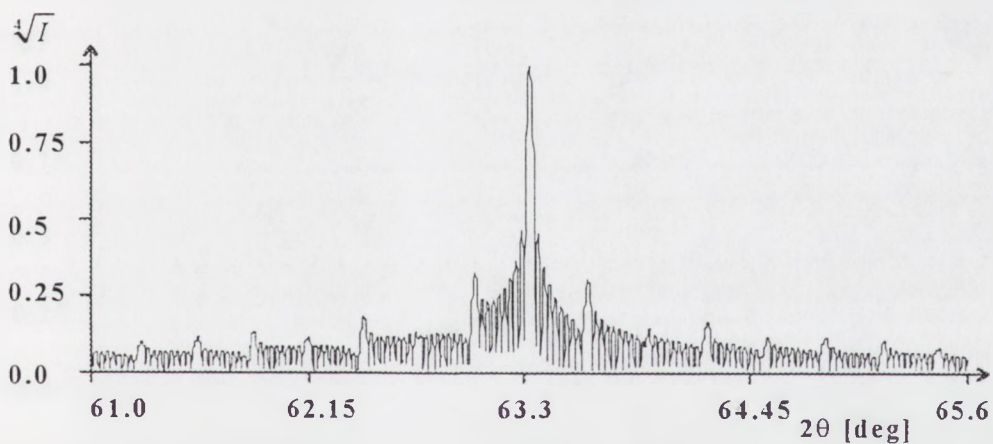
- liczbę płaszczyzn zajętych przez atomy galu,
- liczbę płaszczyzn zajętych przez atomy arsenu,
- procent atomów galu i arsenu na danej płaszczyźnie.

Tabela 1.

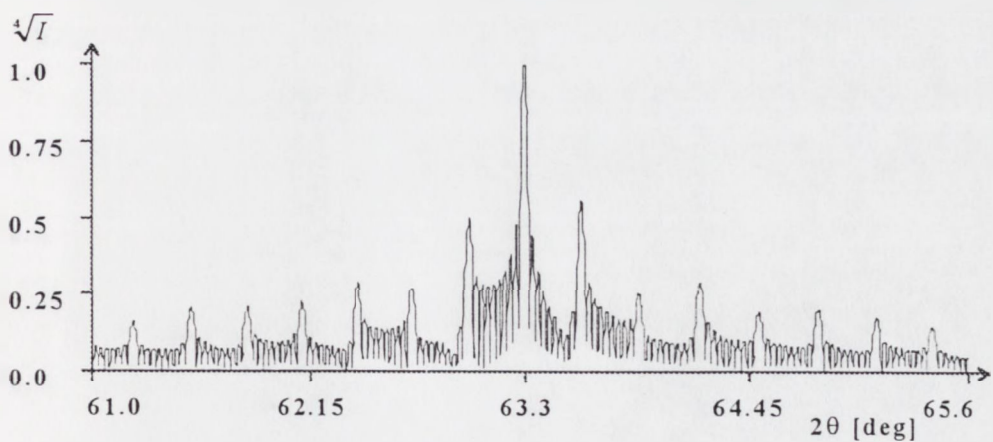
Numer rysunku	Liczba płaszczyzn arsenowych	Procentowa zawartość galu	Liczba płaszczyzn indowo fosfor.	Komentarz
Rys 4-3.	64/64	46.78	54/54	koherencja 100%
Rys 4-4.	64/64	46.78	54/54	koherencja 0%
Rys 4-5.	64/65	46.78	54/53	koherencja 100%
Rys 4-6.	64/66	46.78	54/52	koherencja 100%
Rys 4-7.	64/63	46.78	54/55	koherencja 100%
Rys 4-8.	64/64	46.78	54/54	arsen przesunięty względem galu o jedną płaszczyznę do przodu, koherencja 100%
Rys 4-9.	64/54	46.78	54/54	arsen przesunięty względem galu o jedną płaszczyznę do tyłu, koherencja 100%
Rys 4-10.	68/68	46.78	50/50	koherencja 100%
Rys 4-11	60/60	46.78	58/58	koherencja 100%
Rys 4-12.	64/64	46	54/54	koherencja 100%
Rys 4-13.	64/64	45	54/54	koherencja 100%
Rys 4-14	64/64	48	54/54	koherencja 100%
Rys 4-15.	59/59	46.78	59/59	koherencja 100%



Rys 4-3 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.

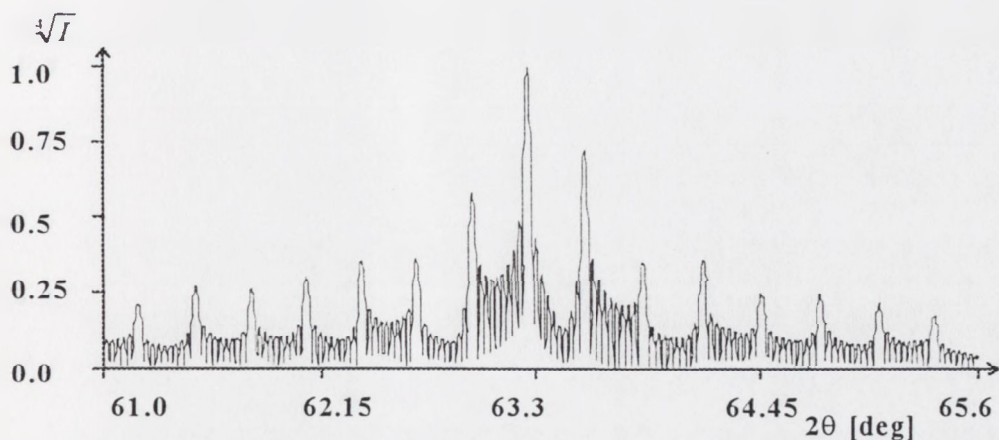


Rys 4-4 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.

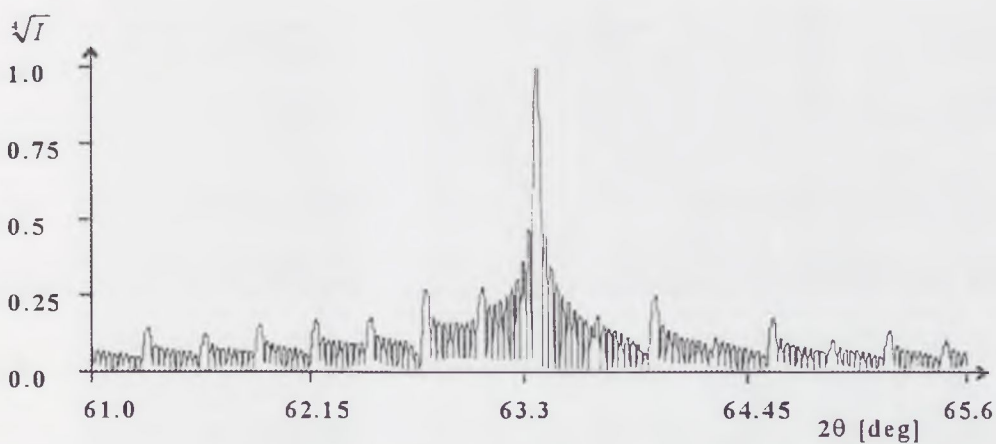


Rys 4-5 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.

