

79714

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
INSTYTUT FIZYKI

MAREK WÓJCIK



ROZPRAWA DOKTORSKA NA TEMAT:

Wpływ obszarów koherentnego rozpraszania
w materiałach ze strukturą modulowaną
na rentgenowskie widmo dyfrakcyjne

PROMOTOR:

DOC DR HAB ANTONI ADAMCZYK

WARSZAWA
1997

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym wyrazić głęboką wdzięczność:

*Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Politechniki Warszawskiej,
za umożliwienie mi realizacji niniejszego zadania.*

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

Zygmuntowi Łuczyńskiemu

i Panom Profesorom

Andrzejowi Jeleńskiemu i Andrzejowi Turosovi

za cenną pomoc tak merytoryczną jak i administracyjną.

*Promotorowi pracy Panu Docentowi doktorowi habilitowanemu
Antoniemu Adamczykowi,*

za uwagi, bez których, nie uzyskałaby obecnego kształtu.

Panu doktorowi Włodzimierzowi Strupińskiemu,

którego zapał i kompetencje były mi niezmiernie pomocne,

Panu magistrowi inżynierowi Jerzemu Sassowi,

*za naukę metod eksperymentalnych oraz wartościowe
merytoryczne dyskusje dotyczące nie tylko tematu niniejszej*

pracy,

Mojej żonie za wsparcie jakiego mi udziela.

Marek Wójcik

	Podziękowania	1
	Wprowadzenie	4
1.	Model idealnego kryształu modulowanego (In,Ga)As/Ga(As,P)	10
1.1.	Fale koncentracji i fala modulacji składu chemicznego	10
1.2.	Modulacja odległości między płaszczyznowych	14
1.3.	Prostokątna fala modulacji	16
1.4.	Elementarna warstwa podwójna	20
1.5.	Rzut gęstości elektronowej elementarnej warstwy podwójnej na płaszczyznę $X^* = 0$	21
1.6.	Transformacja koherencja - niekoherencja	23
2.	Kinematyczna teoria dyfrakcji promieni rentgenowskich dla kryształu z prostokątną falą modulacji składu chemicznego	26
2.1.	Amplituda rozpraszania elementarnej warstwy podwójnej	27
2.2.	Amplituda rozpraszania kolumny elementarnej	29
2.3.	Amplituda rozpraszania kolumny	30
2.4.	Amplituda rozpraszania domeny	31
2.5.	Amplituda rozpraszania kryształu modulowanego	33
2.6.	Natężenie promieniowania rentgenowskiego dla kryształu z modulacją składu chemicznego	34
2.7.	Współrzędne kątowe a współrzędne przestrzeni odwrotnej	36
3.	Rentgenowski profil dyfrakcyjny dla nieidealnego monokryształu modulowanego	38
3.1.	Model kolumnowy	38
3.2.	Natężenie promieniowania dla kryształu z obszarami koherentnego rozpraszania	40
4.	Procedury numeryczne	42
4.1.	Procedury filtrujące eksperymentalny profil rentgenowski	42
4.2.	Procedury symulujące rentgenowski profil dyfrakcyjny dla kryształów nieidealnych	45
5.	Warunki pomiarowe	49
5.1.	Aparatura i geometria ogniska	49
5.2.	Monochromatyzacja wiązki pierwotnej	49
5.3.	Układy szczelin	51
5.4.	Goniometr i goniostat	51
5.5.	Pomiary	52

6.	Otrzymywanie kryształów modulowanych	55
6.1.	Charakterystyka badanych kryształów	57
7.	Zbadanie wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na profil dyfrakcyjny	60
7.1.	Modele zmian składu chemicznego w kryształach z obszarami koherentnego rozpraszania	60
7.1.1.	Gradienty składu chemicznego nie powodujące zmian długości fali modulacji	60
7.1.2.	Gradienty składu chemicznego powodujące zmianę długości fali modulacji	68
7.1.3.	Efekty związane ze zmianą kształtu fal koncentracji	75
7.2.	Wnioski wynikające z przyjętych modeli niejednorodności składu chemicznego	79
8.	Wyniki eksperymentalne	82
8.1.	Sposób prezentacji wyników	82
8.2.	Eksperymentalne profile badanych kryształów	83
9.	Określenie realnej struktury kryształów	87
9.1.	Określenie realnej struktury kryształu 2a	99
9.1.1.	Zbiór wtórnych fal koncentracji	99
9.1.2.	Profil teoretyczny	102
9.2.	Określenie realnej struktury kryształu 2b	107
9.2.1.	Zbiór wtórnych fal koncentracji i profil teoretyczny	107
9.3.	Określenie realnej struktury kryształu 3	109
9.3.1	Zbiór wtórnych fal koncentracji i profil teoretyczny	109
9.4.	Miara niejednorodności i współczynnik doskonałości kryształu modulowanego	112
9.5.	Wnioski dotyczące przedstawionej metody określania realnej struktury kryształów modulowanych	114
9.5.1.	Hipotezy	114
9.5.2.	Ograniczenia i dokładność metody	115
9.6.	Wnioski końcowe	116
	Podsumowanie	118
	Literatura	120

WPROWADZENIE

Pierwszy materiał z modulacją składu chemicznego został wytworzony syntetycznie przez DuMonda i Youtha [1]. Jednak zastosowanie w praktyce wyprodukowanej heterostruktury składającej się z warstw miedzi i złota, ze względu na szybkość degradacji wskutek dyfuzji, było niemożliwe.

W latach siedemdziesiątych otrzymano modulowane struktury półprzewodnikowe metodami epitaksji z fazy gazowej [2] i wiązki molekularnej [3] na tyle trwałe, by można było ich użyć do konstrukcji laserów czy obwodów scalonych.

Przyrządy optoelektroniczne składają się zazwyczaj z szeregu warstw krystalicznych o różnym składzie chemicznym i domieszkowanych w różny sposób. Sekwencje cienkich warstw krystalicznych różnych materiałów nazywamy heterostrukturami w szczególności gdy zmiany składu chemicznego mają charakter okresowy supersieciami (SLS) lub strukturami modulowanymi.

W latach osiemdziesiątych rozwinęły się dwie techniki wytwarzania heterostruktur: metoda osadzania wiązek molekularnych [4] (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*) i metoda chemicznego osadzania par związków metal-organicznych [5] (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD*).

Supersieci i heterostruktury znajdują zastosowanie jako diody świecące (*LED*), lasery półprzewodnikowe [6], detektory światła [7,8] i szybkie tranzystory [9].

Tylko struktury najwyższej jakości mogą być wykorzystane do produkcji przyrządów. Ich własności optoelektroniczne zależą od

struktury krystalicznej warstw, grubości, składu chemicznego i rodzaju domieszkowania. Każdy defekt strukturalny na granicy warstw, niejednorodności i defekty w ich objętości oraz odstępstwa od projektowanego składu i domieszkowania zmieniają strukturę elektronową układu, degradując jego własności.

Dlatego też tak ważna jest możliwie kompleksowa charakteryzacja wytwarzanych struktur [10]. Do tego celu używane są różne techniki badawcze: dyfrakcja promieni rentgenowskich, transmisyjna mikroskopia elektronowa, kanałowanie jonów (*channeling*), spektroskopia Augera. Wśród nich najszybszą, najskuteczniejszą i nieniszczącą okazała się wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (*HR XRD*).

Temat niniejszej pracy został tak zaproponowany żeby w możliwie szerokim zakresie zmian parametrów technologicznych obejmował badanie realnej struktury kryształów z modulacją składu chemicznego.

Zastosowanie wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej sprowadza się do otrzymywania skomplikowanych widm lub profili dyfrakcyjnych. Ich bezpośrednia ocena jest na ogół niemożliwa i aby otrzymać istotne strukturalne informacje konieczne jest porównanie wyników eksperymentalnych ze zbliżonym profilem dyfrakcyjnym obliczonym teoretycznie.

W tym celu stosuje się zarówno teorię kinematyczną jak i dynamiczną dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Teoria kinematyczna jest pojęciowo prosta i łatwo daje się wykorzystywać do opracowania procedur numerycznych. Pierwsze prace dotyczące tego problemu zostały przedstawione przez De Fontaine [11] (jego praca dotyczyła głównie rozpadu spinodalnego w

stopach), Segmullera i Blakeslee [12] Schullera [13] oraz Bohma [14] czy Vandenbergga [15].

Równolegle rozwijała się dynamiczna teoria dyfrakcji opisująca profil dyfrakcyjny pochodzący od dopasowanych sieciowo, prawie idealnych heterostruktur [16-19]. Przyjęcie założeń teorii dynamicznej daje możliwość obliczenia poprawnego profilu dyfrakcyjnego dla grubości porównywalnych i przekraczających długość ekstynkcyjną, ale, ze względu na przybliżenie dwufalowe, rozwiązanie jest poprawne tylko dla niewielkiego otoczenia kąтового rozpatrywanego refleksu bragowskiego. Przy uwzględnieniu większej liczby fal w kryształach obliczenia stają się bardzo skomplikowane i długotrwałe.

Dla grubości heterostruktury mniejszej niż jeden mikrometr obydwie teorie dają praktycznie te same wyniki, [18] więc dla kryształów modulowanych spełniających powyższy warunek, za wygodniejszą, szybszą i mniej skomplikowaną należy uznać prezentowaną w niniejszej pracy metodę symulacyjną opartą na wykorzystaniu teorii kinematycznej.

Znane autorowi prace wykorzystujące teorię kinematyczną dyfrakcji promieni X opierając się na prostych modelach geometrycznych profilu fali modulacji składu chemicznego (prostokąt, trapez, czy też suma kilku pierwszych wyrazów rozwinięcia fourierowskiego dowolnego kształtu) nie uwzględniają w żadnej mierze możliwości wystąpienia lateralnych gradientów składu chemicznego kryształów modulowanych.

Dzięki zastosowanym metodom numerycznym [20] struktura interfejsu nie stanowi przeszkody dla symulowania profili dyfrakcyjnych. Stwarza praktycznie całkowitą swobodę zarówno co do kształtu i typu profilu jak i materiału warstwy pośredniej. Umożliwia to

realizację głównego przedmiotu zainteresowania jakim jest zbadanie jednorodności składu chemicznego kryształu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu.

Pomysł realizacji niniejszej pracy powstał z dwu ważnych powodów: pierwszym były własne obserwacje niejednorodności składu chemicznego w stopie Alnico [21] oraz w kryształach modulowanych Ga(AsP)/GaAs i (InGa)As/Ga(AsP) [22-24], drugim rozpoczęcie produkcji warstw epitaksjalnych i struktur modulowanych związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w związku z czym, w sposób naturalny wynikł problem ich charakteryzacji.

Szczegółowym celem pracy jest opracowanie, poprzez analizę wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na rentgenowski profil dyfrakcyjny, względnie szybkiej i dostatecznie dokładnej metody określania realnej struktury półprzewodnikowych kryształów modulowanych związków $A^{III}B^V$ i zastosowanie jej do prezentowanego materiału doświadczalnego.

W rozdziale pierwszym przedstawiono model idealnego monokryształu modulowanego. Zdefiniowano takie pojęcia jak: fale i wektory koncentracji oraz modulacji składu chemicznego, rzut gęstości elektronowej kryształu na płaszczyznę dyfrakcji determinujący jego profil dyfrakcyjny, ustosunkowano się również do problemu przejścia fazowego koherencja - niekoherencja.

Rozdział drugi zawiera rozwinięcie kinematycznej teorii dyfrakcji promieni X w strukturach modulowanych z prostokątną falą modulacji składu chemicznego. Przedstawiono wyprowadzenia wzorów na amplitudę rozpraszania kolejno dla elementarnej warstwy podwójnej, kolumny elementarnej, kolumny, domeny i kryształu

zarówno w przypadku jedno jak i dwuwymiarowego otoczenia wybranego węzła sieci odwrotnej. Wprowadzono uogólnienie dla niewielkich dezorientacji podłoża i omówiono podstawowe właściwości rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego.

W rozdziale trzecim, przez wprowadzenie modelu kolumnowego, uogólniono otrzymane wzory dla nieidealnego kryształu modulowanego, którego objętość jest podzielona na obszary koherentnego rozpraszania.

Rozdział czwarty zawiera opis procedur numerycznych pozwalających symulować rentgenowski profil dyfrakcyjny przy założeniu, że skład chemiczny może być jednoznacznie określony przez dwa niezależne wektory koncentracji w każdym z obszarów koherentnego rozpraszania. Rozdział ten zawiera także krótki opis procedur używanych do opracowywania eksperymentalnego profilu dyfrakcyjnego.

Piąty rozdział zawiera opis zastosowanej aparatury rentgenowskiej, sposobu beznaprężeniowego mocowania próbek oraz warunków pomiarowych.

Kolejny rozdział to opis sposobu otrzymywania półprzewodnikowych modulowanych warstw epitaksjalnych techniką MOCVD, zwięzła charakterystyka przeprowadzonego eksperymentu technologicznego i badanych kryształów modulowanych.

W rozdziale siódmym prezentowana jest analiza przyczyn powstawania obszarów koherentnego rozpraszania w kryształach modulowanym. Przedyskutowane zostały różne modele lokalnych zmian składu chemicznego oraz pokazany efekt jaki wywierają na rentgenowski profil dyfrakcyjny.

W rozdziale ósmym zawarte są wyniki eksperymentalne wraz z ich omówieniem i krótką charakterystyką.

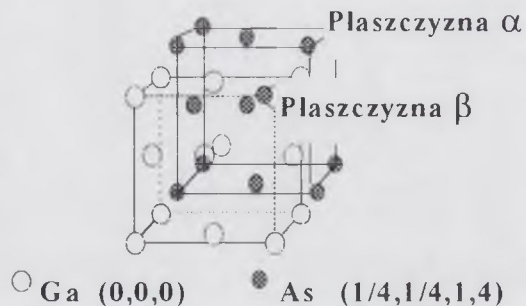
Rozdział dziewiąty zawiera określenie realnej struktury zbadanych kryształów modulowanych przeprowadzone na podstawie założonych i zweryfikowanych hipotez badawczych

W ostatnim rozdziale przedstawiono wnioski dotyczące prezentowanej metody i jej skuteczności w odniesieniu do określania realnej struktury półprzewodnikowych kryształów modulowanych, związków $A^{III}B^V$.

1. MODEL IDEALNEGO KRYSZTAŁU MODULOWANEGO (In,Ga)As/Ga(As,P)

W kryształe GaAs atomy galu i arsenu tworzą dwie podsieci krystaliczne: galową i arsenową. Płaszczyzny prostopadłe do kierunku [001], utworzone przez atomy Ga będą oznaczone symbolem α , a przez atomy As symbolem β . Kryształ modulowany (In)GaAs/GaAs(P) otrzymuje się w ten sposób, że podczas wzrostu do podsieci galowej

wprowadzane są w niektóre położenia węzłowe atomy indu, a do podsieci arsenowej atomy fosforu.



W konsekwencji

skład chemiczny kryształu w rozpatrywanym kierunku może być opisany funkcją okresową, z okresem większym od rozmiarów komórki elementarnej [25].

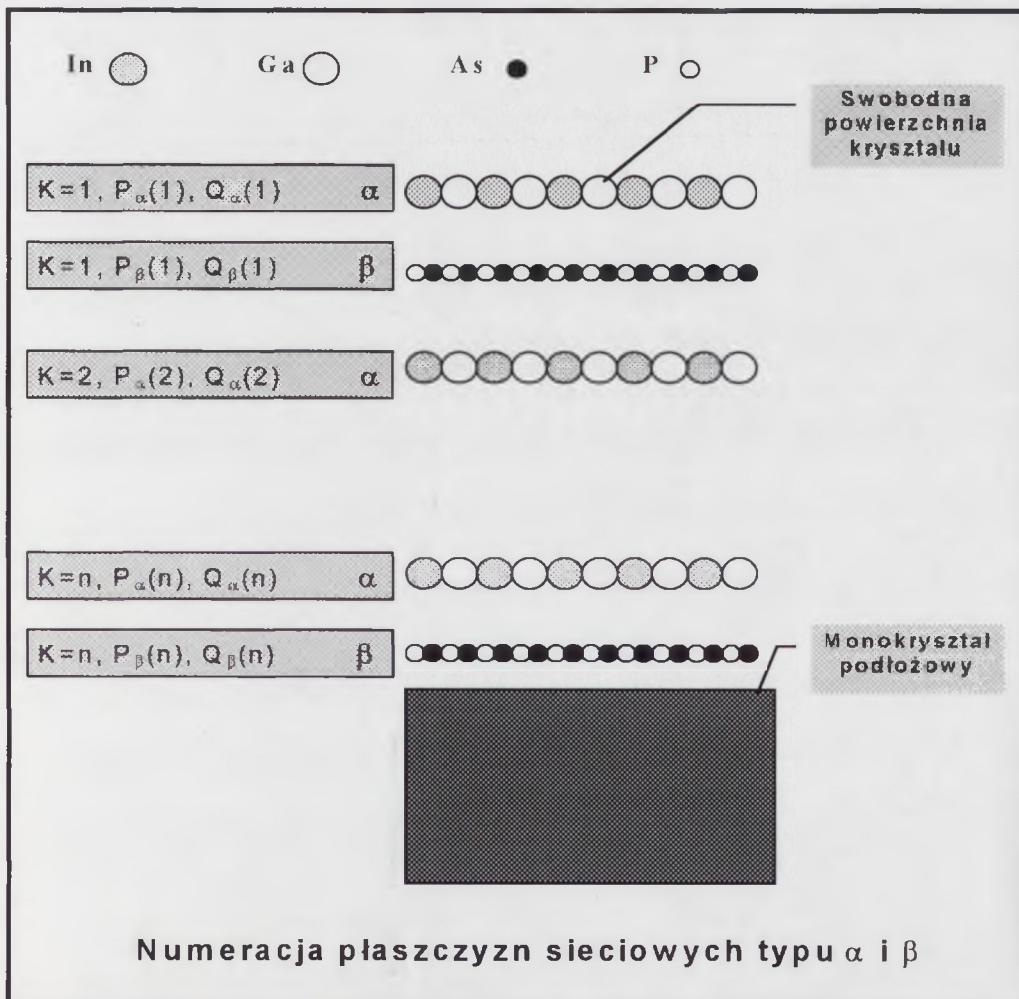
1.1 Fale koncentracji i fala modulacji składu chemicznego

Niech $P_\alpha(k)$ oznacza prawdopodobieństwo znalezienia atomu indu na k -tej płaszczyźnie typu α , a $P_\beta(k)$ prawdopodobieństwo znalezienia atomu fosforu na k -tej płaszczyźnie β . Płaszczyzny obu typów numerowane są w ten sposób, że swobodną powierzchnią kryształu jest

płaszczyzna α dla $k = 1$, następną jest płaszczyna β również dla $k = 1$. Ponieważ atomy domieszek zajmują odpowiednio położenia atomów Ga i As, to funkcja:

$$Q_{\alpha}(k) = 1 - P_{\alpha}(k)$$

opisuje prawdopodobieństwo znalezienia atomu galu a $Q_{\beta}(k) = 1 - P_{\beta}(k)$ atomu fosforu. Funkcje $P_{\alpha}(k)$, $Q_{\alpha}(k)$, $P_{\beta}(k)$, $Q_{\beta}(k)$ są rozkładami koncentracji danego typu pierwiastka w kierunku wzrostu kryształu modulowanego [23].



Gdy rozkłady koncentracji są okresowe, nazywane są falami koncentracji i definiuje się ich długość i ampli-

tudę. Długością fali koncentracji danego pierwiastka jest suma:

$$\Lambda_i = \sum_{l=1}^{l=L} d_l \quad (1.1)$$

w której d_l oznacza odległość międzypłaszczyznową, a sumowanie dotyczy jednego okresu fali koncentracji.

Na odcinku o długości Λ funkcje $P_\alpha(k)$ i $P_\beta(k)$ przyjmują wartości maksymalną i minimalną. Amplitudą fali koncentracji jest różnica pomiędzy nimi.

W celu dalszej charakteryzacji kryształu modulowanego dobrze jest wprowadzić pojęcia wektorów koncentracji i wektora modulacji składu chemicznego.