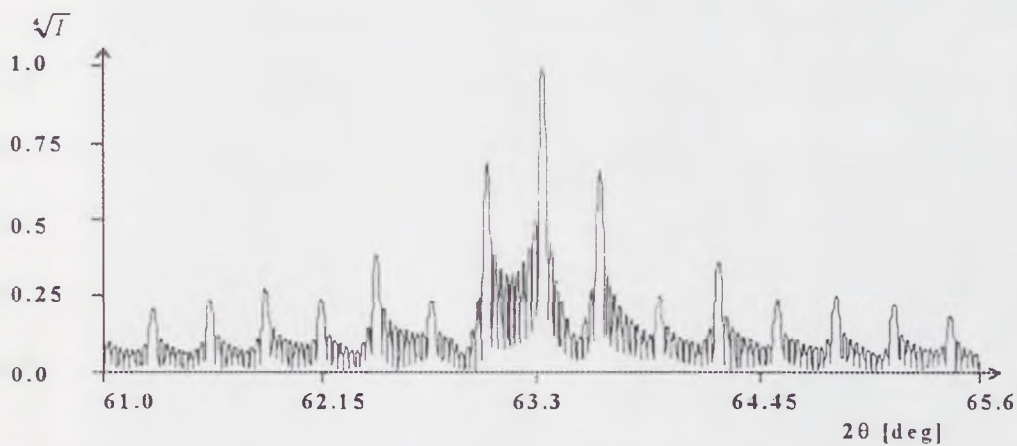




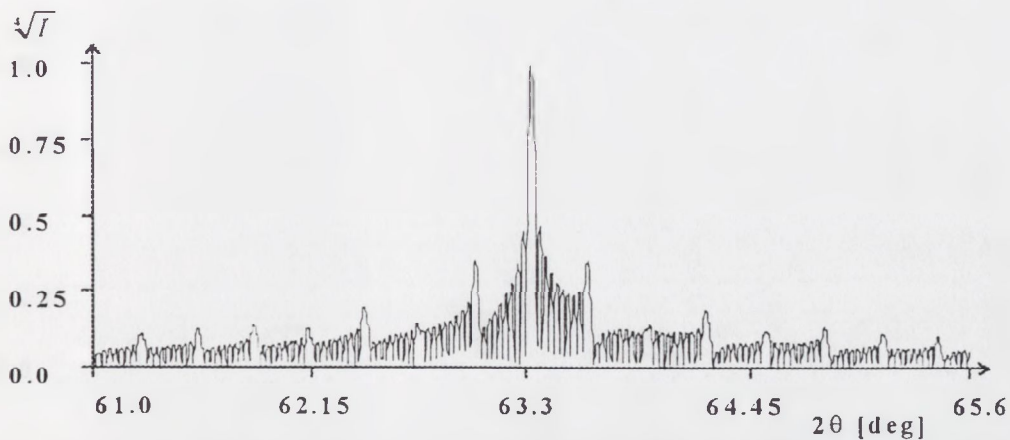
Rys 4-6 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



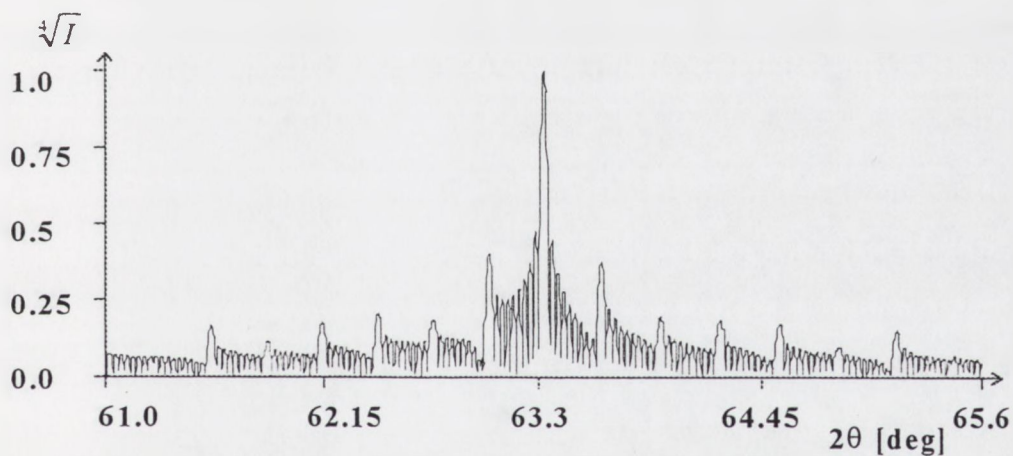
Rys 4-7 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



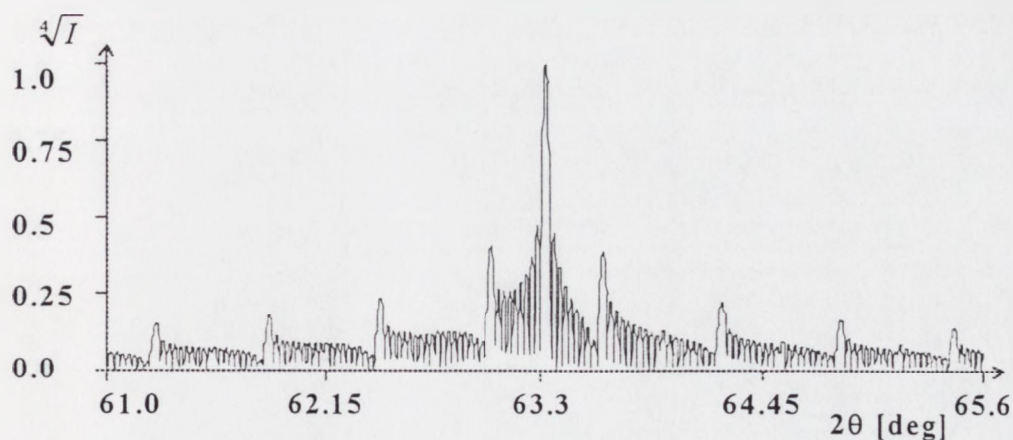
Rys 4-8 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



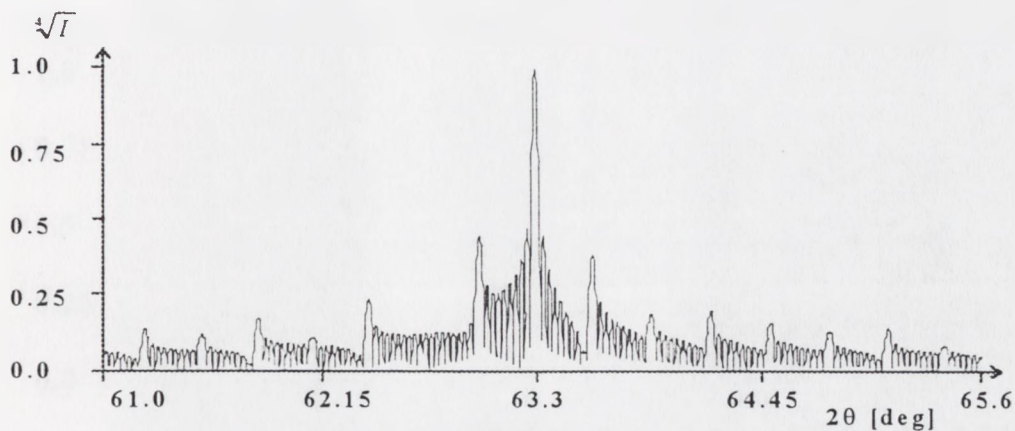
Rys 4-9 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



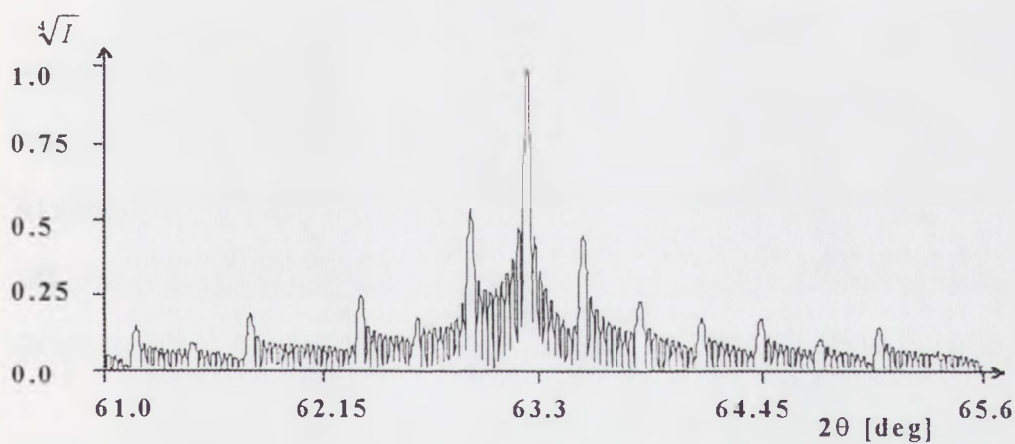
Rys 4-10 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



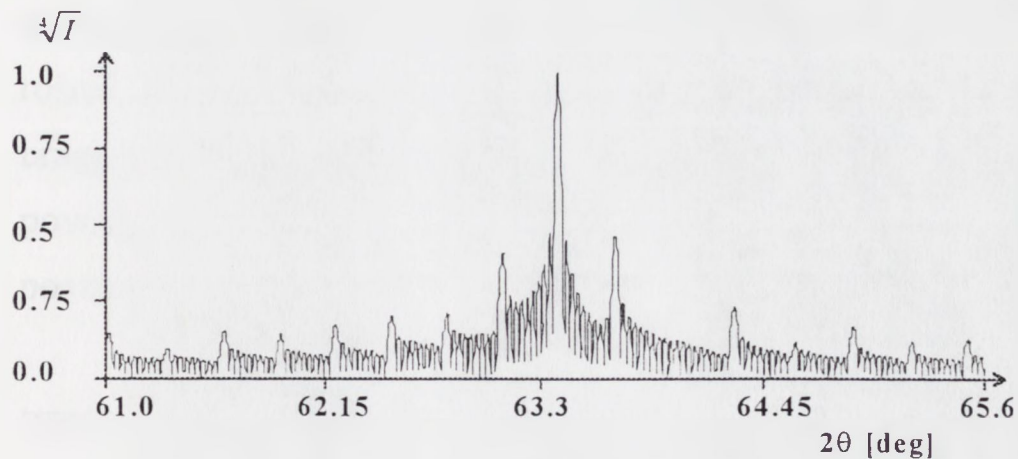
Rys 4-11 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



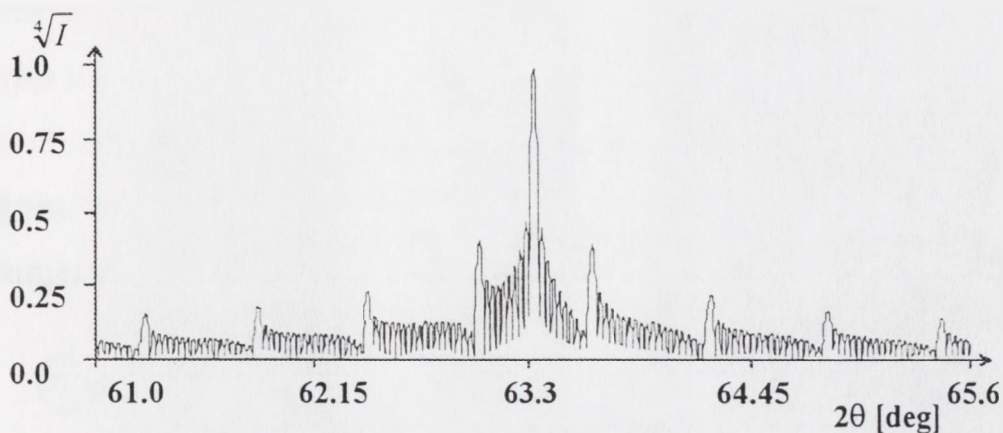
Rys 4-12 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



Rys 4-13 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



Rys 4-14 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.



Rys 4-15 Teoretyczny profil rentgenowski kryształu modulowanego  $\text{In}_{0.522}\text{Ga}_{0.478}\text{As}/\text{InP}$  na podłożu InP. Dane odnośnie struktury biwarstwy w tabeli I.

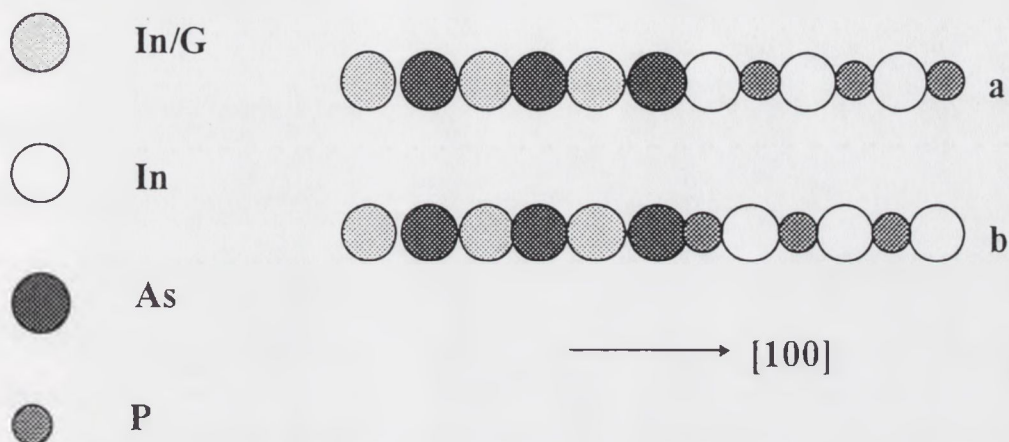
Ze względu na fakt, że zmiany można dokonywać na każdej ze 118 płaszczyzn, ilość kombinacji jest praktycznie nieograniczona. Dlatego też badane będą zmiany w niewielkim otoczeniu wyjściowych danych. Wyniki symulacji dla różnych wartości parametrów przedstawione są na rysunkach od 4-3 do 4-15, wartości parametrów dla których były wykonane symulacje przedstawione są w tabeli 1.

W celu omówienia rezultatów symulacji przedstawionych na rys. 4-3, 4-15 dobrze jest numerować płaszczyzny atomowe kryształu zaczynając od powierzchni swobodnej. W tej konwencji płaszczyzna atomowa na powierzchni swobodnej jest płaszczyzną o numerze jeden i numeracja rośnie w głąb kryształu. Jest to naturalna numeracja związana z dyfrakcją braggowską promieni X, ponieważ amplitudę fali odbitej oblicza się na powierzchni swobodnej sumując kolejno amplitudy fal odbitych od poszczególnych płaszczyzn atomowych w kryształach.

Na rysunku 4-16 pokazano schematycznie rzuty na kierunek [100] trzech uogólnionych komórek elementarnych supersieci o tej samej liczbie płaszczyzn atomowych. Komórka oznaczona symbolem „a” jest wzorcową. W komórce oznaczonej symbolem „b” liczba płaszczyzn atomowych w

warstwie InGaAs zajętych przez atomy arsenu jest o jedną płaszczyznę większa niż w komórce wzorcowej.

Widać, że w przypadku b następuje zmiana położenia wszystkich atomów rozmieszczonych na płaszczyznach o numerach większych od numeru płaszczyzny na której dokonano zmiany.



Rys 4-16 Schematyczne rzuty uogólnionych komórek elementarnych supersieci InGaAs/InP na kierunek  $[100]$ . Komórki różnią się rozmieszczeniem atomów na poszczególnych płaszczyznach.

Rysunek 4-16 ilustruje szczególny przypadek sytuacji omówionej poniżej:

Wymiana atomów na  $k$ -tej płaszczyźnie spowoduje, że atomy na wszystkich płaszczyznach o numerze większym od „ $k$ ” ulegną przemieszczeniu.

Wymiana atomów pomiędzy płaszczyznami o numerach „ $k$ ” i „ $k+n$ ” (przy założeniu, że na tych płaszczyznach są różne atomy) spowoduje przemieszczenie atomów na wszystkich płaszczyznach pomiędzy nimi, pozostawiając inne na swoich pozycjach.

Jednoczesna zmiana tej samej liczby płaszczyzn atomowych zajętych przez atomy fosforu i indu w warstwie InP, przy zachowaniu stałej liczby płaszczyzn w biwarstwie InGaAs/InP nie spowoduje żadnej zmiany w położeniu atomów w przypadku gdy obie podsieci InP i InGaAs są wzajemnie dopasowane sieciowo. W miarę odchodzenia od dopasowania

sieciowego będzie następowało coraz większe przemieszczenie atomów w stosunku do położenia wyjściowych.

Ponieważ amplituda rozpraszania w przypadku dyfrakcji braggowskiej jest superpozycją amplitud fal odbitych od wszystkich płaszczyzn atomowych kryształu, to wielkość ta jest bardzo czuła na wartości odległości międzypłaszczyznowych. Analiza profili dyfrakcyjnych przedstawionych na rysunkach od 4-3 do 4-7 potwierdza ten wniosek. Nawet niewielka zmiana odległości pomiędzy dwoma sąsiednimi płaszczyznami powoduje duże zmiany w kształcie profilu dyfrakcyjnego.