Wektorem koncentracji indu jest wektor $\mathbf{R}^n \ni \mathbf{p}_\alpha$, którego współrzędnymi są prawdopodobieństwa znalezienia atomu indu na kolejnych płaszczyznach typu α :

$$\mathbf{p}_\alpha = [P_\alpha(1), P_\alpha(2), P_\alpha(3), P_\alpha(4), \dots, P_\alpha(n-1), P_\alpha(n)].$$

Definiowany w analogiczny sposób wektor koncentracji fosforu ma postać:

$$\mathbf{p}_\beta = [P_\beta(1), P_\beta(2), P_\beta(3), P_\beta(4), \dots, P_\beta(n-1), P_\beta(n)].$$

Wektorem modulacji składu chemicznego, zgodnie z przyjętym modelem sieci krystalicznej, jest wektor $\mathbf{R}^{2n} \ni \mathbf{r}$:

$$\mathbf{r} = [P_\alpha(1), P_\beta(1), P_\alpha(2), P_\beta(2), \dots, P_\alpha(n), P_\beta(n)],$$

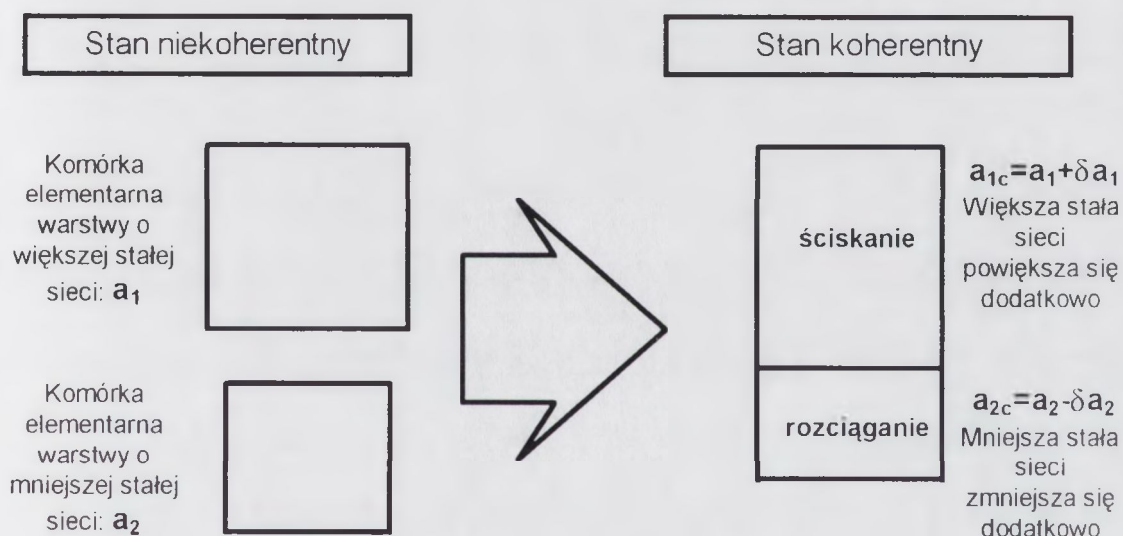
określający w sposób jednoznaczny średni skład chemiczny kryształu w kierunku wzrostu.

Jeżeli niedopasowanie sieciowe pomiędzy dwoma materiałami jest dostatecznie małe wtedy ich sieci krystaliczne mogą się do siebie dopasować w ten sposób, że płaszczy-

zny krystaliczne prostopadłe do złącza są ciągłe. Taki stan nazywany jest w literaturze stanem koherentnym [26-34].

Stan koherentny charakteryzuje się powstaniem fali naprężeń, przy czym materiał o większej stałej sieciowej jest poddawany ścisnaniu, a materiał o mniejszej stałej rozciąganiu. Ta fala naprężeń, zgodnie z teorią sprężystości powoduje powstawanie dodatkowych odkształceń tetragonalnych.

Odształcenie tetragonalne



Definicja niedopasowania sieciowego pomiędzy warstwami:

$$n = (a_2 - a_1)/a_1$$

W warstwie ściskanej odległości międzypłaszczyznowe w kierunku prostopadłym do płaszczyzny działania naprężeń ulegną powiększeniu, w warstwie rozciąganej zmniejszeniu.

Gdy niedopasowanie sieciowe osiąga pewną wartość krytyczną uzależnioną między innymi od stałych sprężystych

obu materiałów i ich grubości wtedy jest możliwe, że część lub całość naprężeń zostanie uwolniona, na skutek pojawienia się dyslokacji niedopasowania. Mówi się wtedy o koherencji częściowej lub o stanie niekoherentnym.

Stan niekoherentny charakteryzuje się wygaszeniem fali naprężeń i w konsekwencji zniknięciem dodatkowych odkształceń tetragonalnych.

Dla uzyskania niezbędnej jasności rozumowania w dalszej części rozdziału rozpatrywany będzie stan niekoherentny i wszelkie odległości między płaszczyznami należy traktować jako dotyczące tego stanu.

W podrozdziale 1.6 wprowadzona zostanie transformacja pozwalająca opisać stan charakteryzujący się dowolnym stopniem koherencji międzywarstwowej.

1.2. Modulacja odległości między płaszczyznami

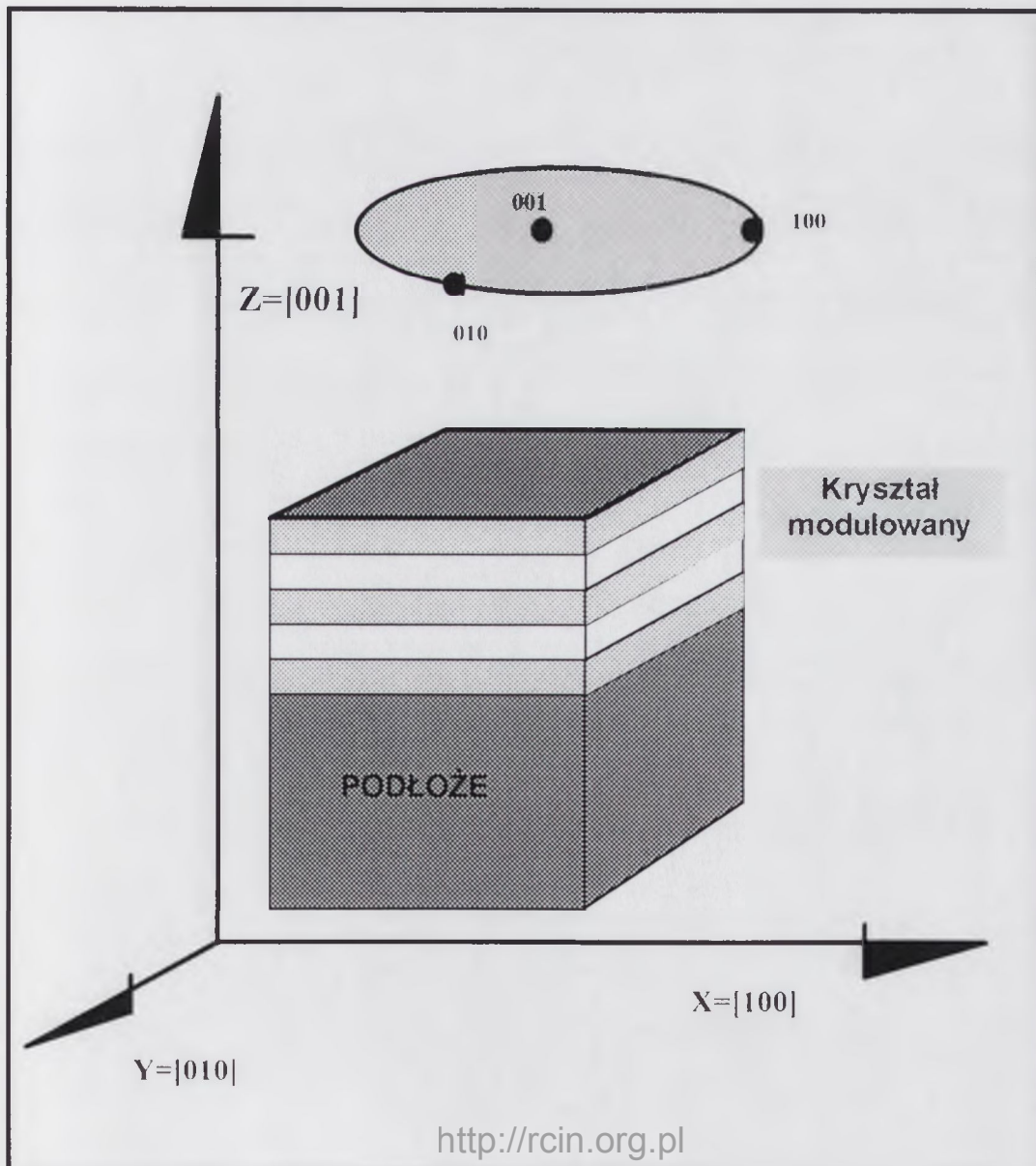
W celu wyznaczenia odległości między płaszczyznami prostopadłymi do kierunku wzrostu kryształu trzeba założyć, że zależą one tylko od lokalnych koncentracji atomów domieszek:

$$d_{2l+1} = d[P_{\alpha}(l+1), P_{\beta}(l+1)]; \quad (1.2a)$$

$$d_{2l+2} = d[P_{\alpha}(l+2), P_{\beta}(l+1)], \quad 0 \leq l \quad (1.2b)$$

gdzie d_{2l+1} opisuje odległość pomiędzy płaszczyznami typu α i β o indeksie l a d_{2l+2} jest odległością pomiędzy płaszczyzną β o indeksie l i płaszczyzną α o indeksie $l+1$.

Zależność $d(z)$ opisująca odległości między płaszczyznami sieciowymi prostopadłych do kierunku wzrostu kryształu w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej nazywana jest falą modulacji odległości między płaszczyznami, jako jej amplitudę przyjmuje się różnicę pomiędzy największą i najmniejszą odległością płaszczyzn rozpatrywanego typu. Długość fali modulacji odległości między płaszczyznami pokrywa się z długością fali koncentracji.



1.3. Prostokątna fala modulacji

Założono, że kryształ modulowany ma kształt prostopadłościanu, jego główne osie krystalograficzne pokrywają się z osiami prostokątnego układu współrzędnych:

$X = [100]$, $Y = [010]$, $Z = [001]$; rozkłady domieszek, zdefiniowane przez odpowiednie funkcje prawdopodobieństwa, przyjęto w następujący sposób:

$$P_{\alpha}(k) = \begin{cases} c_i & \text{dla } 0 < k \leq n \\ 0 & \text{dla } n < k \leq n + m \end{cases}; \quad (1.3a)$$

$$P_{\beta}(k) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < k \leq n \\ c_p & \text{dla } n < k \leq n + m \end{cases}, \quad (1.3b)$$

gdzie k numeruje kolejne płaszczyzny $\{100\}$ kryształu, n jest liczbą płaszczyzn, na których znajdują się atomy indu, a m liczbą płaszczyzn na których są atomy fosforu.

W ten sposób otrzymano dwie (indową i fosforową) prostokątne fale koncentracji, których wektory falowe są równoległe do osi Z , a amplitudy wynoszą odpowiednio: c_i dla fali indu, c_p dla fali fosforu.

Odpowiednie wektory koncentracji przyjmują postać:

$$\mathbf{p}_{\alpha} = [c_i, c_i, c_i, \dots, 0, 0] = [n|c_i, m|0],$$

gdzie, zgodnie z (1.3a) c_i powtarza się n razy, a 0 m razy, oraz:

$$\mathbf{p}_{\beta} = [0, 0, 0, \dots, c_p, c_p] = [n|0, m|c_p],$$

gdzie, zgodnie z (1.3b) 0 powtarza się n razy, a c_p m razy.

Wektor fali modulacji składu chemicznego daje się zapisać następująco:

$$\mathbf{r} = [c_i, 0, c_i, 0, c_i, 0, \dots, 0, c_p, 0, c_p] = [n|c_i/n|0, m|0/m|c_p].$$

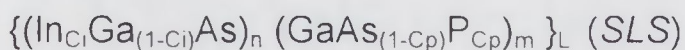
Swobodną powierzchnię kryształu ($k = 1$) stanowi płaszczyzna α wtedy $P_\alpha(1) = c_i$ oraz $Q_\alpha(1) = 1 - c_i$. Na kolejnej płaszczyźnie typu β ($k = 1$) na której $P_\beta(1) = 0$ i $Q_\beta(1) = 1$, są tylko atomy arsenu, identycznie jak w kryształe GaAs.

Układ n płaszczyzn typu α i n płaszczyzn typu β występujących przemiennie nazywa się warstwą pojedynczą (*monolayer*) i oznacza: $(\text{In}_{c_i}\text{Ga}_{(1-c_i)}\text{As})_n$.

Pod warstwą pojedynczą zawierającą ind jest warstwa, w której występuje fosfor. Pierwszą płaszczyzną tej warstwy jest płaszczyzna β ($k = n+1$), $P_\beta(n+1) = c_p$ i $Q_\beta(n+1) = 1 - c_p$, na której są atomy arsenu i fosforu. Drugą jest płaszczyzna typu α ($k = n+1$), $P_\alpha(n+1) = 0$ oraz $Q_\alpha(1) = 1$ - są na niej tylko atomy galu. Zgodnie z przyjętymi rozkładami domieszek, gdy w sekwencji występuje m płaszczyzn typu α i m płaszczyzn typu β , otrzymuje się warstwę pojedynczą: $(\text{GaAs}_{(1-c_p)}\text{P}_{c_p})_m$.

Obie warstwy pojedyncze występujące w kryształach bezpośrednio po sobie nazywane są warstwą podwójną (*bilayer*).

Kryształ modulowany:



zbudowany jest z L warstw podwójnych.

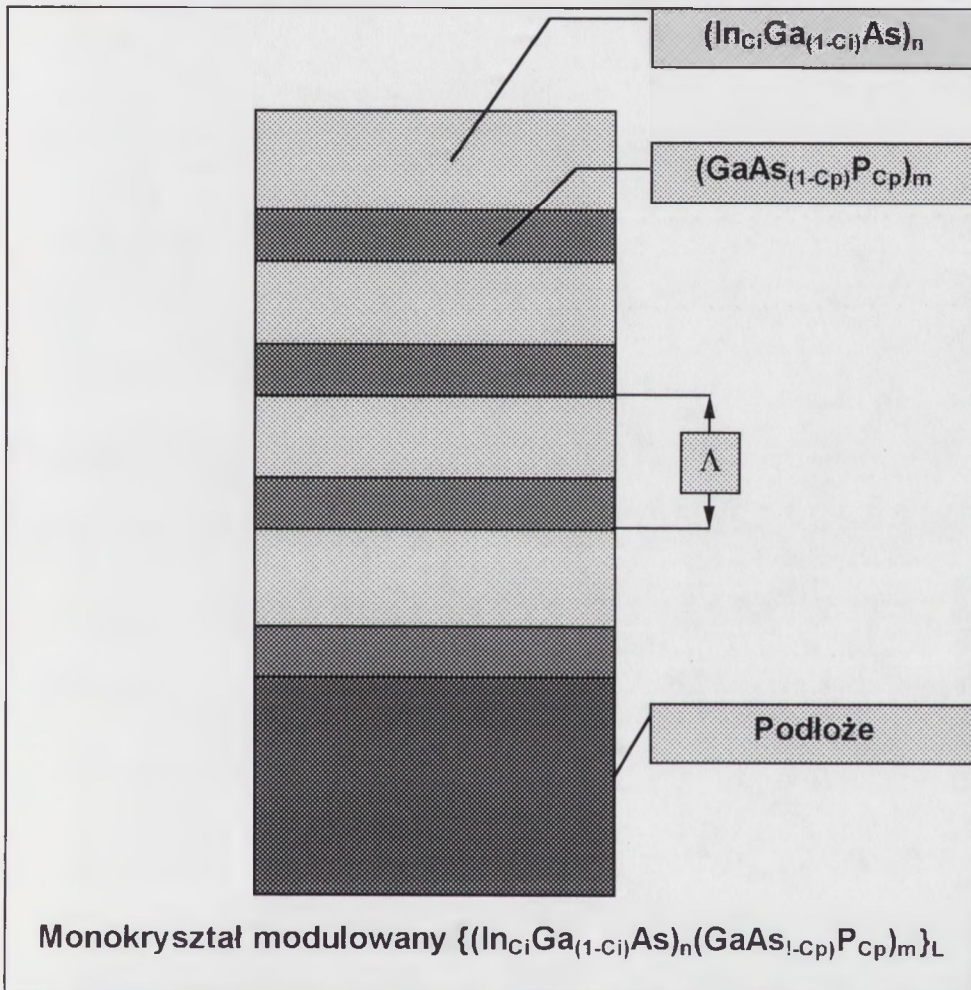
Dla przyjętych wektorów koncentracji indu i fosforu odległości między płaszczyznami krytalograficznymi

prostopadłymi do osi Z w warstwie pojedynczej $(\text{In}_{c_i}\text{Ga}_{(1-c_i)}\text{As})_n$ zależą tylko od amplitudy fali koncentracji indu:

$$d_{2l+1} = d_{2l+2} = d_{za} = d(c_i, 0);$$

w warstwie pojedynczej $(\text{GaAs}_{(1-c_p)}\text{P}_{c_p})_m$ od amplitudy fali koncentracji fosforu:

$$d_{2l+1} = d_{2l+2} = d_{zb} = d(0, c_p).$$



Zakładając, że odległości między sąsiednimi płaszczyznami zależą liniowo od lokalnej koncentracji atomów domieszki (prawo Vegarda), otrzymuje się wyrażenie opisujące odległości międzypłaszczyznowe dla czteroskładnikowego kryształu modulowanego:

$$d_z = (1 - c_i) (1 - c_p)d_2 + c_i (1 - c_p)d_1 + (1 - c_i)c_p d_3 + c_i c_p d_4,$$

gdzie d_1 , d_2 , d_3 , d_4 są odległościami między płaszczyznami rozpatrywanego typu odpowiednio dla: InAs, GaAs i GaP oraz InP.

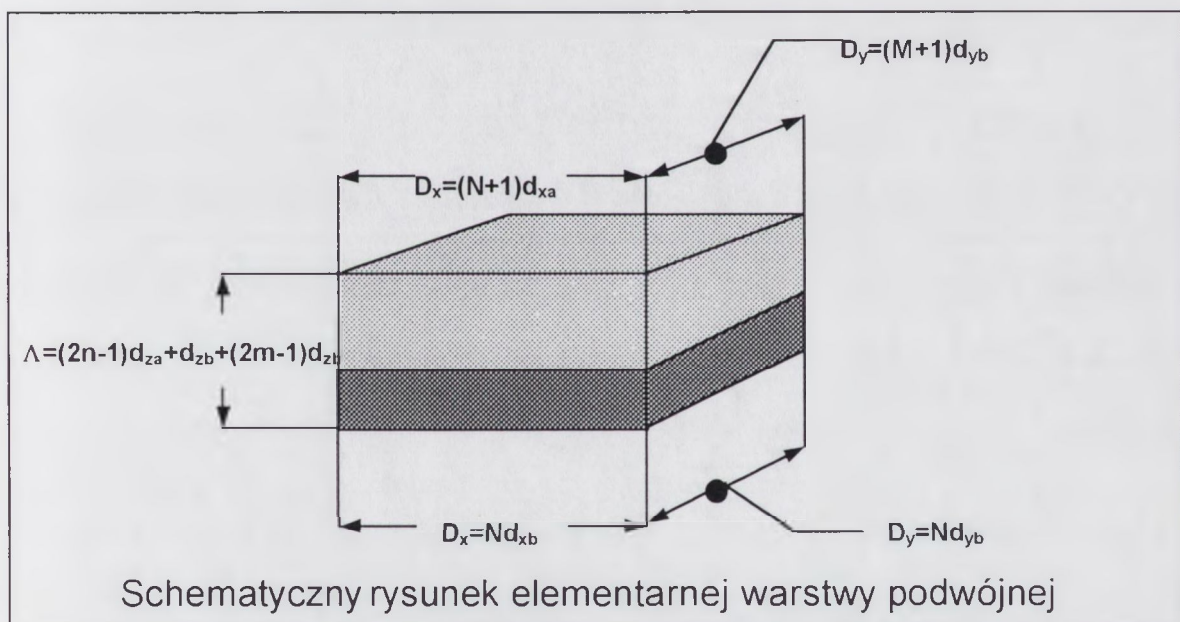
Dla przyjętych rozkładów domieszek (1,3a,b) otrzymuje się:

$$d_{za} = (1 - c_i)d_2 + c_i d_1$$

- odległości między płaszczyznami w warstwie pojedynczej zawierającej ind

$$d_{zb} = (1 - c_p)d_2 + c_p d_3$$

- odległości między płaszczyznami w warstwie pojedynczej zawierającej fosfor.



Krótkiego omówienia wymaga odległość pomiędzy ostatnią płaszczyzną warstwy pojedynczej zawierającej ind i pierwszą płaszczyzną warstwy zawierającej fosfor.

Jeśli w pierwszej warstwie występuje parzysta liczba płaszczyzn sieciowych, to ostatnią z nich tworzą atomy As, a pierwszą płaszczyznę drugiej warstwy atomy Ga, w tym wypadku rozważana odległość jest równa d_2 . Gdy w

pierwszej warstwie jest nieparzysta liczba płaszczyzn, wtedy ostatnią tworzą atomy In i Ga, a pierwszą płaszczyznę drugiej atomy As oraz P, wtedy rozważana odległość wynosi d_z .