Natomiast wpływ płaszczyznowego czynnika rozpraszania jest zdecydowanie mniejszy. Potrzebne są znaczne zmiany jego wartości odnoszące się do kilku płaszczyzn atomowych aby zauważyć istotną zmianę w kształcie profilu. Widać to porównując profile na rysunkach: 4-1, 4-10, 4-11 i 4-15, ponieważ w tych przykładach dla założonego udziału galu jest to przypadek dopasowania sieciowego, więc odległości międzypłaszczyznowe nie ulegają zmianie i cała zmiana wynika z różnicy w wartościach płaszczyznowych czynników rozpraszania.

Ciekawy efekt można obserwować na rysunku 4-15, na którym widać tylko refleksy satelitarne o numerach nieparzystych. Ponieważ okres modulacji jest jednoznacznie wyznaczony przez odległość pomiędzy sąsiednimi refleksami satelitarnymi, wobec tego można o takiej strukturze modulowanej powiedzieć, że jej okres modulacji jest dwa razy krótszy od okresu modulacji każdej innej struktury przedstawionej na pozostałych rysunkach. Ten efekt obserwuje się tylko dla składu chemicznego odpowiadającego całkowitemu dopasowaniu sieciowemu i identycznymi długościami warstw InGaAs oraz InP.

Porównując profile dyfrakcyjne przedstawione na rysunkach 4-3, 4-12, 4-13 i 4-14 można ocenić wpływ koncentracji atomów galu na profil dyfrakcyjny. Widać, że profile dyfrakcyjne różnią się wyraźnie w zależności od tego, czy koncentracja galu jest większa od tej która odpowiada dopasowaniu sieciowemu (Rys 4-14), czy mniejsza (Rys 4-12 i 4-13). Wystarczy w tym celu porównać intensywności refleksów satelitarnych niskich rzędów. Natomiast w ogólnym przypadku niewielkie zmiany koncentracji galu powodują niewielkie zmiany w widmie dyfrakcyjnym i żeby je zauważyć konieczne jest porównanie także intensywności refleksów satelitarnych wyższych rzędów.

Rysunki 4-3 i 4-4 pokazują wpływ naprężeń na profil dyfrakcyjny. Naprężenia w sposób bardzo istotny zmieniają odległości międzypłaszczyznowe, więc różnica profili dyfrakcyjnych dla tego samego składu chemicznego w stanie naprężonym i nienaprężonym jest bardzo wyraźna, jak to widać na zamieszczonych rysunkach.

Podsumowując dyskusję wyników można stwierdzić, że z punktu widzenia wyznaczania profilu składu chemicznego kryształu modulowanego, te parametry, dla których niewielka zmiana ich wartości powoduje znaczne przemieszczenie dużej liczby atomów będzie można wyznaczyć z dużą precyzją. Do tego typu parametrów można zaliczyć: długość fali modulacji składu chemicznego, średnią stałą sieci, stosunek liczby płaszczyzn atomowych zajętych przez atomy określonego typu do całkowitej liczby płaszczyzn w jednej z warstw biwarstwy.

Parametrem którego wpływ na kształt profilu zmienia się w zależności od składu chemicznego jest stosunek całkowitej liczby płaszczyzn atomowych w jednej z warstw do liczby płaszczyzn w biwarstwie. Czułość profilu na ten parametr jest najmniejsza w przypadku

gdy skład chemiczny odpowiada dopasowaniu sieciowego i zwiększa się wraz z odstępstwem od tego składu.

Kształt profilu dyfrakcyjnego jest najmniej czuły na zmianę takich parametrów, które zmieniają położenie małej liczby atomów. Przykładem takiego parametru jest parametr opisujący liczbę płaszczyzn w obszarze złącza pomiędzy warstwami zajętych przez atomy typu „A”. Jeżeli tylko zachowamy całkowitą liczbę atomów tego typu, to bardzo trudno jest odróżnić sytuację w której mamy 100% atomów typu „A” na jednej płaszczyźnie w obszarze złącza, od sytuacji w której na jednej płaszczyźnie jest  $p\%$  tych atomów a na drugiej  $k\%$ , gdzie  $p\%+k\%=100\%$ .

#### **4.3. Algorytmy wyznaczające profil fali modulacji składu chemicznego.**

Najlepszy algorytm wyznaczania struktury supersieci powinien polegać na pomiarze amplitudy rozpraszania. Jej znajomość pozwala, na podstawie otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego, metodą odwrotnej transformaty Fouriera, wyznaczyć rozkład przestrzennych centrów rozpraszających. Problem polega na tym, że amplituda jest wielkością zespoloną i o ile informację o module tej wielkości jest łatwo otrzymać mierząc intensywność wiązki ugiętej, to informacja o fazie jest w trakcie tego pomiaru tracona [8].

Pewną metodę obejścia tego problemu zaproponował Fewster [53, 54]. Wykorzystał on fakt, że wielkość integralnej intensywności zarówno głównego refleksu jak i refleksów satelitarnych jest równa współczynnikom rozkładu fourierowskiego fali modulacji składu chemicznego, pod warunkiem, że refleksy satelitarne są symetryczne względem refleksu głównego. Odpowiada to sytuacji w której kształty obydwu interfejsów w



biwarstwie mają to samo nachylenie, tak jak to ma miejsce na przykład w fali prostokątnej. Refleksy satelitarne niskich rzędów bliskie refleksowi głównemu odpowiadają za ogólny kształt fali modulacji składu chemicznego, podczas gdy refleksy satelitarne wyższych rzędów dają informację o szczegółach takich jak np. kształt interfejsu.

Do dokładnego odtworzenia kształtu fali modulacji składu chemicznego metoda ta wymaga zarejestrowania wszystkich refleksów satelitarnych, co jest w praktyce niemożliwe. Dlatego też Fewster zastosował metodę iteracyjną polegającą na porównywaniu obserwowanych intensywności skończonej liczby refleksów satelitarnych z różnymi modelami struktury [54], co usuwało problem określania fazy, a także identyfikowało refleksy wrażliwe na kształt interfejsu.

W przypadku gdy zachodzi podejrzenie, że kształty obydwu interfejsów mogą być różne, pozostaje metoda postępowania „od końca”. Polega ona na założeniu modelu struktury, obliczeniu na jego podstawie obrazu dyfrakcyjnego i porównaniu go z wynikiem eksperymentalnym. Parametry zadanej struktury zmienia się, aż obliczenia modelowe będą możliwie najlepiej odpowiadać wynikom doświadczenia [6-9],[55-57].

Dla problemu rozpatrywanego w tej pracy parametrami wejściowymi są obydwie fale modulacji składu chemicznego, na podstawie których oblicza się fale modulacji płaszczyznowego czynnika rozpraszania i odległości międzyplaszczynowych. Dopiero te fale są podstawą do obliczenia profilu dyfrakcyjnego. Do programu wprowadzono istotną innowację, polegającą na możliwości zmiany fal modulacji odległości międzyplaszczynowych i płaszczyznowego czynnika rozpraszania niezależnie od zmian w falach modulacji składu chemicznego. Zmiana ta została wprowadzona dlatego, że często znacznie łatwiej jest otrzymać

modelowy obraz dyfrakcyjny zgodny z doświadczalnym zmieniając odległości międzypłaszczyznowe i na ich podstawie odtworzyć skład chemiczny niż odwrotnie. Skład chemiczny próbki iga406 został znaleziony powyższą metodą.

W tej pracy zastosowano następującą metodę postępowania w celu uzyskania najlepszego dopasowania eksperymentalnego profilu dyfrakcyjnego do profilu teoretycznego. Na początek doprowadzono do sytuacji w której położenia wszystkich symulowanych refleksów satelitarnych zgadzały się z położeniami odpowiadających im refleksów widma eksperymentalnego, nie przejmując się rozbieżnościami w wartościach intensywności. Pozwoliło to wyznaczyć średnią stałą sieci badanego kryształu modulowanego i długość fali modulacji składu chemicznego. Znajomość długości fali modulacji pozwala stwierdzić [28] czy należy uwzględniać zmianę odległości międzypłaszczyznowych wynikającą z istnienia naprężeń koherentnych. W zależności od wyniku pomiaru długości fali uwzględniano w obliczeniach zmiany odległości międzypłaszczyznowych wynikające z całkowitej lub częściowej deformacji tetragonalnej i korygowano wielkości średniej stałej sieci i długości fali modulacji.

Następnie wyznaczano przybliżone wymiary warstw InGaAs i InP. Można to uzyskać zmieniając w procesie symulacji liczbę płaszczyzn w tych warstwach (pod warunkiem, że liczba płaszczyzn w biwarstwie pozostaje stała) aż do momentu gdy intensywności refleksów satelitarnych o nieparzystych rzędach w widmie teoretycznym są najbardziej zbliżone do intensywności odpowiadających im refleksów w widmie eksperymentalnym. Następnie korygowano koncentrację galu i arsenu na poszczególnych płaszczyznach atomowych i ewentualnie liczbę płaszczyzn w biwarstwie,

cały czas sprawdzając czy otrzymuje się lepsze dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego. Proces ten powtarzano aż do otrzymania dopasowania które uznano za optymalne.

Zrezygnowano z symulacji refleksu pochodzącego od kryształu podłożowego, ponieważ przy grubościach tych kryształów wynoszących 0.3 mikrometra należałoby stosować w procesie symulacji dynamiczną teorię dyfrakcji. W tej pracy stosowano tylko teorię kinematyczną.

Zrezygnowano także z dopasowania refleksu zerowego rzędu, ponieważ w badanych próbkach nakładał się on częściowo lub całkowicie na refleks pochodzący od kryształu podłożowego. Położenie tego refleksu informuje o średniej stałej sieci kryształu modulowanego. Tą informację można odzyskać mierząc położenia refleksów satelitarnych położonych symetrycznie względem refleksu zerowego. Utrata informacji o intensywności refleksu zerowego ma znaczenie tylko w przypadku dopasowania sieciowego pomiędzy obydwoma podsieciami w biwarstwie. Może to wówczas spowodować błąd w określeniu rozmieszczenia płaszczyzn atomowych obsadzonych przez atomy arsenu w stosunku do płaszczyzn obsadzonych przez atomy galu i indu (patrz rysunki 4-3, 4-8 i 4-9). Błąd ten może dotyczyć co najwyżej przesunięcia względnego o jedną płaszczyznę atomową. Gdy przesunięcie jest większe zmiany w kształcie profilu dyfrakcyjnego dają się wyraźnie zauważyć.

#### **4.4 Określenie kształtu fal modulacji składu chemicznego kryształów iga406 i iga533**

Podczas symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego zakładano, w obu przypadkach, istnienie dobrze określonego porządku strukturalnego,

zarówno w obu warstwach, jak również w interfejsie. Powyższe założenie jest konieczne ze względu na konstrukcję procedur numerycznych.

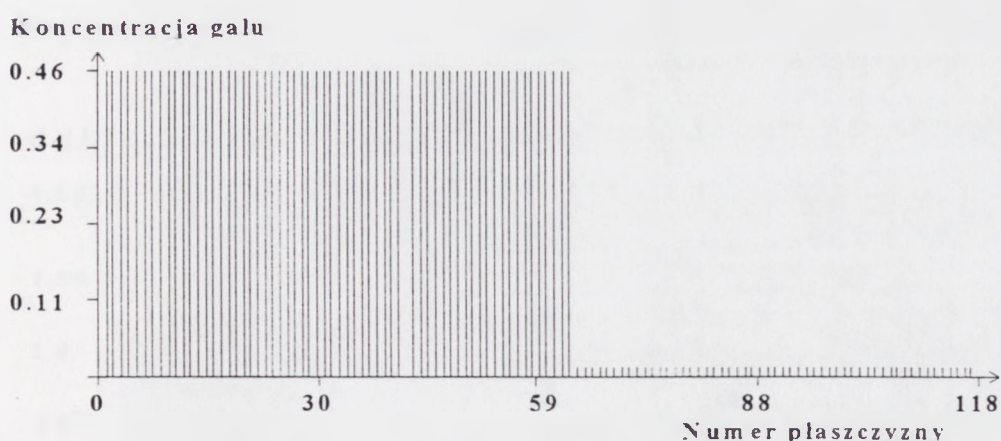
Na rysunku 4-19 przedstawiono zarówno profil eksperymentalny próbki iga406 jak i symulację tego profilu którą uznano za optymalną.

Parametry fal modulacji składu chemicznego które stanowiły podstawę do obliczenia profilu teoretycznego są następujące:

a) atomy galu występują na 64 płaszczyznach w ilości 45.85%, pozostałe miejsca na tych płaszczyznach są obsadzone przez atomy indu, 54 płaszczyzny są obsadzone w 98.7% przez atomy indu i w 1.3% przez atomy galu (rys. 4-17).

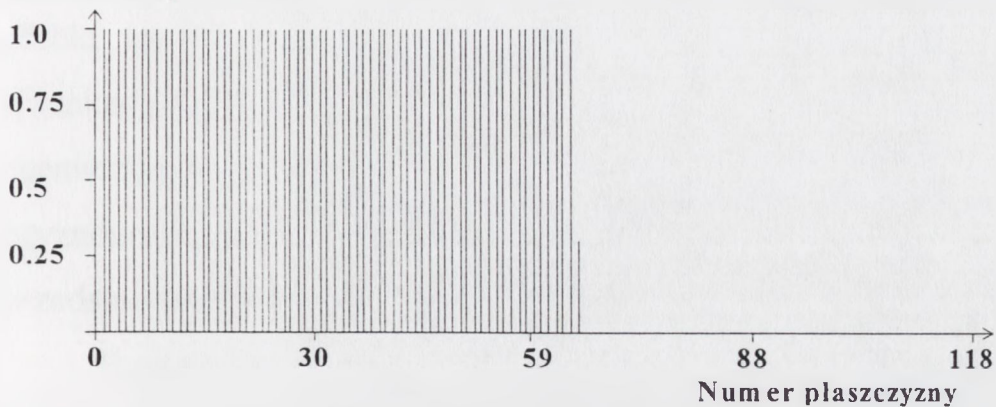
b) atomy arsenu występują na 65 płaszczyznach atomowych w 100%, na 66 płaszczyźnie w ilości 30%, pozostałe miejsca na tej płaszczyźnie zajmują atomy fosforu, 52 płaszczyzny atomowe są w całości zajęte przez atomy fosforu (rys 4-18).

To rozmieszczenie atomów definiuje falę modulacji płaszczyznowego czynnika struktury i falę modulacji odległości międzypłaszczyznowych przedstawioną na rysunku 4-20.

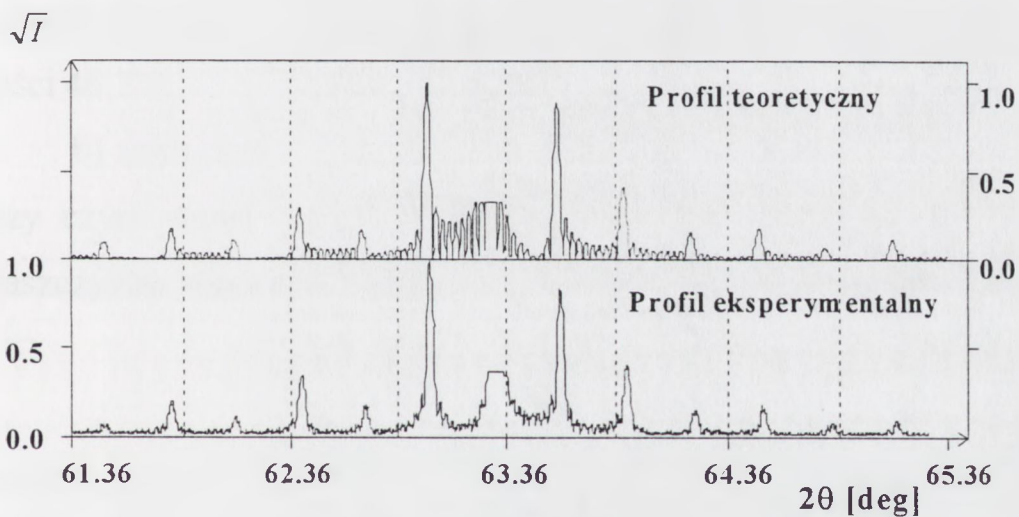


Rys 4-17 Koncentracja galu w obrębie jednego okresu modulacji w próbce iga406.