Długość fali modulacji odległości międzyplaszczynowych pokrywa się z rozmiarem rzutu warstwy podwójnej na oś Z:

$$\Lambda = (2n-1) d_{za} + d_{zo} + (2m-1)d_{zb}, \quad (1.4)$$

gdzie $d_{zo} = d_z$ dla n parzystego lub $d_{zo} = d_z$ dla n nieparzystego.

1.4. Elementarna warstwa podwójna

Z definicji kryształu modulowanego wynika, że można wybrać pewien jego fragment, a następnie dokonując odpowiednich translacji otrzymać cały kryształ. Ten fragment kryształu, nazywany elementarną warstwą podwójną, ma kształt prostopadłościanu o wymiarach:

$$D_x = (N+1)d_{xa} = Nd_{xb}, \quad D_y = (M+1)d_{ya} = Md_{yb}, \quad D_z = \Lambda,$$

gdzie M i N są liczbami naturalnymi, d_{xa} i d_{ya} są odległościami pomiędzy płaszczyznami w kierunkach osi X i Y w warstwie zawierającej ind a d_{xb} i d_{yb} w warstwie zawierającej fosfor. Zdefiniowana powyżej elementarna warstwa podwójna pełni funkcję uogólnionej komórki elementarnej. Pomimo tego, że rozmieszczenie atomów w poszczególnych jej częściach nie musi być takie samo, (ponieważ atomy indu i fosforu są wprowadzane w odpowiednie podsieci przypadkowo), to jednak całkowita

liczba atomów danego typu w każdej komórce jest jednakowa.

Ponieważ wprowadzenie atomów fosforu do podsieci arsenku galu zmniejsza jego stałą sieciową i omawiane odległości międzypłaszczyznowe w większym stopniu niż wprowadzenie atomów indu, to część elementarnej warstwy podwójnej zawierająca atomy P ma po jednej płaszczyźnie prostopadłej do osi X i Y więcej niż część zawierająca atomy In. Taki stan charakteryzuje się pełną niekoherencją sieciową pomiędzy obiema warstwami pojedynczymi i występuje wtedy, gdy różnica pomiędzy stałymi sieciowymi warstw pojedynczych jest dostatecznie duża.

Gdy domieszkowe atomy rozłożone są równomiernie, to:

$$d_{xa} = d_{ya} = d_{oa} \quad \text{oraz} \quad d_{xb} = d_{yb} = d_{ob}.$$

Kryształ modulowany otrzymuje się dokonując translacji elementarnej warstwy podwójnej o wektor (D_x, D_y, D_z) . Jego gęstość elektronowa jest okresowa lokalnie w warstwach z indem - wektor identyczności - (d_{oa}, d_{oa}, d_{za}) i w warstwach z fosforem - wektor identyczności - (d_{ob}, d_{ob}, d_{zb}) , ma także własność okresowości długozasięgowej, obowiązującej w całym kryształzie z wektorem identyczności $(0, 0, \Lambda)$.

1.5 Rzut gęstości elektronowej elementarnej warstwy podwójnej na płaszczyznę $X = 0$

Gęstość elektronową kryształu modulowanego można opisać funkcją $\rho(\mathbf{r})$, o własności:

$$\rho(r) = \rho\left(r + l \frac{\Lambda^2}{2\pi} k_{\Lambda}\right), \quad (1.5)$$

gdzie l jest liczbą naturalną, a k_{Λ} wektorem falowym fali koncentracji.

Wyrażenie:

$$\rho_0(y, z) = \int_{x=0}^{x=Mad_0} \rho(x, y, z) dx \quad (1.6)$$

jest rzutem gęstości elektronowej elementarnej warstwy podwójnej na płaszczyznę $X = 0$.

Przyjmując, że rzut gęstości elektronowej atomu o współrzędnych x_0, y_0, z_0 i atomowym czynnikiem rozpraszania f , na płaszczyznę $X = 0$, jest równy:

$$\rho(y, z) = f\delta(x - x_0)\delta(y - y_0),$$

gdzie $\delta(x)$ - dystrybucja δ Diraca, to rzut gęstości elektronowej elementarnej warstwy podwójnej można opisać za pomocą wyrażenia:

$$\begin{aligned} \rho_{0l}(y, z) = & \sum_{k=0}^{k=N+1} \sum_{j=0}^{j=N+1} (f_{A1} \delta(z - 2kd_{za} - l\Lambda) \delta(y - 2jd_{0a}) + \\ & + f_{A2} \delta(z - d_{za} - 2kd_{za} - l\Lambda) \delta(y - d_{0a} - 2jd_{0a})) + \\ & + \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=0}^{j=N} (f_{B1} \delta(z - (2n-1)d_{za} - d_{z0} - 2kd_{zb} - l\Lambda) \delta(z - 2jd_{cb})) + \\ & + f_{B2} \delta(z - (2n-1)d_{za} - d_{z0} - d_{zb} - 2kd - l\Lambda) \delta(y - d_{cb} - 2jd_{0b})) \end{aligned} \quad (1.7)$$

gdzie: $2n$ liczba płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej $(\text{In}_{C1}\text{Ga}_{(1-C1)}\text{As})_n$,

$2m$ w warstwie pojedynczej $(\text{GaAs}_{(1-Cp)}\text{P}_{Cp})_m$,

d_{0a} odległość pomiędzy płaszczyznami typu (040) w warstwie $(\text{In}_{c_i}\text{Ga}_{(1-c_i)}\text{As})_n$, d_{0b} w warstwie $(\text{GaAs}_{(1-c_p)}\text{P}_{c_p})_m$,
 $f_{A1} = (1 - c_i)f_{\text{In}} + c_i f_{\text{Ga}}$ średni czynnik rozpraszania atomu na płaszczyźnie typu (004) na której są atomy galu i indu,
 $f_{A2} = f_{\text{As}}$ średni czynnik rozpraszania atomu na płaszczyźnie typu (004) na której są atomy arsenu,
 $f_{B1} = (1 - c_p)f_{\text{As}} + c_p f_{\text{P}}$ średni czynnik rozpraszania atomu na płaszczyźnie typu (004) na której są atomy arsenu i fosforu,
 $f_{A2} = f_{\text{Ga}}$ średni czynnik rozpraszania atomu na płaszczyźnie typu (004) na której są atomy galu,
 f_{In} , f_{Ga} , f_{As} , f_{P} atomowe czynniki rozpraszania odpowiednio atomów indu, gali, arsenu i fosforu.

Średni atomowy czynnik rozpraszania definiowany jest zdefiniowany jako stosunek sumy atomowych czynników rozpraszania atomów tworzących płaszczyznę do ich całkowitej liczby.

1.6 Transformacja niekoherencja - koherencja

W celu uwzględnienia przypadków częściowej lub całkowitej koherencji pomiędzy warstwami pojedynczymi przyjęto, że wartości współczynników Poissona w związkach typu $A_{III}B_V$ zależą liniowo od ich składu chemicznego w następujący sposób (1.8):

$$v(c_i, c_p) = (1 - c_i)(1 - c_p)v_{\text{GaAs}} + (1 - c_i)c_p v_{\text{GaP}} + c_i(1 - c_p)v_{\text{InAs}} + c_i c_p v_{\text{InP}}$$

gdzie ν_{XY} jest odpowiednim współczynnikiem Poissona dla czystego związku.

Skład chemiczny pary sąsiednich płaszczyzn sieciowych prostopadłych do wektora falowego fali modulacji określony jest jednoznacznie przez odpowiednie współrzędne wektorów koncentracji \mathbf{p}_α oraz \mathbf{p}_β . Stąd możliwość obliczenia odległości międzypłaszczyznowych z uwzględnieniem zadanego parametrycznie stopnia koherencji:

$$d_c(k) = \left[(1-\eta) \frac{1-\nu}{1+\nu} + \eta \right] \frac{1+\nu}{1-\nu} d(k) - \eta d_s \frac{2\nu}{1-\nu} \quad (1.9)$$

gdzie $d_c(k)$ oznacza odległości międzypłaszczyznowe płaszczyzn równoległych do wektora falowego fali modulacji w warstwie w której założono stopień koherencji równy η , $d(k)$ te same odległości lecz w warstwie w której nastąpiła całkowita relaksacja naprężeń ($\eta = 0$), $\nu = \nu[\mathbf{c}_i(k), \mathbf{c}_p(k)]$ jest współczynnikiem Poissona zależnym od lokalnego składu chemicznego sąsiednich płaszczyzn typu α i β , d_s jest odległością pomiędzy płaszczyznami rozpatrywanego typu w podłożu.

Parametr określający stopień koherencji zawarty jest w przedziale domkniętym od 0 do 1. Gdy przyjmuje wartość równą zero ($\eta = 0$) wtedy, zgodnie z (1.9) otrzymujemy:

$$d_c(k) = d(k),$$

czyli zbiór odległości międzypłaszczyznowych w stanie całkowicie zrelaksowanym (zero procent koherencji).

Dla $\eta = 1$ otrzymujemy:

$$d_c(k) = \frac{(1 + \nu)d(k) - 2\nu d_s}{1 - \nu},$$

więc zbiór odległości międzyplaszczynowych w stanie całkowicie naprężonym (sto procent koherencji)

Formalizm przejścia niekoherencja - koherencja polega zatem na odpowiednim „przeskalowaniu” każdej odległości międzyplaszczynowej z wyznaczonego przez wektor modulacji składu chemicznego zbioru.

Ponieważ zjawisko koherencji międzywarstwowej nie jest tematem niniejszej pracy w dalszej jej części wartość d należy rozumieć jako odległość międzyplaszczynową w stanie o pewnym stopniu koherencji η . Wszędzie natomiast, gdzie to jest konieczne zaznaczone jest jaki stan koherencji jest aktualnie rozważany.

2. KINEMATYCZNA TEORIA DYFRAKCJI PROMIENI RENTGENOWSKICH DLA KRYSZTAŁÓW Z PROSTOKĄTNĄ FALĄ MODULACJI SKŁADU CHEMICZNEGO

Prostokątny kształt fali modulacji składu chemicznego omówiony szczegółowo w rozdziale pierwszym jest przypadkiem szczególnym, który charakteryzuje się, między innymi, idealnie wąskimi interfejsami występującymi pomiędzy warstwami pojedynczymi. W rzeczywistości bardzo trudno jest wytworzyć kryształ modulowany z prostokątną falą modulacji. Jednak ponieważ w omawianym wypadku zastosowanie kinematycznej teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich pozwala otrzymać rozwiązania analityczne, to dla zrozumienia wpływu istotnych parametrów strukturalnych na charakter profilu rentgenowskiego zostaną one obecnie przedstawione i przedyskutowane.

Amplituda rozpraszania promieni rentgenowskich, nazywana również czynnikiem struktury jest transformatą Fouriera gęstości elektronowej [35,36]:

$$F(\vec{r}^*) = \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp[2\pi(\vec{r}^* \cdot \vec{r})] dV, \quad (2.1)$$

gdzie: $\vec{r} = (x, y, z)$ jest wektorem sieci rzeczywistej, a $\vec{r}^* = (x^*, y^*, z^*)$ wektorem sieci odwrotnej.

Ponieważ $\{(\text{In}_{c_1}\text{Ga}_{(1-c_1)}\text{As})_n (\text{GaAs}_{(1-c_p)}\text{P}_{c_p})_m\}_L$ jest cienką - grubości poniżej mikrona - warstwą monokrystaliczną wytworzoną na podłożu GaAs lub InP o orientacji (001), to dostępną powierzchnię kryształu modulowanego tworzą płaszczyzny typu {001}. Możliwe jest więc badanie węzłów sieci odwrotnej $(0, y^*, z^*)$

Zauważmy, że

$$\begin{aligned} F_0(y^*, z^*) &= F(0, y^*, z^*) = \iiint \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(yy^* + zz^*)] dx dy dz = \\ &= \iint \left[\int \rho(x, y, z) dx \right] \exp[2\pi i(yy^* + zz^*)] dy dz = \\ &= \iint \rho_0(y, z) \exp[2\pi i(yy^* + zz^*)] dy dz \end{aligned} \quad (2.2)$$

W wyrażeniu (2.2) $\rho_0(y, z)$ jest, zdefiniowanym w rozdziale pierwszym, rzutem gęstości elektronowej kryształu na płaszczyznę $X = 0$, tak więc amplituda rozpraszania $F_0(y^*, z^*)$ dyfrakcyjnie dostępnych węzłów sieci odwrotnej typu $(0, y^*, z^*)$ jest jednoznacznie określona przez rzut gęstości elektronowej kryształu na tę płaszczyznę.

Translacyjna symetria kryształu modulowanego pozwala na takie ustalenie granic całkowania, w wyrażeniu (2.2), żeby wykonać je w następującej kolejności: obliczyć amplitudę rozpraszania pochodzącą od elementarnej warstwy podwójnej, następnie od kolumny elementarnej otrzymanej przez translację elementarnej warstwy podwójnej o wektor $(0, 0, \Lambda)$, potem od kolumny, którą otrzymuje się przez translację kolumny elementarnej o wektor $(0, D_y, 0)$, a następnie od domeny, złożonej z całkowitej liczby kolumn, w końcu od dowolnego układu domen, na które można podzielić objętość kryształu modulowanego.

2.1. Amplituda rozpraszania elementarnej warstwy podwójnej

Wykorzystując własności rzutu gęstości elektronowej elementarnej warstwy podwójnej, otrzymuje się (2.3):

$$\begin{aligned}
F_0(y^*, z^*) &= \int_{y=0}^{y=Nd_{0a}} \int_{z=0}^{z=\Lambda} \rho_0(y, z) \exp[2\pi i(yy^* + zz^*)] dy dz = \\
&= \sum_{k=0}^{k=n} \sum_{j=0}^{j=N+1} \left(f_{A1} \exp[2\pi i(2kd_{za}z^* + 2jd_{0a}y^*)] + f_{A2} \exp[2\pi i(d_{za}z^* + d_{0a}y^*)] \cdot \right. \\
&\quad \left. \exp[2\pi i(2kd_{za}z^* + 2jd_{0a}y^*)] \right) + \\
&\quad \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=0}^{j=N+1} \left[f_{B1} \exp[2\pi i((2n-1)d_{za} + d_{z0})z^*] \exp[2\pi i(2kd_{zb}z^* + 2jd_{0b}y^*)] + \right. \\
&\quad \left. + f_{B2} \exp[2\pi i((2n-1)d_{za} + d_{z0} + d_{zb})z^* + 2\pi id_{0b}y^*] \exp[2\pi i(2kd_{zb}z^* + 2jd_{0b}y^*)] \right]
\end{aligned}$$

Ponieważ sumowanie szeregów występujących we wzorze jest możliwe, to przyjmując oznaczenie (2.4):

$$R(n, d, \xi^*) \exp(2\pi ind\xi^*) = \frac{\sin(2\pi(n+1)d\xi^*)}{\sin(2\pi d\xi^*)} \exp(2\pi ind\xi^*) = \sum_{k=0}^{k=n} \exp[2\pi i(2kd\xi^*)]$$

można otrzymać uproszczoną postać wyrażenia opisującego amplitudę rozpraszania dla elementarnej warstwy podwójnej (2.5):

$$\begin{aligned}
F_0(y^*, z^*) &= \exp[2\pi i(nd_{za}z^* + (n+1)d_{0a}y^*)] \left\{ f_{A1} + f_{A2} \exp[2\pi i(nd_{za}z^* + d_{0a}y^*)] \right\} \times \\
&\times R(n, d_{za}, z^*) R(N+1, d_{0a}, y^*) + \\
&+ \exp[2\pi i(nd_{zb}z^* + Nd_{0b}y^*)] \times \\
&\times \left\{ f_{B1} \exp[2\pi i((2n-1)d_{za} + d_{z0})z^*] + f_{B2} \exp[2\pi i(((2n-1)d_{za} + d_{z0} + d_{zb})z^* + d_{0b}y^*)] \right\} \\
&\times R(m, d_{zb}, z^*) R(N, d_{0b}, y^*)
\end{aligned}$$

Amplituda rozpraszania elementarnej warstwy podwójnej składa się z dwóch części. Pierwszą z nich można interpretować jako pochodzącą od warstwy pojedynczej $(\text{In}_{C1}\text{Ga}_{(1-C1)}\text{As})_n$, drugą od warstwy $(\text{GaAs}_{(1-Cp)}\text{P}_{Cp})_m$. Wyrażenia w nawiasach

klamrowych są uogólnionymi czynnikami strukturalnymi tych warstw.

2.2. Amplituda rozpraszania kolumny elementarnej

Dla przejrzystości obliczeń definiuje się kolumnę elementarną jako fragment kryształu modulowanego, otrzymany się przez translacje elementarnej warstwy podwójnej o wektor $(0,0,\Lambda)$. Gdy kolumna elementarna utworzona jest przez L takich warstw, wówczas jej amplituda rozpraszania wyraża się następująco (2.6):

$$F_{KE}(y^*, z^*) = \sum_{l=0}^{l=L} F_0(y^*, z^*) \exp(2\pi i l \Lambda z^*) = F_0(y^*, z^*) \exp(\pi i L \Lambda z^*) \frac{\sin(\pi(L+1)\Lambda z^*)}{\sin(\pi \Lambda z^*)}$$

$$= F_0(y^*, z^*) R(L, \Lambda, z^*) \exp(\pi i L \Lambda z^*)$$

Wyrażenie $F_0(y^*, z^*)$ można interpretować jako czynnik struktury kolumny elementarnej. $R(L, \Lambda, z^*)$ jest funkcją Lauego (funkcją rozpraszania), która określa położenia środków ciężkości refleksów satelitarnych (*sidebands*) w płaszczyźnie przestrzeni odwrotnej $X^* = 0$.

Biorąc pod uwagę, że gdy $y^*=0$, to:

$$z^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda},$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, oraz fakt, że kolejne maksima funkcji Lauego występują wtedy, gdy jej argument przyjmuje wartość równą zero, otrzymuje się:

$$l\lambda = 2\Lambda \sin \theta, \quad l - \text{liczba naturalna.}$$

Równanie to jest prawem Bragga obowiązującym dla płaszczyzn sieciowych, które są sobie równoważne w translacji o wektor $(0,0,\Lambda)$, przez analogię do klasycznej jego postaci:

$$|\lambda| = 2d \sin \theta, \quad d - \text{odległość między płaszczyznami}$$

Współrzędne środków ciężkości niektórych refleksów satelitarnych spełniają nie tylko równanie $|\lambda| = 2\Lambda \sin \theta$, ale także prawo Bragga dla średniej (w objętości elementarnej warstwy podwójnej) odległości między płaszczyznami mierzonej w kierunku osi Z, zdefiniowanej w następujący sposób:

$$\langle d_z \rangle = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda d(z) dz.$$

Takie refleksy nazywane są refleksami węzłowymi lub głównymi (*main reflections*).

2.3. Amplituda rozpraszania kolumny

Kolumną jest układ K (K-liczba naturalna) kolumn elementarnych równoważnych sobie w translacji o wektor $(0,\Omega,0)$, gdzie $\Omega = Nd_{0a}$ jest rzutem rozmiaru kolumny elementarnej na oś Y. Amplituda rozpraszania dla kolumny wyraża się następująco:

$$\begin{aligned} F_K(y^*, z^*) &= \sum_{k=0}^{k=K} F_{KE}(y^*, z^*) \exp[2\pi i(k\Omega y^*)] = \\ &= F_{KE}(y^*, z^*) \exp(\pi i\Omega K y^*) \frac{\sin(\pi(K+1)\Omega y^*)}{\sin(\pi\Omega y^*)} = \quad (2.7) \\ &= F_{KE}(y^*, z^*) R(K, \Omega, y^*) \exp(\pi i\Omega K y^*) = \\ &= F_0(y^*, z^*) R(K, \Omega, y^*) R(L, \Lambda, z^*) \exp[\pi i(K\Omega y^* + L\Lambda z^*)] \end{aligned}$$

W amplitudzie rozpraszania kolumny występuje czynnik rzeczywisty $R(K, \Omega, y^*)$, który ma identyczne własności jak $R(L, \Lambda, z^*)$ i wyznacza możliwe położenia współrzędnych środków ciężkości dodatkowych refleksów związanych z symetrią translacyjną kryształu w kierunku osi Y .