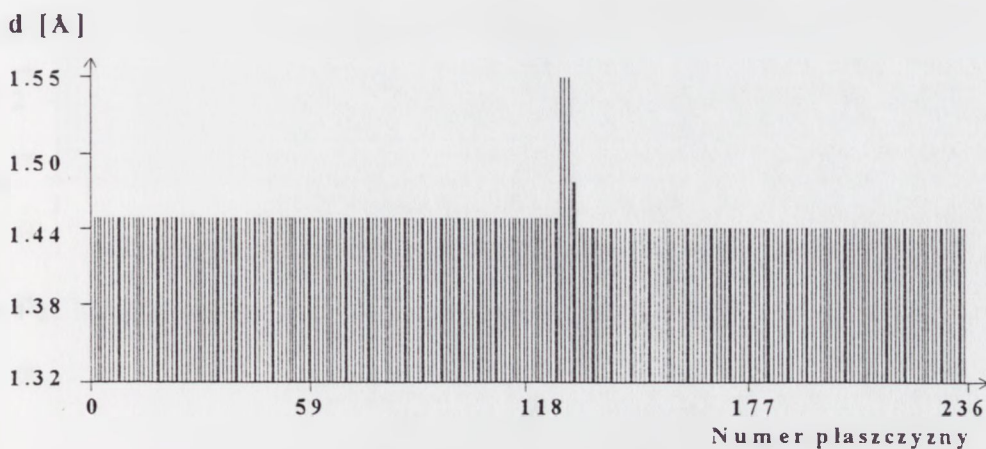
Koncentracja arsenu



Rys 4-18 Koncentracja arsenu w obrębie jednego okresu modulacji w próbce iga406.



Rys 4-19 Porównanie rentgenowskich profili dyfrakcyjnych dla próbki iga406.



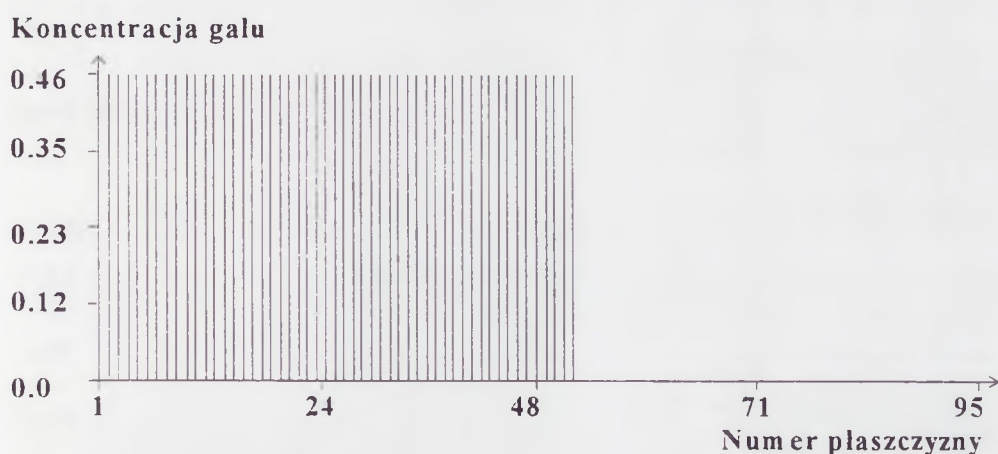
Rys 4-20 Fala modulacji odległości międzyplaszczynowych w próbce iga406. Skala osi rzędnych w angstromach.

Na rysunku 4-23 przedstawiono zarówno profil eksperymentalny próbki iga533 jak i symulację tego profilu uznaną za optymalną. Na rysunkach 4-20, 4-21 i 4-24 przedstawione są profile fal: modulacji składu chemicznego galu i arsenu oraz modulacji odległości między płaszczyznowymi, które były podstawą do obliczenia profilu symulowanego przedstawionego na rysunku 4-23.

Parametry fal modulacji składu chemicznego przedstawionych na rysunkach 4-20 i 4-21 są następujące:

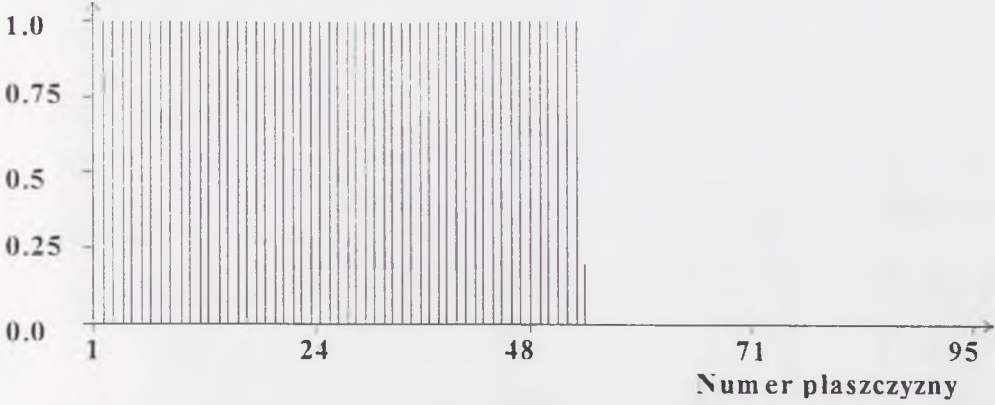
a) atomy galu i indu obsadzają 95 płaszczyzn atomowych w biwarstwie, przy czym atomy galu występują tylko na 52 płaszczyznach w ilości 46.2%.

b) atomy arsenu i fosforu obsadzają także 95 płaszczyzn atomowych, przy czym atomy arsenu całkowicie zajmują 53 płaszczyzny a na 54 płaszczyźnie występują w ilości 20%.

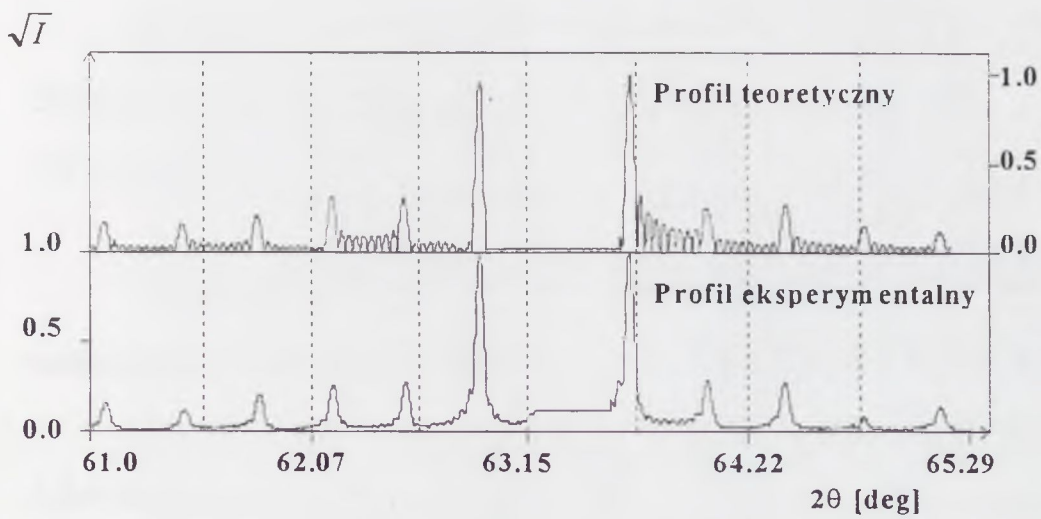


Rys 4-21 Koncentracja galu w obrębie jednego okresu modulacji w próbce iga533.

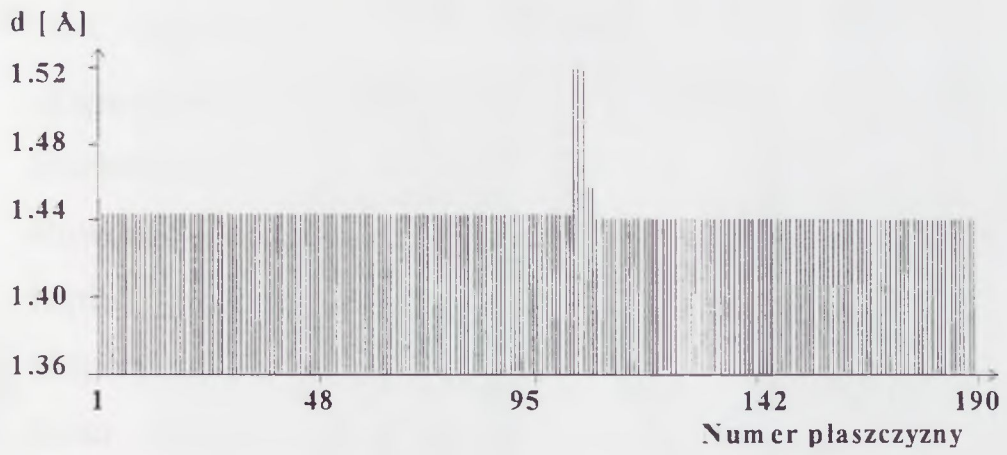
Koncentracja arsenu



Rys 4-22 Koncentracja arsenu w obrębie jednego okresu modulacji w próbce iga533.



Rys 4-23 Porównanie rentgenowskich profili dyfrakcyjnych dla próbki iga533.



Rys 4-24 Fala modulacji odległości międzyplaszczynowych w próbce iga533. Skala osi rzędnych w angstromach.

Przedstawione rezultaty symulacji profilu dyfrakcyjnego kryształów modulowanych oznaczonych jako iga406 i iga533 pokazują, że z zadawalającą dokładnością wyznaczono, proponowaną metodą numerycznej symulacji rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego, kształty fal modulacji składu chemicznego w obu przypadkach, a także inne parametry strukturalne takie jak: średnia stała sieci i długość fali modulacji.

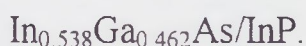
Dla próbki iga406 odpowiednie wartości tych parametrów wynoszą:  $\langle d \rangle = 1.47074 \text{ \AA}$  i  $\Lambda = 347.094 \text{ \AA}$ , a dla próbki iga533  $\langle d \rangle = 1.46856 \text{ \AA}$  i  $\Lambda = 279.026 \text{ \AA}$ .

W próbce iga406 okazało się, że założony technologicznie skład chemiczny  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  nie został zrealizowany i faktycznie jest to kryształ modulowany o składzie chemicznym:



Natomiast udało się uzyskać ostre interfejsy. Interfejs pomiędzy obu warstwami w biwarstwie obejmuje tylko dwie płaszczyzny arsenowe.

Dla próbki iga533 skład chemiczny jest bardziej zbliżony do założonego technologicznie  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  i wynosi:



Interfejs jest identyczny jak w próbce iga406.

Jak widać (rys. 4-23) nie otrzymano tak ścisłego dopasowania profilu eksperymentalnego do teoretycznego, jak w przypadku próbki iga406. Rozbieżności dotyczą jednak refleksów satelitarnych wyższych rzędów. Równość wartości maksymalnych intensywności refleksów satelitarnych rzędu pierwszego i minus pierwszego w widmie teoretycznym i eksperymentalnym świadczy o tym, że stosunek ilości atomów arsenu do ilości atomów galu został dobrze określony, podobnie jak ich rozmieszczenie na poszczególnych płaszczyznach.



Rozbieżność intensywności refleksów rzędu czwartego symulowanego i eksperymentalnego świadczy o tym, że wzajemne położenie płaszczyzn podsieci InGaAs i InP jest w rzeczywistości nieznacznie różne od tego, które wyznacza prawo Vegarda i założone naprężenia. Może to wynikać z faktu, że w warstwie InP nastąpiła dekompozycja powierzchni polegająca na ucieczce atomów fosforu, w wyniku tego w interfejsie porządek strukturalny został silnie zaburzony. Program symulujący nie jest czuły na takie deformacje płaszczyzn atomowych. Na korzyść tej interpretacji przemawia fakt, że w kryształach modulowanym, w którym proces dekompozycji powierzchni warstwy InP był dużo bardziej zaawansowany niż w próbce iga533, nie udało się uzyskać zadawalającego dopasowania profilu teoretycznego i eksperymentalnego.

Stwierdzono, że dokładność wyznaczenia poszczególnych parametrów jest bardzo wysoka. Dokładność wyznaczenia długości fali modulacji składu chemicznego jest rzędu jednej odległości międzypłaszczyznowej ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Koncentracja atomów danego typu może być określona z dokładnością do 0.1%. To samo dotyczy różnicy w koncentracji atomów galu i arsenu w obrębie interfejsu. Liczba płaszczyzn w warstwie w przypadku gdy fala modulacji składu chemicznego ma kształt prostokątny daje się wyznaczyć z dokładnością do jednej płaszczyzny atomowej. Natomiast liczba płaszczyzn tworzących interfejs jest obarczona większym błędem z powodów omówionych w tym rozdziale.

Tym niemniej w przypadku obu próbek zauważono, że rozmywanie interfejsu pogarszało dopasowanie. Stąd wyciągnięto wniosek, że otrzymane w wyniku symulacji kształty interfejsów mogą być wyznaczone z dokładnością do jednej płaszczyzny.

## Podsumowanie

W pracy została rozwinięta kinematyczna teoria dyfrakcji promieni X w zastosowaniu do półprzewodnikowych kryształów z modulacją składu chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem sytuacji w której wektor falowy fali modulacji składu chemicznego nie jest równoległy do kierunku wzrostu supersieci.

Wyprowadzono wyrażenia opisujące amplitudę i natężenie wiązki odbitej od kryształu modulowanego w funkcji wektora przestrzeni odwrotnej, w przypadkach gdy jego zakres zmienności obejmuje jedno lub dwuwymiarową podprzestrzeń przestrzeni odwrotnej.

Opracowano własne programy komputerowe umożliwiające symulację rentgenowskich profili dyfrakcyjnych. Są one tak skonstruowane, w odróżnieniu od dostępnych komercyjnych programów symulacyjnych, że skład chemiczny jest zadawany przez dwie niezależne fale modulacji o dowolnym kształcie.

Wymienione powyżej osiągnięcia stanowią, zgodnie z rozeznaniem literaturowym autora, element nowości zawarty w niniejszej pracy.

W trakcie poszukiwania optymalnego dopasowania teoretycznego profilu dyfrakcyjnego do profilu eksperymentalnego można zmieniać skład chemiczny na pojedynczej płaszczyźnie atomowej, uwzględniać naprężenia wynikające z dopasowania wzajemnego warstw o różnym składzie chemicznym i całej supersieci do podłoża, zmieniać kształt i długość fal modulacji w głąb kryształu.

W celu zbadania wpływu takich parametrów jak kształty i amplitudy fal modulacji czy stopień koherencji, na rentgenowski profil dyfrakcyjny, przeprowadzono szereg symulacji.

Stwierdzono, że profile dyfrakcyjne charakteryzują się występowaniem wielu refleksów satelitarnych leżących po obu stronach refleksu zerowego. Położenie i intensywność refleksu zerowego charakteryzuje uśrednione w głąb kryształu własności strukturalne supersieci. Położenie i intensywność refleksów satelitarnych jest związana z kształtem i długością fal modulacji składu chemicznego i ewentualnymi naprężeniami koherentnymi. Refleksy satelitarne niskich rzędów dają informację o ogólnym kształcie fal modulacji, podczas gdy refleksy wyższych rzędów informują o szczegółach takich jak np. kształt interfejsów.

Zastosowano układ pomiarowy który optymalizował czas potrzebny na wykonanie pomiaru i dokładność uzyskiwanych wyników. Kontrolowano poprawność pomiaru intensywności wykonując mapy obszarów sieci odwrotnej w pobliżu refleksów satelitarnych. Taka metoda pomiarowa pozwoliła na rejestrację dużej ilości refleksów satelitarnych dla każdej próbki w optymalnym czasie oraz minimalizację błędu pomiaru.

Prezentowany w niniejszej pracy materiał badawczy składa się z rentgenowskich profili dyfrakcyjnych kryształów modulowanych wytworzonych w ITME metodą MOCVD.