Współrzędne środków ciężkości tych refleksów znajdują się, na płaszczyźnie $X^*=0$ w punktach przecięcia się prostych o równaniach:

$$z^* = l/\Lambda \text{ i } y^* = k/\Omega, \text{ gdzie } 2\Omega \sin \omega = k\lambda,$$

czyli w miejscach, dla których spełnione jest prawo Bragga obowiązujące dla płaszczyzn sieciowych, równoważnych sobie w translacji o wektor $(0, \Omega, 0)$

2.4. Amplituda rozpraszania domeny

Jeżeli podłoże ma zerową dezorientację, to domenę definiuje się jako monokryształ o wymiarach:

$$D_x = MK\Omega, \quad D_y = L\Lambda.$$

Amplituda rozpraszania przyjmuje wtedy następującą postać:

$$F_{FD}(y^*, z^*) = F_0(y^*, z^*) R(MK, \Omega, y^*) R(L, \Lambda, z^*) \exp[\pi i (MK\Omega y^* + L\Lambda z^*)] \quad (2.8)$$

Szerokości połówkowe refleksów węzłowych i satelitarnych mierzone równoległe do osi Y^* są proporcjonalne do:

$$\sigma_y \equiv 1/MK\Omega$$

a mierzone są równoległe do osi Z^* do:

$$\sigma_z \equiv 1/MK\Lambda$$

W praktyce podłoża, na których otrzymywane są kryształy modulowane, często mają zamierzoną lub niezamierzoną dezorientację.

W tym wypadku domenę definiuje się jako układ M kolumn równoważnych sobie w translacji o wektor $\vec{r}=(0,r_y,r_z)$, przy czym tangens kąta dezorientacji ϕ ma wartość:

$$\operatorname{tg}(\phi) = r_z/r_y.$$

Sumowanie przyczynków do amplitudy rozpraszania pochodzących od kolumn rozmieszczonych na kolejnych stopniach prowadzi do:

$$\begin{aligned} F_{SD}(y^*, z^*) &= \sum_{m=0}^{m=M} F_K(y^*, z^*) \exp\left[2\pi i m(r_y y^* + r_z z^*)\right] = \\ &= F_K(y^*, z^*) \frac{\sin\left(\pi(M+1)(r_y y^* + r_z z^*)\right)}{\sin\left(\pi(r_y y^* + r_z z^*)\right)} \exp\left[\pi i M(r_y y^* + r_z z^*)\right] = \\ &= F_K(y^*, z^*) \exp\left[\pi i M(r_y y^* + r_z z^*)\right] R(M, \vec{r}, y^*, z^*) = \\ &= F_0(y^*, z^*) R(MK, \Omega, y^*) R(L, \Lambda, z^*) R(M, \vec{r}, y^*, z^*) \times \\ &\quad \times \exp\left\{\pi\left[(K\Omega + Mr_y)y^* + (L\Lambda + Mr_z)z^*\right]\right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Wektor falowy fali modulacji nie jest równoległy do osi Z [37,24] i w związku z tym środki ciężkości refleksów satelitarnych znajdujące się w płaszczyźnie $X^* = 0$ sieci odwrotnej, leżą na prostych, których równania przyjmują postać:

$$z^* - (l/\langle d_z \rangle) = -\operatorname{ctg}(\phi)(y^* - k/\langle d_x \rangle), \quad (2.10)$$

gdzie $\langle d_x \rangle$ definiowane następująco:

$$\langle d_x \rangle = \frac{1}{MK\Omega} \int_0^{MK\Omega} d(x) dx$$

jest średnią odległością międzypłaszczyznową w kierunku osi X .

W tym wypadku pełną informację o budowie strukturalnej kryształu modulowanego zawiera profil rentgenowski, otrzymany przez skanowanie sieci odwrotnej wzdłuż tych prostych, i do analizy kryształu należy stosować dwuwymiarowe mapy wybranych obszarów sieci odwrotnej, w wyniku którego otrzymuje się dwuwymiarowy profil dyfrakcyjny zawierający wszystkie środki ciężkości refleksów satelitarnych.

2.5. Amplituda rozpraszania kryształu modulowanego

Idealny kryształ modulowany złożony jest z J (J - liczba całkowita) jednakowych domen w taki sposób, że jego gęstość elektronowa ma następujące własności:

dla kryształu na płaskim podłożu

$$\rho(\vec{r} + \vec{r}_1) = \rho(\vec{r}),$$

gdzie $\vec{r}_1 = (0, MK\Omega, 0)$;

dla kryształu na ustopniowanym podłożu

$$\rho(\vec{r} + \vec{r}_2) = \rho(\vec{r})$$

gdzie $\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + (0, 0, Mr_z)$.

Wykorzystując powyższe własności, otrzymuje się odpowiednie amplitudy rozpraszania:

1. dla płaskiego podłoża (2.11):

$$F_{FC}(y^*, z^*) = F_0(y^*, z^*) R(JMK, \Omega, y^*) R(L, \Lambda, z^*) \exp[\pi i (JMK\Omega y^* + L\Lambda z^*)]$$

2. dla ustopniowanego podłoża (2.12):

$$F_{SC}(y^*, z^*) = F_0(y^*, z^*) \exp\left[\pi i (JM(K\Omega + r_y)y^* + (L\Lambda + JM r_z)z^*)\right] \times \\ \times R(JMK, \Omega, y^*) R(JM, \vec{r}, y^*, z^*) R(L, \Lambda, z^*)$$

2.6. Natężenie promieniowania rentgenowskiego dla idealnego kryształu z modulacją składu chemicznego

Natężenie promieniowania, mierzone w eksperymencie w funkcji składowych wektora przestrzeni odwrotnej, jest kwadratem amplitudy rozpraszania. Dla kryształu na płaskim podłożu otrzymuje się:

$$J_{FC}(y^*, z^*) = |F_0(y^*, z^*)|^2 R^2(N_1, \Omega, y^*) R^2(L, \Lambda, z^*), \quad (2.13)$$

gdzie $N_1 = JMK$ jest liczbą kolumn elementarnych w całym kryształ.

Dla kryształu na ustopniowanym podłożu:

$$J_{SC}(y^*, z^*) = |F_0(y^*, z^*)|^2 R^2(N_1, \Omega, y^*) R^2(N_2, \bar{r}, y^*, z^*) R^2(L, \Lambda, z^*) \quad (2.14)$$

gdzie $N_2 = JM$ jest liczbą stopni.

W obu wyrażeniach występuje kwadrat amplitudy rozpraszania dla elementarnej warstwy podwójnej, który jest równy:

$$\begin{aligned} |F_0(y^*, z^*)|^2 &= F_A^2(y^*, z^*) R^2(N+1, d_{0a}, y^*) R^2(n, d_{za}, z^*) + \\ &+ F_B^2(y^*, z^*) R^2(N, d_{0b}, y^*) R^2(m, d_{zb}, z^*) + \\ &+ 2F_{AB}^2(y^*, z^*) R(N+1, d_{0a}, y^*) R(n, d_{za}, z^*) R(N, d_{0b}, y^*) R(m, d_{zb}, z^*) \end{aligned} \quad (2.15)$$

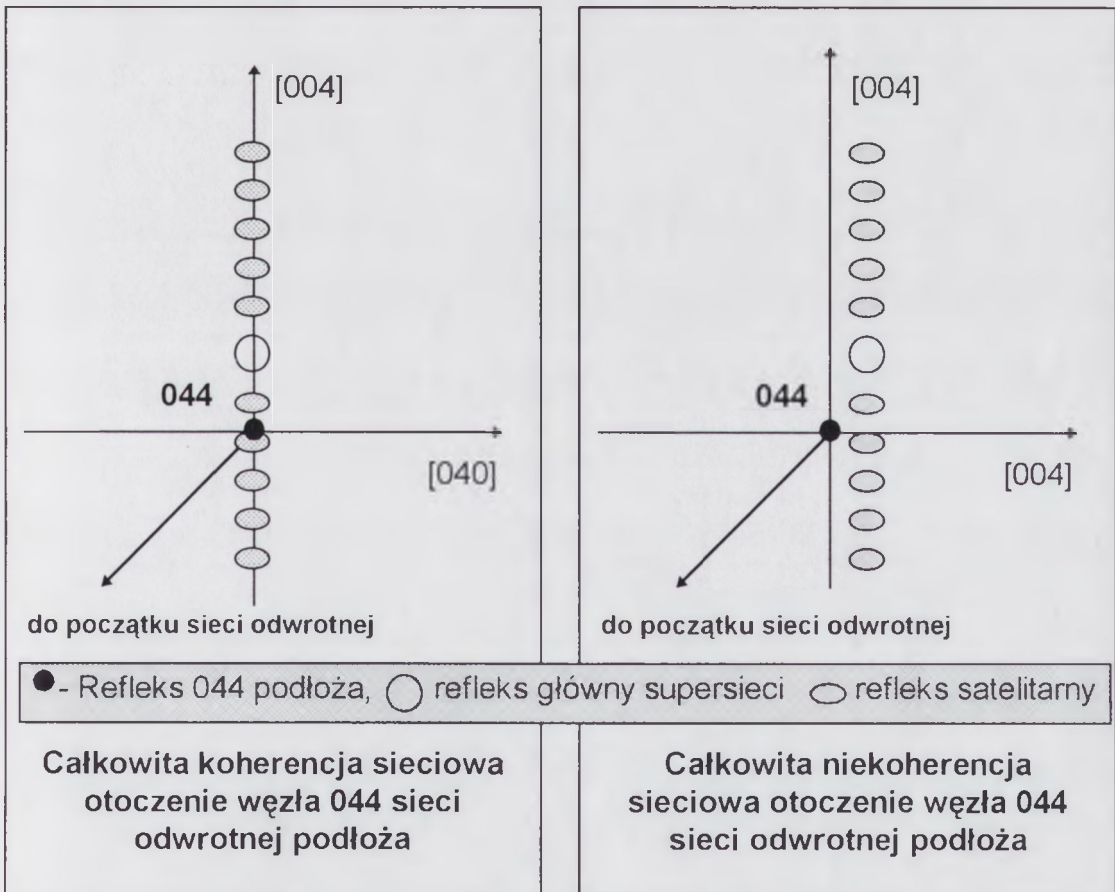
gdzie:

$$F_A^2(y^*, z^*) = f_{A1}^2 + f_{A2}^2 + 2f_{A1}f_{A2} \cos[\pi(2d_{0a}y^* + 2d_{za}z^*)] \quad (2.16)$$

$$F_B^2(y^*, z^*) = f_{B1}^2 + f_{B2}^2 + 2f_{B1}f_{B2} \cos[\pi(2d_{0b}y^* + 2d_{zb}z^*)] \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned}
 F_{AB}^2(y^*, z^*) = & f_{A1} f_{A2} \cos[\pi(\Lambda + d_{z0} + d_{zb} - d_{za})] + \\
 & + f_{A1} f_{B2} \cos[\pi((\Lambda + 3d_{zb} + d_{z0} - d_{za})z^* + 2d_{0b}y^*)] + \\
 & + f_{A2} f_{B1} \cos[\pi((\Lambda + d_{zb} - 2d_{z0} - d_{za})z^* + 2d_{0a}y^*)] + \\
 & + f_{A2} f_{B2} \cos[\pi((\Lambda + d_{zb} - d_{za})z^* + (2d_{0b} - 2d_{0a})y^*)]
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

Wyrażenie opisujące natężenie dwuwymiarowego profilu dyfrakcyjnego można bezpośrednio wyrazić w funkcji $(\omega, 2\theta)$, co jest wygodne przy porównaniach profilu teoretycznego i eksperymentalnego.



2.7. Współrzędne kątowe a współrzędne przestrzeni odwrotnej

Kąty ω oraz θ mogą być wykorzystywane jako współrzędne w tak zwanej przestrzeni dyfrakcyjnej, odwrotnej lub fourierowskiej [60]. Ponieważ są one bezpośrednio mierzone w eksperymencie, wielu autorów prezentuje otrzymane wyniki stosując właśnie te współrzędne. Z drugiej strony wyrażenia opisujące amplitudę, czy też natężenie promieniowania rentgenowskiego odbitego przez kryształ, szczególnie gdy rozpatrywane jest dwuwymiarowe otoczenie danego węzła sieci odwrotnej kryształu otrzymuje się w funkcji (y^*, z^*) , a więc w naturalnych prostokątnych współrzędnych sieci odwrotnej.

Współrzędne (ω, θ) i (y^*, z^*) związane są zależnością:

$$\begin{aligned} y^* &= \frac{2 \sin(\theta) \sin(\theta - \omega)}{\lambda} \\ z^* &= \frac{2 \sin(\theta) \cos(\theta - \omega)}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.19)$$

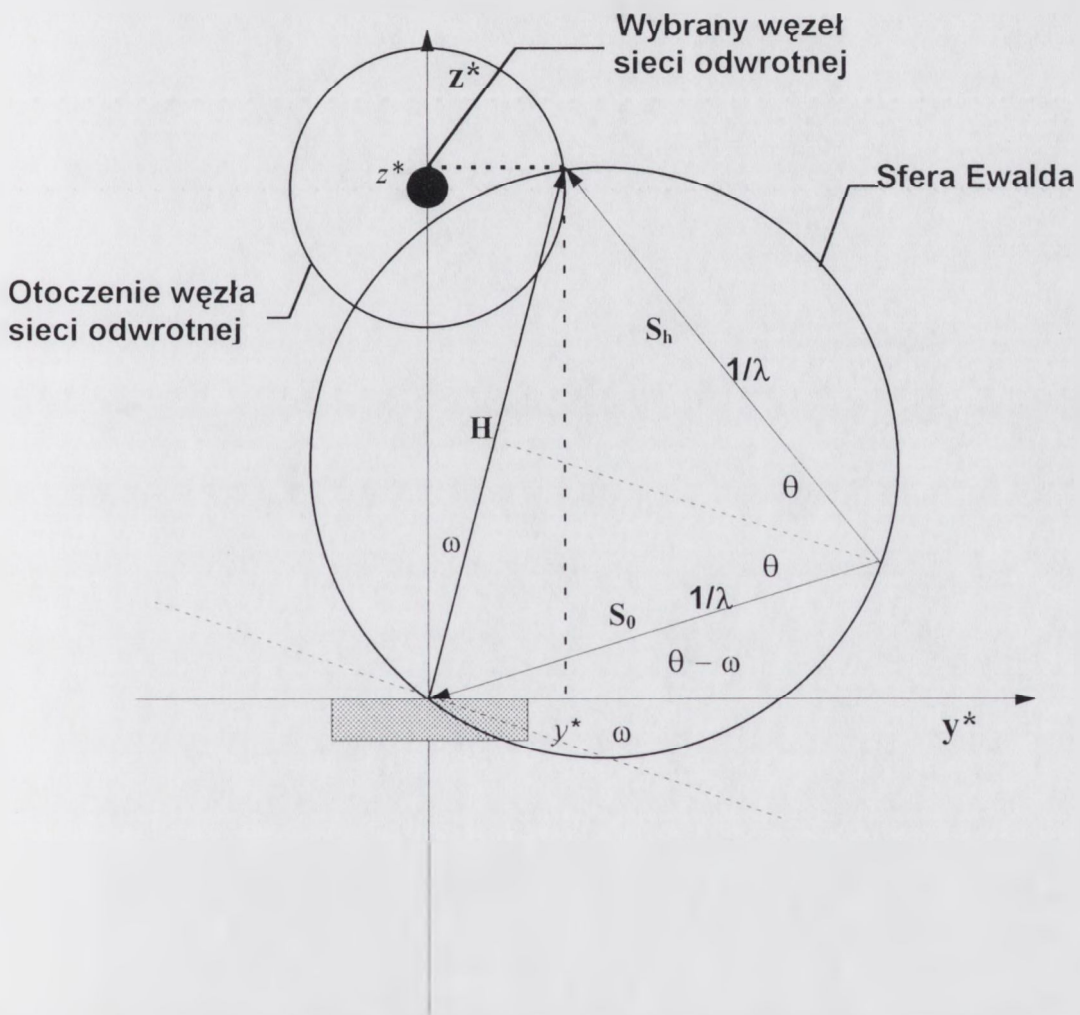
gdzie: ω jest kątem zawartym pomiędzy płaszczyznami odbijającymi i płaszczyzną dyfrakcji, $\theta - \omega$ kątem pomiędzy kierunkiem wiązki padającej i płaszczyznami odbijającymi, 2θ kątem pomiędzy kierunkiem wiązki padającej i kierunkiem wiązki ugiętej, λ długością fali promieniowania rentgenowskiego.

Gdy przez \mathbf{S}_o oznaczmy wektor o długości $1/\lambda$ i kierunku wiązki padającej przez \mathbf{S}_h wektor o tej samej długości i kierunku wiązki ugiętej to wektor dyfrakcji \mathbf{H} zdefiniowany jest w następujący sposób:

$$\mathbf{H} = [y^*, z^*] = \mathbf{S}_h - \mathbf{S}_o,$$

i jego długość wynosi $|\mathbf{H}| = 2 \sin \theta / \lambda$.

Dla $\omega = \theta$ otrzymujemy przypadek symetrycznego skanowania ($\theta/2\theta$) wtedy, gdy spełnione jest prawo Bragga ($\theta = \theta_B$, $\omega = \theta = \theta_B$) zachodzi: $y^* = 0$ i $z^* = |\mathbf{H}|$ natomiast warunki $\omega > \theta$ lub $\omega < \theta$ definiują niesymetryczne skanowanie ($\omega/2\theta$) danego otoczenia wybranego węzła sieci odwrotnej [35].



Rys.2.2) Ilustracja związku pomiędzy współrzędnymi przestrzeni odwrotnej

3. RENTGENOWSKI PROFIL DYFRAKCYJNY DLA NIEIDEALNEGO MONOKRYSTAŁU MODULOWANEGO

Wnioski dotyczące intensywności profilu rentgenowskiego dla kryształu modulowanego, zarówno na płaskim jak i na ustopniowanym podłożu, pozostają słuszne dopóty, dopóki jest spełnione założenie o jednorodnym rozkładzie domieszek. Uwzględnienie niezerowych gradientów składu chemicznego na płaszczyznach prostopadłych do kierunku wzrostu, nazywanych gradientami lateralnymi prowadzi do modelu nieidealnego kryształu modulowanego.

3.1. Model kolumnowy

Model uwzględnia dezorientację podłoża powodującą tworzenie się na jego powierzchni tarasów, których wysokość jest równa wielokrotności stałej sieci, a szerokość zależy od kąta dezorientacji. Kryształ modulowany wytworzony na takim podłożu dziedziczy tę strukturę [24,37-41] i najkorzystniej jest opisać go wprowadzając podział jego objętości na „kolumny”, czyli fragmenty rosnące na danym tarasie.

Tak wybrany fragment kryształu modulowanego można uznać za idealną supersieć z określoną falą modulacji składu chemicznego, przy czym jej parametry nie muszą być identyczne w każdej kolumnie.

Dana kolumna jest przesunięta w stosunku do sąsiedniej o wysokość tarasu, w efekcie otrzymuje się kryształ supersieci, w którym określona jest fala modulacji składu chemicznego w

każdej kolumnie, a występujące w sąsiednich kolumnach fale są przesunięte w stosunku do siebie w fazie.

Przyjęto, że kryształ modulowany jest podzielony na N_0 domen o rozmiarach: $N_1\Omega$ w kierunku osi Y i $L\Lambda$ w kierunku osi Z. Sąsiednie domeny różnią się średnią koncentracją domieszek, czyli mają różne wektory modulacji składu chemicznego. W płaszczyźnie prostopadłej do wektora falowego fali modulacji na granicach domen występują lateralne gradienty koncentracji domieszek.

Z modelu idealnego kryształu modulowanego wynika, że do jednoznacznego opisu struktury domeny wystarczy podać parę funkcji $P_\alpha(k)$ i $P_\beta(k)$ opisujących prawdopodobieństwo znalezienia atomów domieszek na płaszczyznach typu α i β , definiujących odpowiednie wektory koncentracji i wektor modulacji składu chemicznego.

W związku z tym w opisie kryształu, w którym występuje lateralny gradient koncentracji domieszek, należy zdefiniować $2N_0$ funkcji, opisujących ich rozkłady na kolejnych płaszczyznach w każdej domenie. Oznacza to, że realną strukturę kryształu modulowanego określa jednoznacznie N_0 wektorów modulacji składu chemicznego.

W dalszej części pracy przyjmuje się, że wektor modulacji najczęściej występujący w kryształach jest wektorem podstawowym, a pozostałe tworzą zbiór wektorów wtórnych.

Analogicznie pod pojęciem podstawowej fali modulacji rozumie się tę falę, która najczęściej pojawia się w objętości kryształu, pozostałe fale to fale wtórne.

Ponieważ domeny o różnych wektorach modulacji składu chemicznego mają inne rzuty gęstości elektronowej na płaszczyznę $X = 0$, więc promieniowanie rentgenowskie pochodzące od nich traci spójność i domeny te mogą być rozpatrywane jako oddzielne obszary koherentnego rozpraszania (*Coherent Scattering Domains*) [21,22,42].

3.2. Natężenie promieniowania rentgenowskiego dla kryształu z obszarami koherentnego rozpraszania

Przyjęty model kryształu pozwala obliczyć natężenie promieniowania odbitego przez całkowanie przyczynków pochodzących od poszczególnych obszarów koherentnego rozpraszania.

Intensywność pochodząca od obszarów w których koncentracja indu jest zawarta w przedziale $\langle c_i, c_i+dc_i \rangle$, a koncentracja fosforu $\langle c_p, c_p+dc_p \rangle$ wynosi:

$$dI(\omega, \theta) = P(c_i, c_p) J(\omega, \theta, c_i, c_p) dc_i dc_p, \quad (3.1)$$

gdzie $P(c_i, c_p)$ jest gęstością prawdopodobieństwa występowania tych obszarów.

Całkowite natężenie promieniowania pochodzące od kryształu wyraża się więc następująco:

$$I(\omega, \theta) = \iint P(c_i, c_p) J(\omega, \theta, c_i, c_p) dc_i dc_p. \quad (3.2)$$

Ponieważ obszary koherentnego rozpraszania są przeliczalne, całkowanie można zastąpić sumowaniem, wtedy dla kryształu na płaskim podłożu otrzymuje się:

$$I_F(\omega, \theta) = \sum_{j=1}^{j=M} \sum_{k=1}^{k=N_0} P(j, k) J_{FD}(\omega, \theta, c_i^n, c_p^n), \quad (3.3)$$

a dla kryształu na ustopniowanym podłożu:

$$I_S(\omega, \theta) = \sum_{j=1}^{j=M} \sum_{k=1}^{k=N_0} P(j, k) J_{SD}(\omega, \theta, c_i^n, c_p^n), \quad (3.4)$$

gdzie $P(j, k)$ jest gęstością prawdopodobieństwa wystąpienia w kryształach modulowanym obszarze koherentnego rozpraszania, w którym współrzędne wektora modulacji składu chemicznego przyjmują wartości liczbowe c_i^j i c_p^k .

Do otrzymania profilu dyfrakcyjnego przyjmuje się trzy założenia.

Pierwsze dotyczy geometrii podłoża i polega na określeniu szerokości i wysokości stopni.

Drugie na przyjęciu $2N_0$ funkcji definiujących jednoznacznie rozkłady domieszek, a więc określających lokalną strukturę kryształu i jego własności dyfrakcyjne.

Trzecie założenie dotyczy określenia rozkładu gęstości prawdopodobieństwa $P(j, k)$.

W rozdziale siódmym zostaną szczegółowo przedyskutowane mechanizmy fizyczne powodujące powstawanie lateralnych gradientów składu chemicznego w kryształach modulowanych oraz zbadany wpływ jaki wywierają na rentgenowski profil dyfrakcyjny

Modelowanie rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla nieidealnego kryształu modulowanego złożonego z wielu obszarów koherentnego rozpraszania wymaga zastosowania metod numerycznych opisanych szczegółowo w kolejnym rozdziale.

4. PROCEDURY NUMERYCZNE

4.1. Procedury filtrujące eksperymentalny profil rentgenowski [43]

Wyniki eksperymentalne opracowano za pomocą napisanego w tym celu programu „X_R”. Jest on interakcyjnym wieloproceduralnym programem graficzno-obliczeniowym, pozwalającym na wszechstronną analizę rentgenowskich profili dyfrakcyjnych. Jest też dostosowany do współpracy z programem sterującym pracą dyfraktometru i programami graficznymi takimi jak Grapher czy Autocad.

Przy opracowaniu wyników eksperymentalnych w miarę potrzeb, posługiwano się poniższymi procedurami zawartymi w tym programie.

Korekcja tła - przeprowadzana jest półautomatycznie: przez wskazane punkty prowadzona jest krzywa, która odejmowana jest od profilu dyfrakcyjnego dając skorygowane wartości natężenia. Zastosowanie tej procedury pozwala uniknąć błędów, przy porównywaniu wielkości eksperymentalnych z wielkościami obliczonymi.

Separacja nakładających się refleksów - ta procedura jest szczególnie przydatna gdy na profil dyfrakcyjny pochodzący od supersieci nakłada się profil refleksu od monokrystalicznego podłoża zaburzając intensywności wszystkich pików dyfrakcyjnych. Aby otrzymać nie zaburzone natężenie, należy odseparować refleks pochodzący od podłoża, a potem usunąć go. Profil refleksu podłożowego

jest przybliżany za pomocą funkcji pseudo-Voighta z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów w celu minimalizacji błędu, a następnie może być usunięty.

Usunięcie z profilu dyfrakcyjnego składowej spektralnej $K\alpha_2$ - w literaturze spotyka się wiele metod separacji składowej spektralnej $K\alpha_2$ [44-46] z których najczęściej stosuje się metodę Rachingera [47]. Specyfika rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla kryształów modułowanych, otrzymanego bez monochromatyzowania wiązki pierwotnej, nie pozwala bezpośrednio skorzystać z wyników prezentowanych w literaturze. Profil składa się z dużej liczby nakładających się pików, przy czym każdy ma obie składowe spektralne. Proponowana procedura opiera się na zastosowaniu zbieżnego szeregu funkcyjnego. Dowolny profil dyfrakcyjny $J(\theta)$ można przedstawić w postaci:

$$J(\theta) = f(\theta) + af(\theta-\Delta(\theta)),$$

gdzie $f(\theta)$ jest profilem dyfrakcyjnym pochodzącym od składowej spektralnej $K\alpha_1$ (funkcja poszukiwana), natomiast $f(\theta-\Delta(\theta))$ profilem od składowej $K\alpha_2$ (część profilu dyfrakcyjnego do usunięcia), „a” natomiast jest stosunkiem intensywności składowej spektralnej $K\alpha_2$ do intensywności składowej spektralnej $K\alpha_1$, a $\Delta(\theta)$ jest odległością środków ciężkości profili $f(\theta)$ i $f(\theta-\Delta(\theta))$, przy czym:

$$\Delta(\theta) = 0.5 \arcsin \left\{ \sin \left[\sqrt{(\lambda_2/\lambda_1)^2 - \sin^2 \theta} - \sqrt{(\lambda_1/\lambda_2)^2 - \sin^2 \theta} \right] \right\}, \quad (4.1)$$

λ_1 jest długością fali dla składowej spektralnej $K\alpha_1$, a λ_2 dla składowej spektralnej $K\alpha_2$. Profil dyfrakcyjny $f(\theta)$ można tożsamościowo zapisać następująco:

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^{j=N} (-1)^j a^j J(\theta - j\Delta) + \Re(0^N). \quad (4.2)$$

Nierówność:

$$\Re(0^N) \leq \frac{\max J(\theta)}{a^N}$$

jest wygodnym kryterium pozwalającym oszacować liczbę wyrazów branych pod uwagę w rozwinięciu $J(\theta)$. Powyższe rozważania wskazują na możliwość wydzielenia, z dowolnie skomplikowanego układu pików dyfrakcyjnych, profilu dla składowej spektralnej $K\alpha_1$, przy czym dokładność przybliżenia może być regulowana liczbą wyrazów w powyższym wyrażeniu. Powyżej opisana procedura była stosowana w pracach [21,22,24,42,43]

Wyglądanie profilu metodą Bezierra - polega na dopasowaniu krzywej eksperymentalnej za pomocą krzywej wielomianowej, wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów. Dopasowanie jest przeprowadzane odcinkami, tak aby na danym fragmencie zmienność nie była zbyt duża. Łączenie profilu w całość odbywa się automatycznie.

Wyznaczanie parametrów pików dyfrakcyjnych - pozwala obliczyć istotne parametry wybranego piku, takie jak: współrzędne środka ciężkości, położenie maksimum, wartość maksymalnej intensywności, szerokość połówkowa, miara asymetrii i pole powierzchni pod pikiem dyfrakcyjnym.

Postępowanie przy opracowywaniu wyników eksperymentalnych zależy od tego, czy otrzymano je z zastosowaniem monochromatora na wiązce pierwotnej. Gdy nie stosuje się monochromatora, jest ono następujące: usunięcie pików pochodzących od składowej spektralnej $K\alpha_2$, eliminacja refleksu pochodzącego od podłoża, wygładzenie przy użyciu metody Beziera. Dla wyników otrzymanych przy zastosowaniu monochromatora nie ma potrzeby stosowania pierwszej procedury.

4.2. Procedury symulujące rentgenowski profil dyfrakcyjny dla nieidealnych kryształów z modulacją składu chemicznego

Modelowanie rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego dla nieidealnego kryształu modulowanego ze strukturą obszarów koherentnego rozpraszania prowadzono przy pomocy oryginalnego programu WSL (*Windows Superlattices*).

W pierwszej fazie, w postaci plików numerycznych, dostarczane są dane dotyczące geometrii podłoża, wektora modulacji składu chemicznego, atomowych czynników rozpraszania atomów In, Ga, As, P, stałych sieciowych związków InP, InAs, GaAs, GaP oraz współczynników Poissona dla tych związków.

Użyte stałe materiałowe zawiera tabela 4.1.

Tabela 4.1 Stałe dostarczane w postaci plików numerycznych dla modelowania teoretycznego profilu dyfrakcyjnego.

ZWIĄZKI [48]	STAŁE SIECI [Å]	WSPÓŁCZYNNIKI POISSONA	CZĘŚC RZECZYWISTA ATOMOWEGO CZYNNIKA ROZPRASZANIA	CZĘŚC UROJONA ATOMOWEGO CZYNNIKA ROZPRASZANIA	PIERWIAS TKI [49]
InAs	6,05484	0,352	31,67 - 2,8	9,7	In
InP	5,86875	0,360	20,09 - 1,2	1,1	As
GaAs	5,65325	0,311	18,69 + 0,2	1,8	Ga
GaP	5,45117	0,307	8,065 + 0,3	0,9	P*

* Wartość części rzeczywistej atomowego czynnika rozpraszania według [50]. Atomowe czynniki rozpraszania dla $\sin\theta/\lambda = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$.

Krótkiego komentarza wymagają prezentowane wartości atomowych czynników rozpraszania indu, galu, arsenu i fosforu zamieszczone po prawej stronie w kolumnach tabeli 4.1. Są to średnie atomowe czynniki rozpraszania obliczone na podstawie statystycznego modelu Thomasa - Fermiego - Diraca. W tym modelu pomimo, że bierze się pod uwagę przestrzenny rozkład elektronów w atomie, to przyjmuje się uproszczone założenie, że energia wiązań atomowych jest na tyle mała, w porównaniu z energią fotonów promieniowania rentgenowskiego, że moc odbijająca pojedynczego elektronu w atomie jest taka sama jak moc odbijająca swobodnego elektronu. Gdy rezygnuje się z tego uproszczenia należy przyjąć, że atomowy czynnik rozpraszania jest liczbą zespoloną, którą można zapisać w postaci:

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

gdzie $\Delta f'$ i $\Delta f''$ są rzeczywistą i urojoną częścią poprawki dyspersyjnej.

Wartości liczbowe poprawek dyspersyjnych są mniej czułe na zmiany długości fali promieniowania rentgenowskiego i słabiej zależą od kąta θ niż f_0 ponieważ elektrony odpowiedzialne za te efekty są usytuowane w niewielkiej objętości wokół jąder atomowych.

Zastosowane procedury wykorzystują założenie, że obszary koherentnego rozpraszania uginają niezależnie promieniowanie rentgenowskie i co za tym idzie, zerwane są zależności fazowe pomiędzy promieniowaniem odbitym od poszczególnych obszarów.

Przyjęcie tego założenia umożliwia wykonywanie sumowania przyczynków pochodzących od poszczególnych obszarów na poziomie intensywności.

Ponieważ przyjęto założenie, że w poszczególnych obszarach koherentnego rozpraszania rozkład długości fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych i jej amplitudy jest rozkładem statystycznym, to w celu zminimalizowania liczby obliczeń wprowadzono do programu możliwość mnożenia danej intensywności przez zadany mnożnik, przy czym, jeśli występuje on przed intensywnością pochodzącą od obszaru, w którym średnie koncentracje indu i fosforu wynoszą c_i i c_p , to można go wówczas interpretować jako $P(c_i, c_p)$.

Program został napisany w celu symulowania rentgenowskich profili dyfrakcyjnych dla materiałów półprzewodnikowych typu $A_{III}B_V$, dlatego stworzono możliwość wprowadzania wektorów koncentracji dwóch par domieszek.

Wczytanie danych dotyczących struktury pojedynczego obszaru koherentnego rozpraszania powoduje uruchomienie procedury obliczeniowej wyznaczającą falę modulacji gęstości elektronowej i inicjuje symulowanie profilu dyfrakcyjnego. Wynikiem jest plik zawierający numeryczne wartości amplitudy rozpraszania w funkcji kąta 2θ . Wybranie opcji „Intensity” skutkuje obliczeniem intensywności w funkcji kąta 2θ i wynik jest przechowywany w pamięci operacyjnej komputera. Procedurę można powtórzyć dla danych dotyczących kolejnego obszaru koherentnego rozpraszania. Po obliczeniu intensywność zostaje dodawana do pliku przechowywanego, przy czym możliwe jest dodawanie z zadaną krotnością - należy jedynie podać mnożnik dotyczący policzonej intensywności. Po wykonaniu obliczeń dotyczących wszystkich branych pod uwagę obszarów koherentnego rozpraszania wynik może być unormowany i prezentowany na ekranie.

5. WARUNKI POMIAROWE

5.1. Aparatura i geometria ogniska

Eksperyment został przeprowadzony za pomocą wykonanego w ITME wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego z generatorem wysokiego napięcia typu PW1830/25, kablem i lampą typu PW2233/20 z miedziową katodą, produkcji firmy Philips.

Wykorzystano ognisko liniowe o rozmiarach 0,1 mm na 12 mm. Geometria ogniska zapewniała między innymi jednocześnie oświetlenie odpowiednio dużej powierzchni próbki i dobre przybliżenie płasko falowe.

5.2. Monochromatyzacja wiązki pierwotnej

Na wiązce pierwotnej zastosowano płaski monochromator germanowy - Ge(400). Zastosowanie monochromatora miało na celu: usunięcie z wiązki pierwotnej składowej spektralnej $\text{CuK}\alpha_2$ oraz maksymalne ograniczenie poszerzenia krzywej odbicia [33].

Zastosowanie monochromatora krystalicznego na wiązce pierwotnej powoduje powstanie dwóch przyczyn poszerzenia krzywej odbicia od kryształu badanego. Pierwszą z nich jest poszerzenie spowodowane skończonym rozkładem kątowym natężenia promieniowania $I(\theta)$, drugą dyspersja wywołana szerokością spektralną $\Delta\lambda$.

Mierzona krzywa odbicia jest splotem rozkładu kąowego promieniowania odbitego od monochromatora $I_1(\alpha)$ i funkcji rozkładu kąowego promieniowania odbitego przez badany kryształ $I_2(\alpha)$:

$$I(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(x)I_2(\theta-x)dx.$$

Gdy obie funkcje rozkładu $I_1(\alpha)$ i $I_2(\alpha)$ można przybliżyć krzywymi Gaussa o szerokościach połówkowych , których wartości wynoszą odpowiednio ω_1 i ω_2 , to krzywa mierzona $I(\theta)$ ma szerokość połówkową ω równą:

$$\omega = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}.$$

Dyspersja $\Delta\gamma$ wywołana skończoną szerokością spektralną $\Delta\lambda$ wyraża się następująco:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} |\operatorname{tg}\theta_1 - \operatorname{tg}\theta_2|,$$

gdzie θ_1 jest kątem braggowskim zastosowanego odbicia od monochromatora, a θ_2 kątem braggowskim odbicia od badanego kryształu. Z powyższego wynika, że w celu zminimalizowania dyspersji $\Delta\gamma$ wywołanej skończoną szerokością spektralną długości fali promieniowania rentgenowskiego należy tak dobierać kryształ monochromatyzujący aby wyrażenie $(\operatorname{tg}\theta_1 - \operatorname{tg}\theta_2)$ osiągało możliwie najmniejszą wartość bezwzględną. Wystarczy zatem tak dobrać układ płaszczyzn odbijających monochromatora aby ich odległości międzyplaszczynowe były możliwie najbardziej zbliżone do

odległości międzypłaszczyznowych kryształu badanego w danym odbiciu.

5.3. Układy szczelin

W celu ograniczenia rozbieżności wiązki w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny dyfrakcji zastosowano dwie szczeliny Sollera - jedną umieszczoną bezpośrednio pomiędzy ogniskiem i monochromatorem, drugą przed licznikiem.

Regulowaną szczelinę ograniczającą rozbieżność wiązki w płaszczyźnie dyfrakcji, umieszczono w odległości 130 mm za monochromatorem. Szerokość szczeliny 0,05 mm pozwala na wyeliminowanie składowej spektralnej $\text{CuK}\alpha_2$ z wiązki pierwotnej. Odległość ognisko monochromator wynosi 130mm.

W celu bezpośredniego ograniczenia apertury kątowej wiązki ugiętej, mającej bezpośredni wpływ na zdolność rozdzielczą, przed licznikiem umieszczono wąską szczelinę o szerokości 0.05 mm.

5.4. Goniometr i goniostat

Goniometr został zaprojektowany i wykonany na bazie goniometru GUR-8 . Jest wyposażony w dwa niezależne napędy dla obwodów ω i 2θ sterowane numerycznie przy wykorzystaniu silników krokowych. Najmniejszy krok skanowania dla obwodu ω wynosi 0.7 sekundy kątowej i

jest dwa razy mniejszy od najmniejszego kroku skanowania dla obrotu 2θ . Zbieranie i przetwarzanie danych przeprowadza się za pomocą komputera. Badanie sieci odwrotnej może być realizowane wszystkimi możliwymi sposobami skanowania.

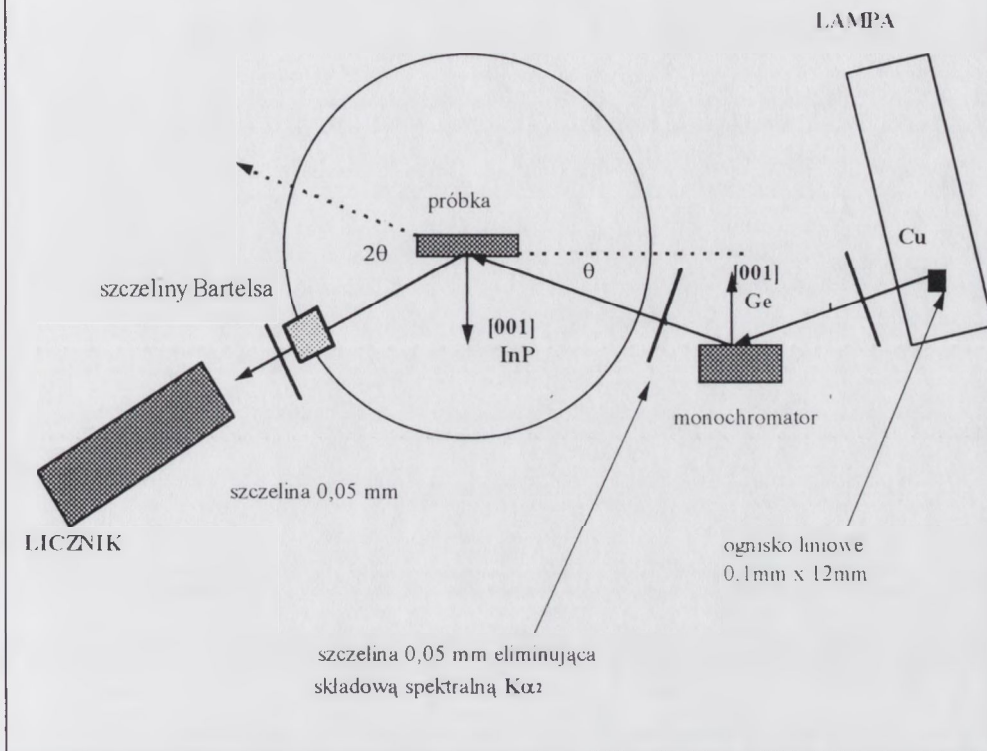
Goniostat został zaprojektowany i wykonany w ITME. Umożliwia on obrót azymutalny próbki o 360° oraz jej pochylanie w zakresie kątów -90° , $+90^{\circ}$. Zapewnia również możliwość przesuwania kryształu w kierunku prostopadłym do osi goniometru w celu dokładnego ustawienia jej powierzchni w osi. Próbki mocowane są beznapięzeniowo za pomocą trzech niewielkich magnesów.

5.5. Pomiary

Pomiary dyfraktometryczne wykonano w refleksie 400 w taki sposób, żeby wektor dyfrakcji był równoległy do wektora falowego fali modulacji odległości międzyplastry-znowych.