Dla kryształów, które w sposób znaczący różniły się założonymi technologicznymi parametrami wzrostu, wykonano dopasowanie teoretycznych profili dyfrakcyjnych do profili eksperymentalnych uzyskując zadowalającą zgodność czyli pełną zgodność dla refleksów niskich rzędów przy minimalnej rozbieżności dla niektórych refleksów satelitarnych wyższych rzędów. Wyznaczono kształt fal modulacji składu chemicznego badanych kryształów modulowanych.

Należy podkreślić, że ceną, za dokładność określenia składu chemicznego i naprężeń jest długotrwałe dobieranie wartości parametrów

jakie można zmieniać w procesie dopasowania profilu teoretycznego do eksperymentalnego. Dlatego też należy wykorzystać wszelkie dostępne dodatkowe informacje, mogące ograniczyć liczbę parametrów lub zakres ich zmienności.

Zastosowana metoda pomiarowa daje szereg korzyści w stosunku do takich metod jak: wsteczne rozpraszanie Rutherforda, dyfrakcja elektronowa czy elektronowa spektroskopia Augera oprócz tego koszt aparatury jest o rząd wielkości niższy.

## Literatura

- [1] DuMond D.W.M. & Youtz J.P. (1935), Phys. Rev. 48,703
- [2] DuMond D.W.M. & Youtz J.P. (1940), J.Appl.Phys. 11,357
- [3] Esaki L., Chang L.L. & Tu R., (1970), Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 12th (E.Kanda, ed.), p 551, Keigaku Publ., Tokyo.
- [4] Cho A.Y.(1970), J. Appl. Phys. 41,2780
- [5] DeFontaine D. (1966), In „Local Atomic Arrangement Studied by X-Ray Diffraction (J.B. Cohen & J.E. Hilliard, eds.) p 51, Gordon and Breach, New York.
- [6] Segmuller A., Blakeslee A.E. (1973), J. Appl. Cryst. 6,19.
- [7] Segmuller A., Krishna P. & Esaki L. (1977), J. Appl. Cryst. 10, 1-6.
- [8] Fleming R.M. McWhan D.B., Gossard A.C., Wiegmann W. & Logan R.A. (1980), J. Appl, Phys. 51, 357.
- [9] Kervarec J., Baudet M., Caulet J., Auvray P., Emery J.Y. & Regnery A. (1984), J. Appl. Cryst. 17, 196-205.
- [10] Vardanyan D.M., Manoukyan H.M. & Petrosyan H. M., (1985), Acta Cryst. A41, 212-217.
- [11] Halliwell M.A.G., Lysons M.H. & Hill M. J. (1984) J. Cryst. Growth, 68, 523-531.
- [12] Segmuller A. Noyan I.C. & Speriosu V.S. (1989), Progress in Crystal Growth and Charakterization, Vol. 18, pp. 21-66. Oxford, Pergamon.
- [13] Fewster P.F. & Curling C.J. (1987), J. Appl. Phys. 62, 4154-4158.
- [14] Gaca J. (1974), phys. stst. sol. (a), 26, 305
- [15] Gaca J., Wójcik M. & Sass J., (1988), Physics letters (a), vol 128, no. 3,4, 211

- [16] Sass J., Gaca J., Wójcik M., Kłodaś K. & Dymkowski T. (1988), IEEE Trans. on magnetics, vol 24, no. 2, 1939.
- [17] Wójcik M., Sass J. & Gaca J. (1990), J. Phys. Condens. Matter 2, 265-272.
- [18] Sass J., Gaca J. & Wójcik M., Europ.Magn.Mat. and Appl. Conf. 14-16 Sept, 1987, Univ. of Salford, UK
- [19] Gaca J., Sass J. & Wojcik M., XIV Europ. Cryst. Meeting Enschede The Netherlands 2-7, Aug, 1992
- [20] Gaca J., SPIE - The Int. Soc. for Opt Engineering vol. 1845 Phys. Tech. and Appl. (1993), 199-202.
- [21] Gaca J., Wójcik M., (1994), Appl. Phys. Lett. 65 (8).
- [22] Strupiński W., Czub J., Gaca J. & Wójcik M., VII Int. Conf. on Indium Phosphite and related materials, April 21-25 (1996), Germany.
- [23] Wójcik M., Gaca J. & Strupiński W., I Ogólnopolskie spotkanie n.t. dyfraktometrii i topografii rentgenowskiej, Szklarska Poręba, 14-17 09 1966.
- [24] McWhan D. B., (1985), Structure of Chemically Modulated Films, ed. L.L. Chang and B.C. Giessen (Orlando, FL: Academic).
- [25] De Wolff P. M., (1977), Acta Cryst. A33, 493-497.
- [26] Janner A., Janssen T. (1980), Acta Cryst. A36, 399-408.
- [27] Matthews J.W. & Blakeslee A.E., (1974), J. of Crystal Growth, 27, 118-125.
- [28] Zou J., Cockayne D.J.H & Usher B.F., (1993), J.Appl. Phys. 73 (2) 619-626.
- [29] Marcinkowski M.J., (1977), Acta Cryst. A33, 480-486.

- [30] Hillert M., (1956), Sc. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
- [31] Gree A. L. & Spaepen F., (1985), „Structure of Chemically Modulated Films”, ed. L.L. Chang and B.C. Giessen (Orlando, FL: Academic).
- [32] Bartels W.J., Horndtra J. & Lobeek G.J., (1986), Acta Cryst. A42,539-545.
- [33] Maurin K., „Analiza”, część II, PWN, Warszawa, (1971).
- [34] Ibach H. & Luth H., „Fizyka Ciała Stałego”, PWN, Warszawa, (1996).
- [35] Neumann D.A., Zabel H. & Morkoc H., (1983), Appl.Phys.Lett 43 (1), 59-61.
- [36] Maigne P. & Roth A.P., (1992), J. of Crystal Growth, 118, 117-124.
- [37] Ravila P., Airaksinen V.M., Lipsanen H., Tuomi T. & Claxton P.A., (1991), J. of Crystal Growth, 114, 569-572.
- [38] Riesz F., Lischka K., Rakennus K., Hakkarainen T. & Pesek A., (1991), J. of Crystal Growth, 114, 127-132.
- [39] Nagai H., (1974), J. of Appl. Phys. vol. 45, no 9.
- [40] Lriberich A. & Levkoff J., (1990), J. of Crystal Growth, 100, 330-342.
- [41] Rosner B. & Berger H., (1993), J. Appl. Cryst., 26, 532-538.
- [42] Auvray P., Baudet M. & Regreny A., (1989), 95, 288-291.
- [43] Wang E.G., Jiang J., Zhou X.C., Du A.Y. & Peng L.M., (1993), Superlattices and Microstructures, vol. 13, no 3.
- [44] Sass J., (1994), Materiały Elektroniczne, 22 (4), 19.
- [45] Fewster P.F. (1991), Appl. Surf. Scien., 50, 9-18.

- [46] Dapkus P.D. (1982), *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 12, pp 243.
- [47] Mathieson A. McL. (1984), *Acta Cryst.*, A40, 355-363.
- [48] Mathieson A. McL. (1985), *Acta Cryst.*, A41, 290-296.
- [49] Nakajima K. (1992), *J. Appl. Phys.*, 72 (11), 5213-5219.
- [50] Lee J., Mayo W. & Tsakalacos T., (1992), *J. of Electronic Materials*, vol 21, no 9, 867-875.
- [51] Chu S.N.G., Macrander A.T., Sturge K.E. & Johnston W.D., (1985), *J. Appl. Phys.* 57 (2), 15, 249-257.
- [52] Drigo A.V. et al., (1989), *J. Appl. Phys.*, 66 (5), 1975-1983.
- [53] Fewster P.F., (1986), *Philips J. Res.* 41, 268-289.
- [54] Fewster P.F., (1988), *J. Appl. Cryst.*, 21, 524-529.
- [55] Schuller I.K., (1980), *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 24, 1597-1600.
- [56] Speriosu V.S. & Vreeland T., (1984), *J. Appl. Phys.*, 56 (6), 1591-1600.
- [57] Vandenberg J.M., Hamm R.A., Panish M.B. & Temkin H., (1987), *J. Appl. Phys.*, 62 (4), 1278-1283.
- [58] J. Gaca, M. Wójcik, J. Przedmojski, (1996) XXXVIII<sup>th</sup> Polish Cryst. Meet. Wrocław, Poland, 27-28. 06