Sposób orientowania kryształów został szczegółowo opisany w [24] i polegał na wykorzystaniu możliwości obrotów i przesunięć próbki zapewnionych przez konstrukcję goniostatu dokonywanych w ten sposób, żeby wprowadzić płaszczyznę $X^* = 0$ sieci odwrotnej kryształu w płaszczyznę dyfrakcji (płaszczyznę prostopadłą do osi obrotu θ i zawierającą ognisko i licznik). Kolejnym warunkiem było uzyskanie równoległości wektora dyfrakcji H_{004} do osi Z^* sieci odwrotnej kryształu.

Schemat ilustrujący zastosowaną geometrię dyfrakcji



Ze względu na możliwość wystąpienia dezorientacji podłoża powodującej, że wykonanie skanowania ($\theta/2\theta$) wzdłuż linii pokrywającej się z wyznaczoną przez położenia środków ciężkości refleksów satelitarnych jest niemożliwe [24], we wszystkich przypadkach dokonywano kontroli położenia środków ciężkości refleksów satelitarnych o indeksach +1 i -1 przez wykonanie skanowania ω dla kąta θ równego kątowi dla którego obserwuje się maksymalne natężenie danego piksu.

Stwierdzony brak przesunięć współrzędnych środków ciężkości w kierunku prostopadłym do H_{004} , czyli

stwierdzenie równoległości wektorów: falowego fali modulacji składu chemicznego badanego kryształu modulowanego i kierunku 001 kryształu podłożowego pozwolił, wykonywać pojedyncze skanowania $\theta/2\theta$, co wielokrotnie zmniejsza całkowity czas rejestracji danych, pozwalając jednak uzyskać pełną informację o strukturze supersieci.

Dla dokładnej rejestracji profilu dyfrakcyjnego, między innymi również bardzo małych natężeń promieniowania, zastosowano mały krok skanowania 0,0032 stopnia 2θ i dziesięciosekundowy czas zliczania impulsów w punkcie pomiarowym.

6. OTRZYMYWANIE KRYSTAŁÓW MODULOWANYCH

Badane kryształy otrzymane zostały w ITME metodą MOCVD.

Wysoki poziom technologiczny urządzeń i komercyjny dostęp do bardzo czystych materiałów źródłowych sprawiły, że metoda MOCVD stała się obecnie powszechnie stosowana przy wytwarzaniu skomplikowanych heterostruktur niskowymiarowych[51-53].

Wymagania stawiane obecnie technologii epitaksji dotyczą wytwarzania skomplikowanych heterostruktur wielowarstwowych o parametrach zbliżonych do teoretycznych. Jednym z trudniejszych problemów jest uzyskanie pożądanego, jednorodnego składu chemicznego w danej objętości heterostruktury, zarówno w kierunku wzrostu, jak i w kierunku do niego prostopadłym.

Wzrost omawianych struktur supersieci InGaAs/InP odbywa się w urządzeniu firmy Aixtron typu AIX 200 R&D. 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. W celu ujednorodnienia składu chemicznego (likwidacji lateralnych gradientów koncentracji domieszki) w czasie przebiegu procesu płytka jest obracana w płaszczyźnie poziomej.

Źródłami pierwiastków są: grupy III (In, Ga) trójmetyloind i trójmetylogal, natomiast grupy V (As,P) arsenowodór i fosforowodór. Wzrost warstw o bardzo dobrych parametrach jest m.in. wynikiem odpowiedniej konstrukcji reaktora umożliwiającej laminarny przepływ gazów z dużą prędkością liniową.

Proces przebiega w warunkach obniżonego ciśnienia niezbędnego do uzyskania ostrych powierzchni granicznych (interfejsów). Gazem nośnym jest wodór oczyszczony w oczyszczalniku palladowym.

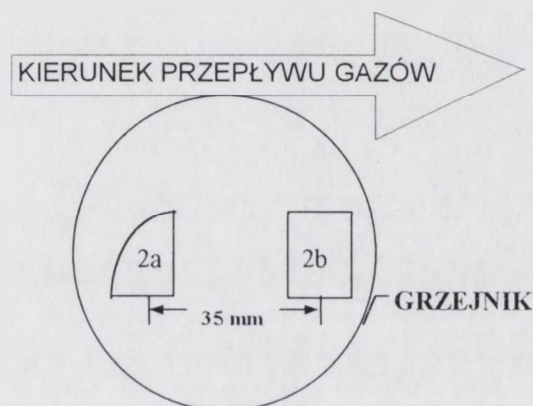
Realizacja struktury supersieci składającej się w tym przypadku z 10 dwuwarstw (InP/InGaAs) grubości interfejsów rzędu pojedynczych monowarstw. W tym celu niezbędne jest stworzenie warunków dla mechanizmu dwuwymiarowego zarodkowania, który umożliwi kolejne osadzanie poszczególnych warstw atomowych.

Parametry procesu (ciśnienia cząstkowe, temperatura płytki, ciśnienie w reaktorze, prędkość przepływu gazu nośnego) należy tak dobrać 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) wymaga eliminacji efektu bezwładności układu oraz zjawiska dyfuzji. Warunkiem koniecznym do realizacji tego celu jest uzyskanie jednorodności składu w objętości poszczególnych warstw epitaksjalnych. Prawidłowy proces wymaga zatem optymalizacji czasu przerywania wzrostu.

6.1. Charakterystyka badanych kryształów

W celu zbadania wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na profil dyfrakcyjny wykonano równoległe procesy technologiczne (wszystkie parametry wzrostu identyczne) w taki sposób, że w procesie nazwanym 1 próbka była obracana na stoliku podczas wzrostu struktury, natomiast w procesie 2a i 2b próbka pozostawała nieruchoma.



Schemat rozmieszczenia kryształów 2a i 2b

Szybkość obrotów próbki w procesie 1 została powiększona około 3,5 razy, w stosunku do normalnie stosowanej technologicznie szybkości obrotów, w celu ujednorodnienia składu chemicznego, dodatkowe powiększenie szybkości obrotów powinno spowodować również polepszenie jakości interfejsów.

Proces 2 polegał na umieszczeniu dwóch, różniących się jedynie kształtem, kryształów podłożowych a i b na nieruchomym stoliku w taki sposób aby znajdowały się na linii równoległej do kierunku przepływu gazów w maksymalnej od

siebie odległości (kryształ 2a znajdował się od strony wlotu gazów i miał kształt ćwiartki koła, kryształ 2b był w odległości 35 mm od kryształu 2a i miał kształt kwadratu).

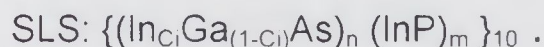
Ten eksperyment przeprowadzony został w celu zweryfikowania hipotezy dotyczącej istnienia lateralnych gradientów koncentracji indu, arsenu, galu i fosforu.

Proces 3 wykonano dla ewentualnego zweryfikowania hipotezy o istnieniu niezerowych gradientów nawet dla kryształów modulowanych, otrzymywanych przy stosowaniu obrotów. Zastosowano standardową szybkość obrotów stolika, jednak zaprojektowano około trzykrotnie dłuższą falę modulacji składu chemicznego.

Monokryształy podłożowe InP o orientacji (001), wykorzystane w procesach 1 i 2, są identyczne i zostały wyprodukowane przez francuską firmę Crismatec, natomiast podłoże użyte do procesu 3 wyprodukowała brytyjska firma MCP.

Projektowana struktura supersieci, zarówno dla procesu 1, 2, jak i 3, to naprzemienne warstwy InGaAs/InP powtarzane dziesięć razy.

W notacji używanej w rozdziale pierwszym wytworzoną strukturę można zapisać w następujący sposób:



Technologiczna charakterystyka badanych kryształów modulowanych zamieszczona jest w tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Charakterystyka badanych kryształów

Numer procesu	Obroty	Położenie	Projektowana liczba warstw podwójnych	Projektowana długość fali modulacji	Podłoże	Dezorientacja
1	x3,5	centralne	10	300Å	InP(001) Crismatec	0
2a	0	skrajne od strony wlotu gazów	10	300Å	InP(001) Crismatec	0
2b	0	skrajne od strony wylotu gazów	10	300	InP(001) Crismatec	0
3	x1=standard	centralne	10	900Å	InP(001) MCP	0

7. ZBADANIE WPŁYWU OBSZARÓW KOHERENTNEGO ROZPRASZANIA NA PROFIL DYFRAKCYJNY

7.1. Modele zmian składu chemicznego w kryształach modulowanych z obszarami koherentnego rozpraszania

Dwie główne przyczyny powodują powstawanie lateralnych gradientów składu chemicznego w kryształach modulowanych:

1. Zmiana amplitud fal koncentracji indu i/lub fosforu.
2. Zmiana długości obu fal koncentracji.

W pierwszym wypadku zmiany całkowitej ilości domieszek mogą przebiegać w sposób prawie ciągły, w drugim w sposób dyskretny, ponieważ długość fali modulacji zmienia się tylko przez odjęcie lub dodanie pełnej płaszczyzny krystalograficznej.

7.1.1. Gradienty składu chemicznego nie powodujące zmian długości fali modulacji

W pracy przyjęto założenie, że dla małej objętości kryształu modulowanego obowiązuje ograniczony rozkład normalny amplitud fal koncentracji indu i fosforu; wówczas liczba tych obszarów w których, koncentracje domieszek przyjmują wartości: dla indu - c_i , dla fosforu - c_p , wyrażona jest w następujący sposób:

$$\Phi(c_i, c_p) = \Gamma(c_i, c_p) N_0 \exp \left[-\frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{x}_0)^T B (\vec{x} - \vec{x}_0) \right], \quad (7.1)$$

gdzie $\bar{x} = (c_i, c_p)$, $\bar{x}_0 = (c_{i0}, c_{p0})$ jest wektorem wartości oczekiwanych, B^{-1} macierzą kowariancji [54,55], $\Gamma(c_i, c_p)$ pewną funkcją ograniczającą, N_0 stałą normalizacyjną.

Funkcję ograniczającą wprowadza się głównie ze względu na konieczność wyeliminowania obszarów, w których występują nie fizyczne koncentracje domieszek. Jest ona postaci:

$$\Gamma(c_i, c_p) = \begin{cases} 1 & \text{dla } c_{i\min} \leq c_i \leq c_{i\max} \text{ i } c_{p\min} \leq c_p \leq c_{p\max} \\ 0 & \text{dla } c_i < c_{i\min} \text{ lub } c_i > c_{i\max} \text{ lub } c_p < c_{p\min} \text{ lub } c_p > c_{p\max} \end{cases} \quad (7.2)$$

przy czym $c_{i\min}$, $c_{i\max}$, $c_{p\min}$, $c_{p\max}$ stanowią wyżej wspomniane liczby ograniczające koncentracje odpowiednio indu oraz fosforu i ustalające właściwe im obszary zmienności.

Ponieważ rozważane gradienty domieszek występują w dwóch oddzielnych podsieciach α i β , to uzasadnione jest założenie, że c_i oraz c_p mogą być traktowane jak zmienne niezależne; wtedy macierz B redukuje się do postaci:

$$B = \begin{bmatrix} 1/\sigma_1^2 & 0 \\ 0 & 1/\sigma_2^2 \end{bmatrix}, \quad (7.3)$$

gdzie σ_1 jest odchyleniem standardowym amplitudy koncentracji indu, a σ_2 odchyleniem standardowym amplitudy koncentracji fosforu.

W rozpatrywanym wypadku rozkład domieszek przybiera postać jawną:

$$\Phi(c_i - c_{i0}, c_p - c_{p0}) = \Gamma(c_i, c_p) N_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(c_i - c_{i0})^2}{\sigma_1^2} + \frac{(c_p - c_{p0})^2}{\sigma_2^2} \right) \right]. \quad (7.4)$$

W dalszej części pracy zakłada się, że dla objętości całego kryształu modulowanego rozkład obszarów koherentnego rozpraszania można wyrazić jako sumę ważoną:

$$\Psi(c_i, c_p) = \sum_{n=1}^{n=N} \sum_{m=1}^{m=M} A_n B_m \Phi(c_i - c_{i0,n}, c_p - c_{p0,m}), \quad (7.5)$$

gdzie N i M są liczbami naturalnymi, A_n liczbą rzeczywistą proporcjonalną do częstości występowania obszarów ze średnią koncentracją indu $c_{i0,n}$, a B_m liczbą proporcjonalną do częstości pojawiania się obszarów ze średnią koncentracją fosforu $c_{p0,m}$. Dla trójskładnikowej supersieci InGaAs/InP wzór (7.5) redukuje się do:

$$\Psi(c_i) = \sum_{n=1}^{n=N} A_n \Phi(c_i - c_{i0,n}) = \sum_{n=1}^{n=N} A_n \Gamma(c_i) N_0 \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(c_i - c_{i0,n})^2}{\sigma_{1,n}^2}\right)\right], \quad (7.6)$$

Przyjęta postać rozkładu jest dostatecznie ogólna i jednocześnie wygodna do obliczeń numerycznych.

Dla koniecznej, ze względów strukturalnych, charakteryzacji rozkładu koncentracji indu można posłużyć się jej średnią wartością oraz wariancją.

Średnia wartość koncentracji indu w kryształach modulowanych dla przyjętego rozkładu Ψ opisana jest za pomocą wyrażenia:

$$E(c_i) = \frac{\sum_{j=1}^{j=L} A_j c_{i0,j}}{\sum_{j=1}^{j=L} A_j}, \quad (7.7)$$

natomiast wariancja koncentracji indu zawierająca informacje o średnim odchyleniu od wartości średniej zdefiniowana została w następujący sposób:

$$\sigma^2(c_i) = E(c_i - E(c_i))^2 = E(c_i^2) - E^2(c_i). \quad (7.8)$$

W rozdziale 3.2 wprowadzono pojęcie prawdopodobieństwa $P(j,k)$ wystąpienia w kryształach obszaru koherentnego rozpraszania z koncentracją indu c_i^j oraz fosforu c_p^k .

Dla rozpatrywanej trójskładnikowej supersieci $c_p^k=0$ w objętości InGaAs oraz $c_p^k = 1$ w objętości InP w związku z tym: $P(j,k)=P(j,\text{const.})=P(j)$.

Niech $\sigma = \min(\sigma_{1,n})$ będzie najmniejszym odchyleniem standardowym wziętym pod uwagę w wyrażeniu (7.6) a $K > 3$ liczbą całkowitą, wtedy:

$$P(j) = \Psi(c_{i0} + j\delta), \quad (7.9)$$

gdzie $\delta = \sigma/K$ oraz $-M < j < M$.

Powyższa definicja $P(j)$ zapewnia, przy dużym K , dostatecznie gęste próbkowanie rozkładu prawdopodobieństwa $\Psi(c_i)$, niezbędne do dokładnego dopasowania profilu teoretycznego do doświadczalnego.

Wyrażenie 3.3 dla całkowitego natężenia promieniowania rentgenowskiego pochodzącego od kryształu po przyjęciu proponowanego modelu rozkładu obszarów koherentnego rozpraszania i metody jego próbkowania przyjmują formę ostateczną:

$$\begin{aligned} I_F(\omega, \theta) &= \sum_{j=-M}^{j=M} P(j) J(\omega, \theta, c_i, c_{p0}) = \\ &= \sum_{j=-M}^{j=M} \Psi(c_{i0} + j\delta) J(\omega, \theta, c_i, c_{p0}) = \\ &= \sum_{j=-M}^{j=M} \sum_{n=1}^{n=N} A_n \Gamma(c_i) N_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(c_{i0,n} + j\delta)^2}{\sigma_{1,n}^2} \right) \right] J(\omega, \theta, c_i, c_{p0}) \end{aligned} \quad (8.10)$$

$J(\omega, \theta, c_i, c_{po})$ może tu oznaczać natężenie promieniowania rentgenowskiego zarówno dla kryształu na płaskim, jak i ustopnionym podłożu.

Powyższy wzór jest podstawą procedury numerycznej wykorzystywanej do otrzymywania teoretycznych profili dyfrakcyjnych dla kryształu modulowanego InGaAs/InP, w którym gradienty koncentracji domieszek są spowodowane tylko zmianą amplitudy fali koncentracji indu.

Ind w kryształach modulowanych InGaAs/InP znajduje się zarówno w objętości warstwy pojedynczej InGaAs, jak i warstwy InP, natomiast gal jedynie w InGaAs. W kryształach amplitudy fal koncentracji indu - c_i i galu - c_g związane są w następujący sposób:

$$c_x = \begin{cases} 1 - c_i & \text{dla warstwy InGaAs} \\ 0 & \text{dla warstwy InP} \end{cases}, \quad (7.11)$$

$$c_i = \begin{cases} 1 - c_x & \text{dla warstwy InGaAs} \\ 1 & \text{dla warstwy InP} \end{cases}. \quad (7.12)$$

Jednocześnie w objętości InP koncentracja indu może zmieniać się tylko na skutek zmiany długości fali modulacji składu chemicznego, efekt jest więc obecnie pomijany. W danym obszarze koherentnego rozpraszania całkowite liczby atomów indu i galu, dla ustalonego kształtu i długości fali modulacji, związane są ze sobą, zależnością liniową. Wynika stąd, że do analizy bieżącego problemu wygodniej jest posługiwać się amplitudą fali koncentracji galu.

Założono normalny rozkład amplitudy galu z obszarem zmienności $C_{gmax} - C_{gmin} = 0.013$, co stanowi 2,8% jego

wartości średniej wynoszącej $c_{g0} = 0,463$. Cały obszar zmienności podzielono w ten sposób, żeby $c_g = c_{g0} + 0,00005j$, $-14 < j < 14$, ($\delta = 0,00005$). Dla każdego j policzono rentgenowski profil dyfrakcyjny, zakładając:

1. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej InGaAs równą 220.
2. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie przejściowej InGaAs/InP równą 2, materiał warstwy przejściowej - jedna płaszczyzna InAs i jedna płaszczyzna $\text{InAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$.
3. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie InP równą 100.
4. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie przejściowej InP/InGaAs równą 2, materiał warstwy przejściowej - jedna płaszczyzna $\text{In}_{0,537}\text{Ga}_{0,463}\text{P}$ i jedna płaszczyzna $\text{In}_{0,537}\text{Ga}_{0,463}\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$.
5. Całkowitą grubość kryształu modulowanego równą dziesięciu długościom fali modulacji składu chemicznego.
6. Całkowitą koherencję międzywarstwową $\eta = 1$

Jako zmienny parametr charakteryzujący rozkład normalny amplitudy fali koncentracji galu przyjęto jego odchylenie standardowe i zmieniano je w granicach od $1 \cdot 10^{-5}$ do $300 \cdot 10^{-5}$. Dla wartości odchyień standardowych z tego przedziału obliczano stosując procedurę numeryczną (wzór 7.10) rentgenowski profil dyfrakcyjny $I(0, \theta)$. ($\omega = 0$, klasyczne skanowanie $\theta/2\theta$). Następnie mierzono szerokości połówkowe składowych profilu, a więc refleksów satelitarnych i refleksu głównego.

Stwierdzono, że:

1. Stosunki intensywności składowych profilu ulegają zmianom w bardzo niewielkim stopniu

2. Szerokości połówkowe refleksów satelitarnych i refleksu głównego są równe.

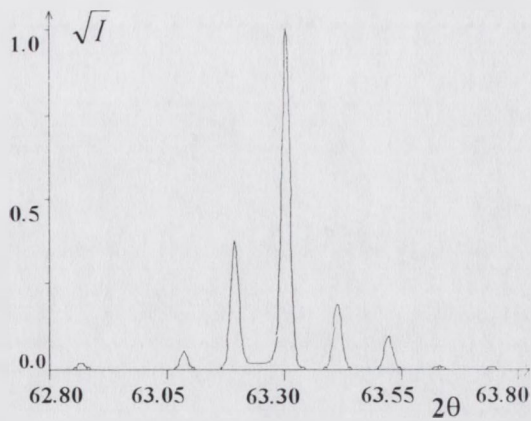
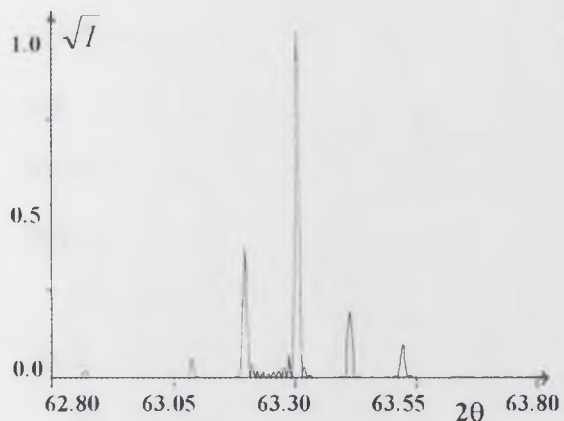
3. Szerokości połówkowe składowych profilu rosną wraz ze wzrostem wartości odchylenia standardowego rozkładu

Otrzymane wyniki prezentowane są w tabeli 7.1

Tabela 7.1 Zależność szerokości połówkowych pików dyfrakcyjnych od wielkości odchylenia standardowego rozkładu normalnego amplitudy fali koncentracji galu.

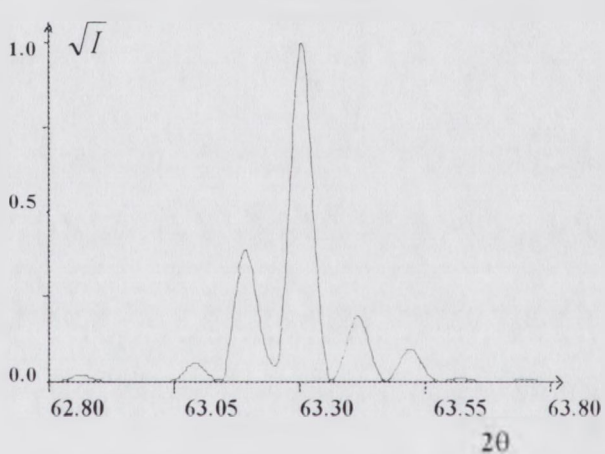
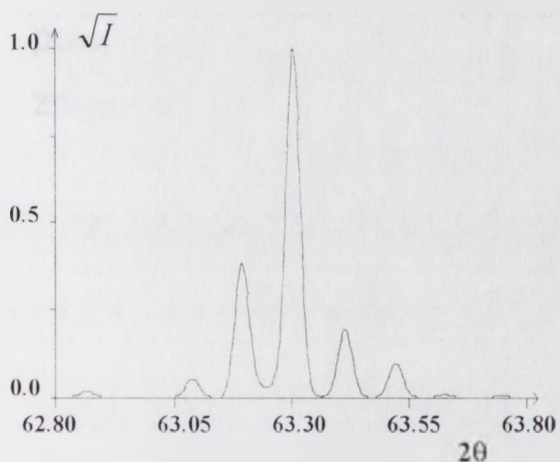
Odchylenie standardowe rozkładu $\times 10^5$	Współczynnik zmienności rozkładu $\times 10^4$	Szerokości połówkowe pików [arc. sec]	Względne szerokości połówkowe
1	0,51	18	1,0
10	5,1	19,8	1,1
50	25,4	21,6	1,2
70	35,6	25,2	1,4
90	45,8	32,4	1,8
110	55,9	36,0	2,0
130	66,1	39,6	2,2
150	76,3	46,8	2,6
170	86,4	54,0	3,0
190	96,6	57,6	3,2
210	106,8	61,2	3,4
230	116,9	68,4	3,8
240	122,0	72,0	4,0
250	127,1	75,6	4,2
270	137,3	79,2	4,4
280	142,3	82,8	4,6
290	147,4	86,4	4,8
300	152,5	90,0	5,0

Względna szerokość połówkowa, zdefiniowana jako stosunek rozważanej szerokości połówkowej do szerokości połówkowej otrzymanej dla profilu dyfrakcyjnego idealnego kryształu modulowanego (ze stałą amplitudą fali koncentracji w całej objętości), jest najbardziej odpowiednią miarą poszerzenia refleksu (ostatnia kolumna tabeli) ponieważ nie zależy od całkowitej grubości kryształu modulowanego.



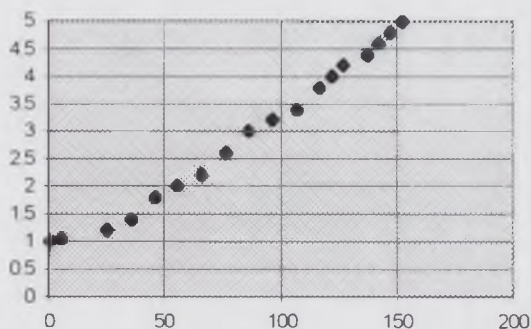
Rys. 7.1) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 0,51

Rys. 7.2) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 55,9



Rys. 7.3) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 106,8

Rys. 7.4) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 152,5



Rys. 7.5) Zależność względnej szerokości połówkowej składowych profilu dyfrakcyjnego od współczynnika zmienności ograniczonego rozkładu normalnego amplitudy fali koncentracji galu.

Podobnie wygodniej jest posługiwać się współczynnikiem zmienności, zdefiniowanym jako iloraz odchylenia standardowego do wartości średniej (druga kolumna tabeli), niż samym odchyleniem standardowym, szczególnie gdy badane zjawisko kształtuje się na niejednakowym poziomie przeciętnym.

W dalszej części pracy wykorzystywana będzie właśnie ta miara rozproszenia rozkładu.

Na rysunkach 7.1 - 7.4 prezentowane są profile dyfrakcyjne odpowiadające współczynnikom zmienności rozkładu o wartościach równych odpowiednio 0,51, 55,9, 106,8 oraz 152,5.

Wykres 7.5. przedstawia zależność względnej szerokości połówkowej składowych profilu dyfrakcyjnego od współczynnika zmienności rozkładu amplitudy fali koncentracji galu.

7.1.2. Gradienty składu chemicznego powodujące zmianę długości fali modulacji

Analogicznie do rozumowania prezentowanego w poprzednim podrozdziale, przyjęto założenie, że w niewielkiej objętości kryształu obowiązuje ograniczony rozkład normalny długości fali modulacji składu chemicznego. Liczba obszarów koherentnego rozpraszania, w których długość fali modulacji przyjmuje wartość z przedziału $\langle \Lambda, \Lambda + d\Lambda \rangle$, wyraża się zatem:

$$\Phi(\Lambda) = \Gamma(\Lambda) M_0 \exp \left[-\frac{(\Lambda - \Lambda_0)^2}{2\sigma_\Lambda^2} \right], \quad (7.11)$$

gdzie $\Gamma(\Lambda)$ jest funkcją ograniczającą, a M_0 stałą normalizacyjną.

Funkcję $\Gamma(\Lambda)$ wprowadza się z tych samych powodów, dla których wprowadzono funkcję $\Gamma(c_i, c_p)$, i ma ona postać:

$$\Gamma(\Lambda) = \begin{cases} 1 & \text{dla } \Lambda_{\min} \leq \Lambda \leq \Lambda_{\max} \\ 0 & \text{dla } \Lambda > \Lambda_{\max} \text{ lub } \Lambda < \Lambda_{\min} \end{cases} \quad (7.12)$$

$\Lambda_{\max} - \Lambda_{\min}$ ustala obszar zmienności rozkładu.

W celu koniecznego uogólnienia przyjmuje się, że dla całej objętości kryształu obowiązuje rozkład postaci:

$$\Psi(\Lambda) = \sum_{j=1}^{j=K} C_j \Phi(\Lambda - \Lambda_{0j}), \quad (7.13)$$

gdzie K jest liczbą naturalną, a C_j jest liczbą rzeczywistą proporcjonalną do częstości występowania obszarów koherentnego rozpraszania o średniej długości fali modulacji Λ_{0j} . Średnia długość fali modulacji i jej wariancja są definiowane analogicznie do 7.7 i 7.8.

Zmiana długości fali modulacji składu chemicznego w oczywisty sposób pociąga za sobą zmianę składu chemicznego w obszarze koherentnego rozpraszania w którym obowiązuje.

Gdy $\sigma = \min(\sigma_{\Lambda_j})$ jest najmniejszym odchyleniem standardowym występującym w wyrażeniu (7.13) i $\delta = \sigma/K$, gdzie K jest dostatecznie dużą liczbą naturalną, to wyrażenie:

$$P(j) = \Psi(\Lambda_0 + j\delta), \quad (7.14)$$

gdzie j jest liczbą całkowitą ($-N < j < N$) zapewnia dostatecznie gęste próbkowanie rozkładu prawdopodobieństwa $\Psi(\Lambda)$, niezbędne do dokładnego dopasowania teoretycznego i doświadczalnego profilu.

Po przyjęciu proponowanego modelu rozkładu obszarów koherentnego rozpraszania i metody próbkowania, wyrażenie 3.3 dla całkowitego natężenia promieniowania rentgenowskiego pochodzącego od kryształu, przyjmuje postać:

$$I(\omega, \theta) = \sum_{j=-N}^{j=N} P(j) J(\omega, \theta, \Lambda) = \sum_{j=-N}^{j=N} \Psi(\Lambda + j\delta) J(\omega, \theta, \Lambda) = \sum_{j=-N}^{j=N} \sum_{k=1}^{k=K} C_k \Gamma(\Lambda) M_0 \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(\Lambda_{0k} + j\delta)^2}{\sigma_{\Lambda, k}^2} \right)\right] J(\omega, \theta, \Lambda) \quad (7.15)$$

Założono, że współczynniki C_j w 7.13 podlegają rozkładowi normalnemu i przyjęto jego postać graniczną:

$$\Phi(\Lambda - \Lambda_0) = \delta(\Lambda - \Lambda_0)$$

W obszarze zmienności:

$$\Lambda_{0\max} - \Lambda_{0\min} = 992,233\text{Å} - 910,043\text{Å} = 82,19\text{Å}$$

stanowiącym 8,6% średniej długości fali modulacji, równej 951,138Å, jest 15 możliwych do realizacji długości Λ_{0j}

Przyjęto, że fale modulacji w stosunku do fali stanowiącej dominantę rozkładu skracają się, lub wydłużają równomiernie czyli o jedną płaszczyznę sieciową po stronie InGaAs i po stronie InP jednocześnie.

W ten sposób otrzymano 15 wektorów modulacji składu chemicznego różniących się długością. Dla każdego z nich obliczono rentgenowski profil dyfrakcyjny zakładając:

1. Właściwą danemu wektorowi koncentracji liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej InGaAs zawartą w przedziale od 213 do 227

2. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie przejściowej InGaAs/InP równą 2, materiał warstwy przejściowej - jedna płaszczyzna InAs i jedna płaszczyzna $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

3. Właściwą danemu wektorowi koncentracji liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej InP zawartą w przedziale od 93 do 107

4. Liczbę płaszczyzn sieciowych w warstwie przejściowej InP/InGaAs równą 2, materiał warstwy przejściowej - jedna płaszczyzna $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{P}$ i jedna płaszczyzna $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

5. Całkowitą grubość kryształu modulowanego równą dziesięciu długościom fali modulacji składu chemicznego.

6. Pełną koherencję międzywarstwową $\eta = 1$

W celu wyeliminowania pewnej liczby zmiennych parametrów utrudniającej ewentualne porównania założono identyczny jak w poprzednim podrozdziale kształt fali modulacji oraz materiały i liczby płaszczyzn warstw przejściowych.

Parametrem charakteryzującym rozkład normalny współczynników C_j proporcjonalnych do częstości występowania obszarów kognherentnego rozpraszania o średniej długości fali modulacji Λ_0 jest jego odchylenie standardowe σ_Λ . Zmieniano je w granicach od 1\AA do 50\AA . Dla kolejnych wartości odchyżeń standardowych z tego przedziału obliczano, stosując odpowiednią procedurę numeryczną (wzór 7.15) rentgenowski profil dyfrakcyjny. Mierzono szerokości połówkowe składowych profilu o indeksach od -4 do +4.

Stwierdzono, że:

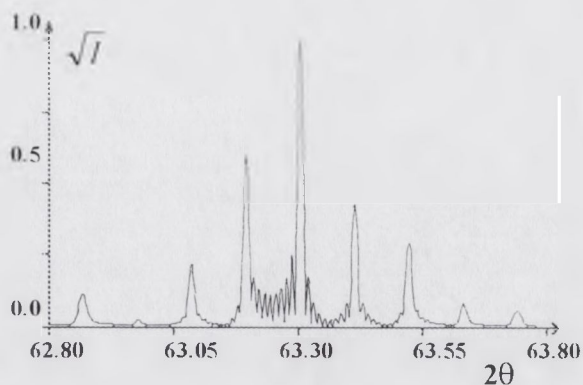
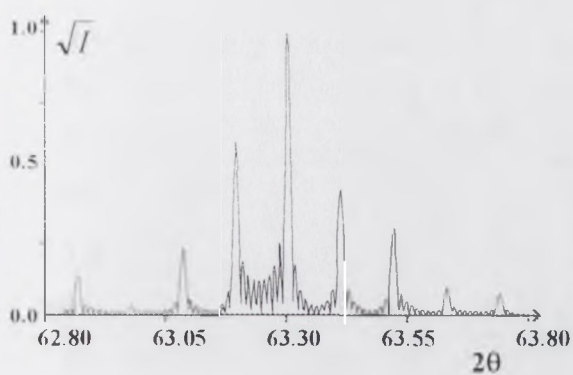
1. Stosunki intensywności składowych profilu nie zmieniają się
2. Nie zmienia się szerokość połówkowa refleksu głównego.
3. Szerokości połówkowe pozostałych składowych profilu rosną wraz ze wzrostem wartości odchylenia standardowego rozkładu normalnego tym szybciej im większa jest wartość bezwzględna indeksu.

Otrzymane wyniki zawiera tabela 7.2

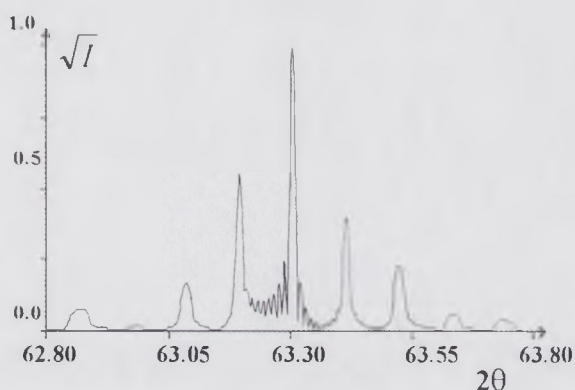
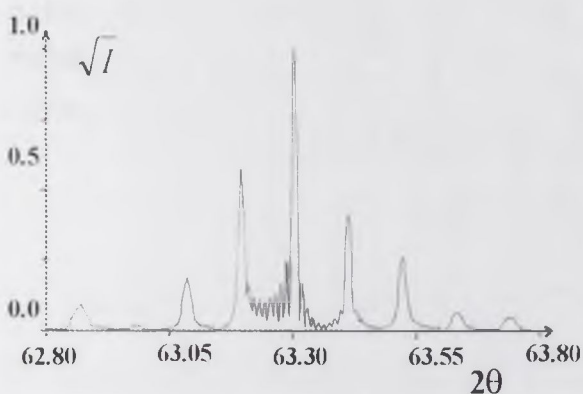
Tabela 7.2 Zależność względnych szerokości połówkowych składowych profilu dyfrakcyjnego o indeksach $\pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ od wartości odchylenia standardowego rozkładu długości fali modulacji składu chemicznego.

Odchylenie standard.	Współczynnik zmienności	Względne szerokości połówkowe pików o indeksach				
		0	± 1	± 2	± 3	± 4
	0,00105	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,00525	1,00	1,00	1,03	1,05	1,08
8	0,00841	1,00	1,00	1,10	1,15	1,20
10	0,01052	1,00	1,00	1,18	1,29	1,41
12	0,01267	1,00	1,00	1,24	1,51	1,60
14	0,01473	1,00	1,00	1,31	1,64	1,83
16	0,01685	1,00	1,01	1,40	1,80	2,03
20	0,02099	1,00	1,02	1,58	2,13	2,35
25	0,02631	1,00	1,10	1,70	2,28	2,84
30	0,03155	1,00	1,18	1,79	2,50	3,10
35	0,03680	1,00	1,19	1,87	2,65	3,34
40	0,04231	1,00	1,20	1,95	2,71	3,54
50	0,05269	1,00	1,20	2,00	2,80	3,62

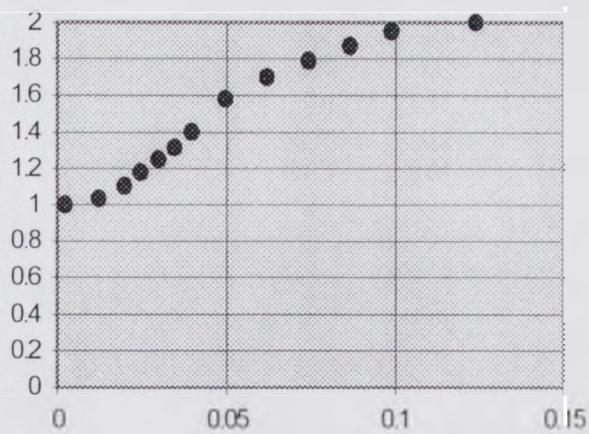
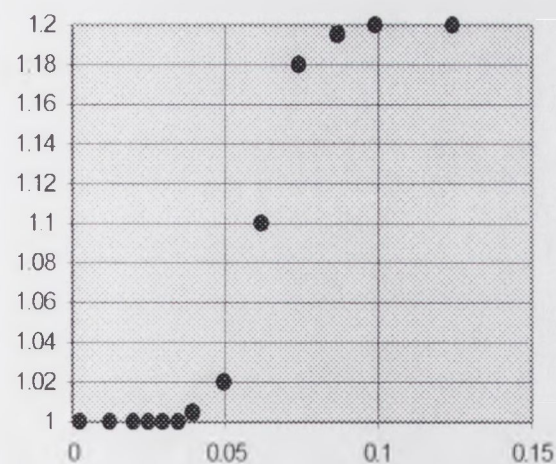
Na rysunkach 7.6 - 7.9 prezentowane są profile dyfrakcyjne odpowiadające współczynnikom zmienności rozkładu o wartościach równych 0,00105, 0,01052, 0,02099 oraz 0,04231. Wykresy 7.10a,b,c,d ilustrują zależność względnej szerokości połówkowej składowych profilu dyfrakcyjnego od współczynnika zmienności rozkładu długości fali modulacji.



Rys. 7.6) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 0,00105 Rys. 7.7) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 0,01052

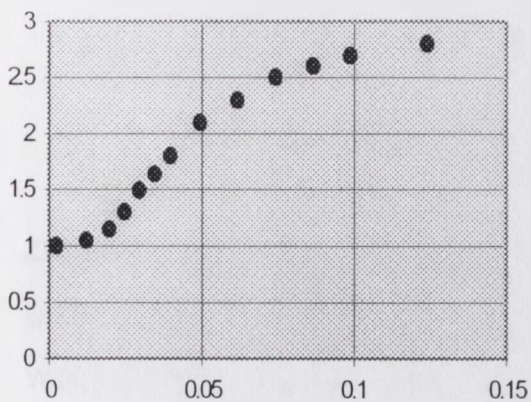


Rys. 7.8) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 0,0209 Rys. 7.9) Profil dyfrakcyjny obliczony dla współczynnika zmienności 0,04231

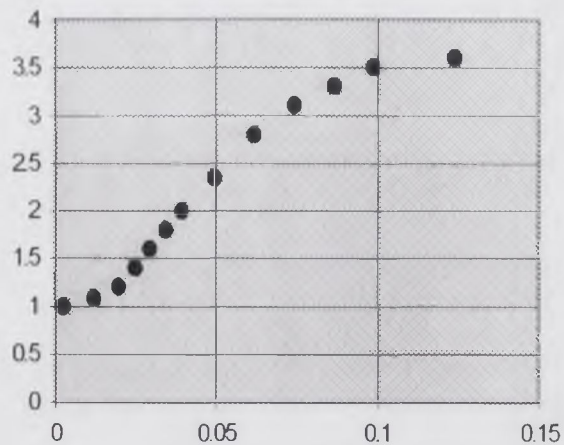


Rys. 7.10a) Względna szerokość połówkowa składowych profilu o indeksach ± 1 w funkcji współczynnika zmienności rozkładu

Rys. 7.10b) Względna szerokość połówkowa składowych profilu o indeksach ± 2 w funkcji współczynnika zmienności rozkładu



Rys. 7.10c) Względna szerokość połówkowa składowych profilu o indeksach ± 3 w funkcji współczynnika zmienności rozkładu



Rys. 7.10d) Względna szerokość połówkowa składowych profilu o indeksach ± 4 w funkcji współczynnika zmienności rozkładu

7.1.3. Efekty związane ze zmianą kształtu fal koncentracji

Pomimo, że celem pracy nie jest badanie zjawisk związanych ze zmianą kształtu fali modulacji składu chemicznego, dla pełnej analizy wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na rentgenowski profil dyfrakcyjny, należy wspomnieć o możliwości wystąpienia takiego gradientu składu chemicznego, który wynika z różnic pomiędzy warstwami przejściowymi powstałymi na granicy warstw pojedynczych.

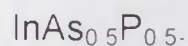
Warstwy przejściowe mogą tworzyć się wskutek pewnej bezwładności układu reaktora już podczas wzrostu lub zjawiska dyfuzji międzywarstwowej.

Objętości takich warstw (interfejsy) są bardzo małe - rzędu kilku odległości międzyplaszczynowych.

Niezależnie od przyczyn, które wywołały powstanie warstw przejściowych można je opisać jedynie przez przyjęcie innego niż prostokątny kształtu fal koncentracji.

W podrozdziałach 7.1.1 i 7.1.2 fala podstawowa charakteryzuje się dwiema (patrząc od powierzchni swobodnej kryształu) szczytkowymi warstwami przejściowymi:

1. warstwy pomiędzy InGaAs i InP złożonej z dwóch płaszczyzn sieciowych - jednej płaszczyzny InAs i jednej płaszczyzny



2. warstwy pomiędzy InP i InGaAs utworzonej przez dwie płaszczyzny - jednej $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{P}$ i jednej $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.

Dla ograniczenia liczby parametrów i zapewnienia możliwości porównań założono, że warstwa przejściowa pomiędzy InP i InGaAs pozostaje w całej objętości kryształu niezmienna,

natomiast warstwa pomiędzy InGaAs i InP ulegała dekompozycji polegającej na zmianie kształtu fali koncentracji arsenu od przypadku czysto prostokątnego - zerowa grubość warstwy przejściowej do sytuacji gdy w warstwie występują 4 płaszczyzny sieciowe. Fala koncentracji galu pozostaje niezmienna i ma kształt prostokątny, identyczny z założonym w podrozdziałach 7.1.1 i 7.1.2.

W przyjętym do symulacji modelu kryształ modulowany złożony jest z obszarów koherentnego rozpraszania w których występują następujące warstwy przejściowe pomiędzy InGaAs i InP :

1. całkowity brak warstwy - grubość warstwy 0 Å
2. warstwa utworzona przez jedną płaszczyznę InAs i jedną płaszczyznę $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ - grubość warstwy 6,13738 Å
3. warstwa utworzona przez jedną płaszczyznę InAs, jedną płaszczyznę $\text{InAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, jedną płaszczyznę $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, jedną płaszczyznę $\text{InAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ - grubość warstwy 9,11676 Å

Na rysunku 7.11a prezentowany jest teoretyczny profil dyfrakcyjny obliczony dla pierwszej warstwy przejściowej , rysunki 7.11b,c pokazują profile dla warstw drugiej i trzeciej.

Wszystkie symulacje prezentowane w tym podrozdziale przeprowadzone zostały dla:

1. Liczby płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej InGaAs równej 220.
2. Właściwej danej warstwie przejściowej liczbie płaszczyzn sieciowych zawartej w przedziale od 0 dla warstwy pierwszej do 4 dla trzeciej.
3. Liczby płaszczyzn sieciowych w warstwie pojedynczej InP równej 102 dla pierwszej warstwy przejściowej, 100 dla drugiej i 98 dla trzeciej.

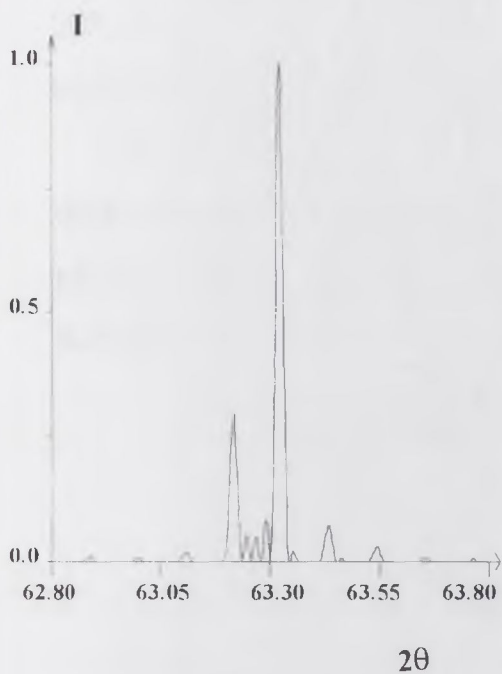
4. Liczby płaszczyzn sieciowych w warstwie przejściowej InP/InGaAs równej 2, materiału warstwy przejściowej - jednej płaszczyzny $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{P}$ i jednej płaszczyzny $\text{In}_{0.537}\text{Ga}_{0.463}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$.
5. Całkowitej grubości kryształu modulowanego równej pięciu długościom fali modulacji składu chemicznego (dla zachowania ciągłości profilu dyfrakcyjnego)
6. Pełnej koherencji międzywarstwowej $\eta = 1$

Poniżej prezentowany jest ideogram warstw przejściowych:

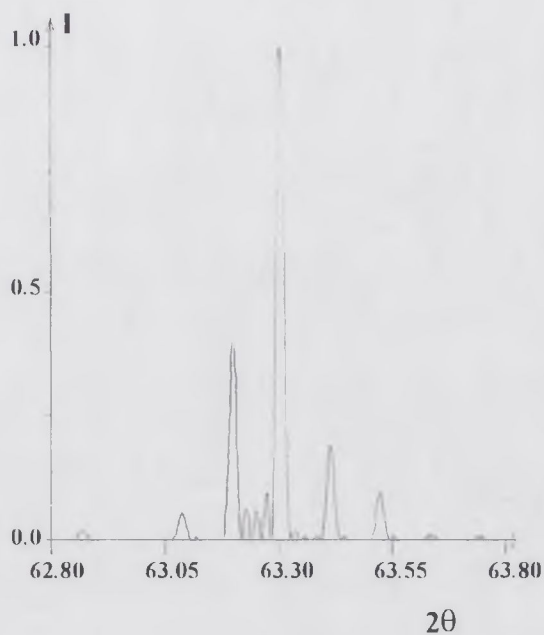
Warstwa przejściowa 1:	Warstwa przejściowa 2:	Warstwa przejściowa 3:
InGaAs	InGaAs	InGaAs
InGaAs	InGaAs	InAs
InGaAs	InAs	InAs _{0.5} P _{0.5}
InP	InAs _{0.5} P _{0.5}	InAs _{0.75} P _{0.25}
InP	InP	InAs _{0.25} P _{0.75}
InP	InP	InP

Założono, że najbardziej prawdopodobną warstwą przejściową w kryształach jest warstwa druga, a obszary koherentnego rozpraszania w których występują warstwy pierwsza i trzecia są dwukrotnie mniej liczne niż obszary z najbardziej prawdopodobną warstwą przejściową.

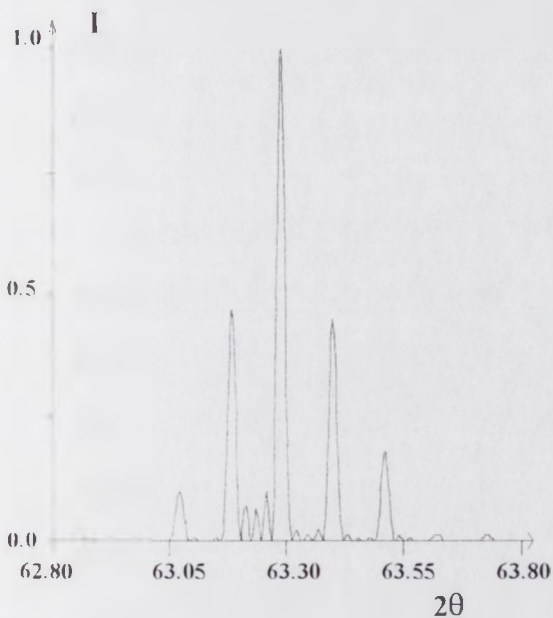
Teoretyczny profil dyfrakcyjny otrzymany dla tego kryształu prezentowany jest na rys. 7.12). Względne szerokości połówkowe składowych profilu są identyczne i wynoszą średnio 1.41



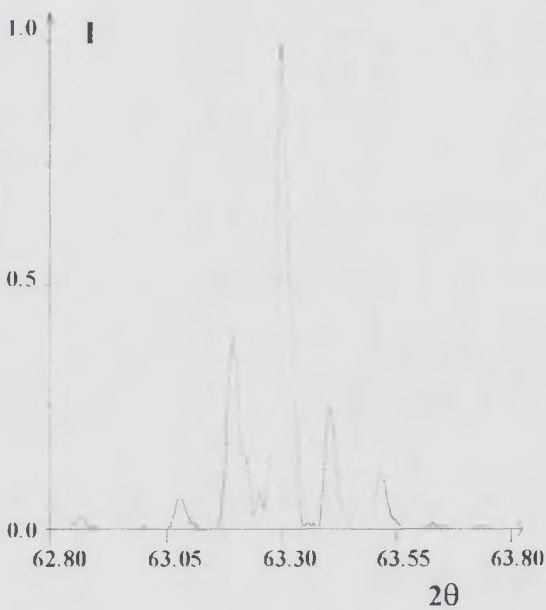
Rys. 7.11a) Teoretyczny profil dyfrakcyjny dla kryształu z pierwszą warstwą przejściową.



Rys. 7.11b) Teoretyczny profil dyfrakcyjny dla kryształu z drugą warstwą przejściową



Rys. 7.11c) Teoretyczny profil dyfrakcyjny dla kryształu z trzecią warstwą przejściową



Rys. 7.12) Teoretyczny profil dyfrakcyjny dla kryształu z rozkładem obszarów wszystkich trzech warstw

Na podstawie otrzymanych rezultatów stwierdzono, że zmiana jakości i kształtu warstwy przejściowej w zasadniczy sposób wpływa na stosunki intensywności składowych profilu.

Dla kryształu złożonego z obszarów koherentnego rozpraszania obserwuje się równomierne poszerzenia składowych profilu podobnie, jak w wypadku zmian amplitudy fali koncentracji.

7.2. Wnioski wynikające z przyjętych modeli niejednorodności składu chemicznego

Przyczyny powodujące powstawanie lateralnych gradientów koncentracji domieszek można podzielić na dwie grupy.

Do pierwszej zalicza się te, które nie powodują zmian długości fali koncentracji, do drugiej zaś te, które takie zmiany powodują. Na podstawie przyjętych modeli właściwych do opisu zjawiska i przeprowadzonych symulacji stwierdzono podstawowe różnice pomiędzy zmianami profilów dyfrakcyjnych zachodzącymi w obu wypadkach.

Analiza modelu, w którym mogą zachodzić prawie ciągłe zmiany całkowitej ilości domieszek w poszczególnych obszarach koherentnego rozpraszania i nie dopuszczającego zmian długości fal koncentracji prowadzi do wniosku, że szerokości połówkowe refleksu głównego i refleksów satelitarnych są identyczne dla danego odchylenia standardowego rozkładu amplitudy galu i indu. Wraz ze wzrostem wartości tego odchylenia tak szerokość połówkowa refleksu głównego jak i wszystkie szerokości refleksów satelitarnych powiększają się.

Wynika to z faktu, że zmiany amplitud fal koncentracji w istotny sposób wpływają na średnią stałą sieci obszaru koherentnego rozpraszania. Dla przyjętego w podrozdziale 7.1.1 obszaru zmienności amplitudy galu średnia stała sieci ulegała sukcesywnym zmianom od wartości 1,4668Å do 1,4686Å. Efekt ten pociąga za sobą zmianę współrzędnych θ , środków ciężkości wszystkich składowych profilu obliczonego dla danej wartości amplitudy fali koncentracji galu zgodnie z prawem Bragga:

$$\lambda = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d_i} \right)$$

W konsekwencji promieniowanie rentgenowskie ugięte w różnych obszarach trafiając do licznika niejednocześnie powoduje równomierny wzrost szerokości połówkowych wszystkich składowych profilu dyfrakcyjnego.

Dla modelu, w którym zachodzą dyskretne zmiany całkowitej ilości domieszek spowodowane zmianą długości fal koncentracji szerokość połówkowa refleksu głównego pozostaje stała, a szerokości pozostałych składowych profilu zwiększają się tym bardziej im większa wartość bezwzględna ich indeksów, w funkcji rosnącego odchylenia standardowego rozkładu długości fali modulacji.

Ta własność wynika z faktu, że założone zmiany długości fali nie powodują zmian średniej stałej sieci w danym obszarze koherentnego rozpraszania. Przykładowo: dla przyjętego w podrozdziale 7.1.2 obszaru zmienności długości fali modulacji wartość średniej stałej sieci pozostaje stała i wynosi 1,4678Å. Ponieważ współrzędne środków ciężkości refleksów głównych zależą tylko od średniej stałej sieci, to w oczywisty sposób

pozostają one stałe dla każdej długości fali modulacji, a to nie powoduje powstania poszerzeń.

Zupełnie inaczej określane są współrzędne środków ciężkości θ_i refleksów satelitarnych:

$$\theta_i = \theta_0 + \frac{i\lambda}{\Lambda \cos \theta_0}$$

gdzie i jest indeksem refleksu satelitarnego, θ_0 współrzędną środka ciężkości refleksu głównego, Λ długością fali modulacji składu chemicznego.

Z powyższego wyrażenia wynika, że zmiana długości fali modulacji pociąga za sobą zmianę współrzędnych środków ciężkości refleksów satelitarnych proporcjonalną do bezwzględnej wartości ich indeksów.

W konsekwencji w rozpatrywanym wypadku szerokość połówkowa refleksu głównego pozostaje stała, a szerokości połówkowe refleksów satelitarnych rosną tym szybciej im większa wartość bezwzględna ich indeksów.

Efekty związane ze zmianą kształtu fal koncentracji domieszek w można zaliczyć do grupy pierwszej czyli uznać je za związane z lateralnymi gradientami składu chemicznego, które nie powodują zmian długości fali koncentracji. Rzeczywiście dla założonego w 7.1.3 modelu kryształu średnia długość fali modulacji wynosi 951,096 Å, a odchylenie standardowe tylko 0,3 Å natomiast średnia stała sieci zmienia się w dość szerokich granicach od 1,4674 Å dla pierwszej warstwy przejściowej do 1,4681 Å dla trzeciej. Powodując wystąpienie równomiernych poszerzeń wszystkich składowych profilu.

8. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Do analizy realnej struktury kryształu modulowanego niezbędna jest dokładna rejestracja profilu dyfrakcyjnego wybranego węzła sieci odwrotnej.

Ponieważ nie stwierdzano dezorientacji monokryształu podłożowego to pomiary wykonano w otoczeniu refleksu 400 InP w taki sposób, żeby wektor dyfrakcji pozostawał równoległy do wektora falowego fali modulacji odległości międzypłaszczyznowych.

8.1. Sposób prezentacji wyników

W literaturze najczęściej [19,41,56] profile rentgenowskie dla kryształów modulowanych prezentowane są z zastosowaniem skali logarytmicznej na osi rzędnych. Postępowanie takie uzasadnione jest przede wszystkim koniecznością jednoczesnego pokazania bardzo dużych i bardzo małych natężeń pików dyfrakcyjnych, jednak kształt pików jest częściowo zaburzony i zbyt mocno zaznaczają się efekty podniesienia tła dyfraktogramu spowodowanego bardzo silnym refleksem pochodzącym od kryształu podłożowego.

W pracy profile dyfrakcyjne są prezentowane konsekwentnie w przeważającej liczbie przypadków z wykorzystaniem skali pierwiastkowej, która pozwalając ukazywać jednocześnie małe i duże natężenia w mniejszym stopniu deformuje kształty pików. Dyfraktogramy są normowane co oznacza,

że skala dobrana jest w taki sposób, żeby najsilniejsze natężenie maksymalne pików miało wartość równą jedności. Normowanie dyfraktogramów ułatwia porównywanie ich z normowanymi dyfraktogramami teoretycznymi, które oczywiście są również prezentowane w skali pierwiaskowej.

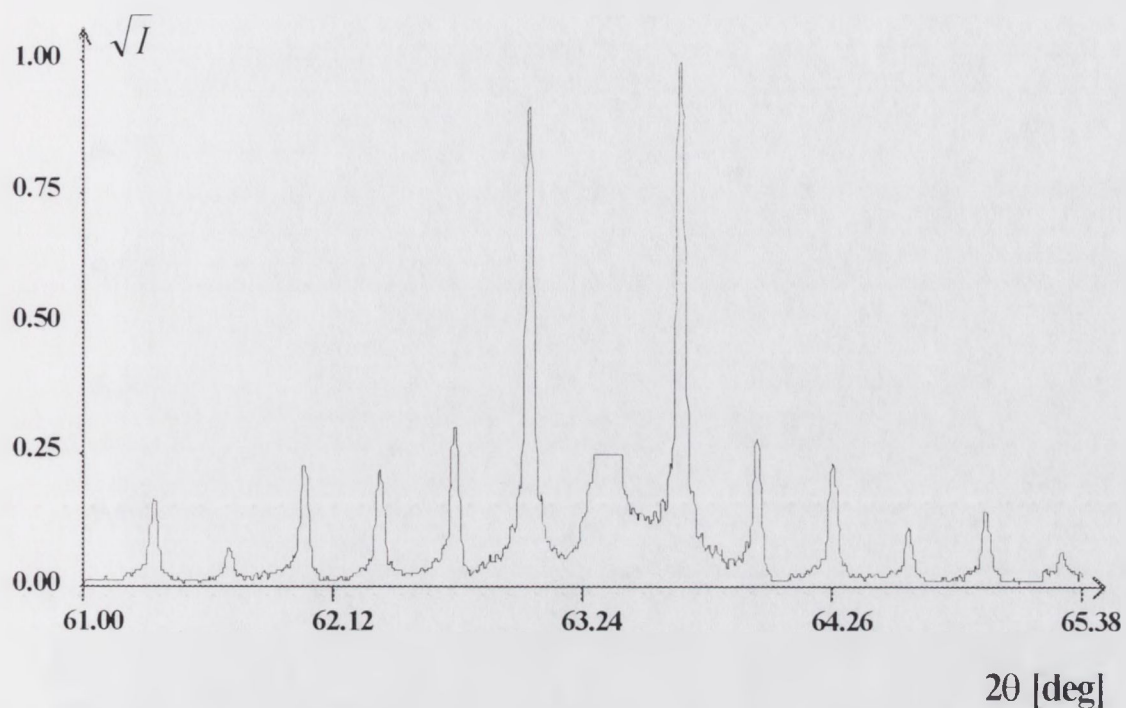
W celu obliczania parametrów pików dyfrakcyjnych korzystano ze skali liniowej. Poszczególne piki były za pomocą procedury graficznej wycinane z pełnego profilu, a w następnej kolejności mierzono ich szerokości połówkowe, natężenia maksymalne, współrzędne środków ciężkości itp.

8.2. Eksperymentalne profile dyfrakcyjne badanych krysztalów

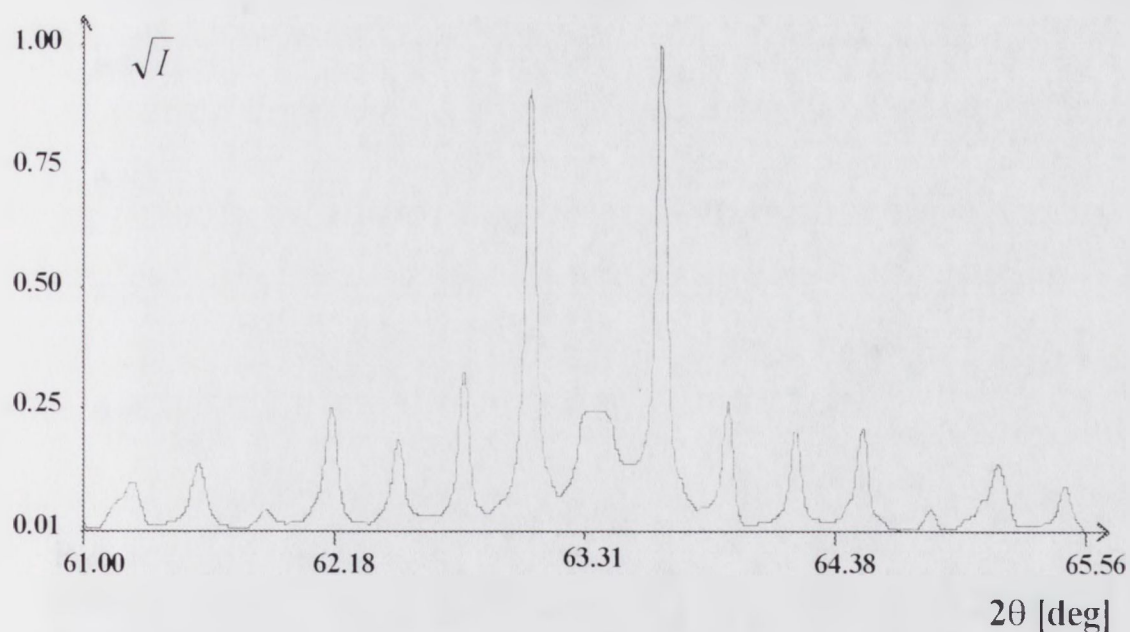
Na rysunkach 8.1-8.4 prezentowane są eksperymentalne profile dyfrakcyjne dla krysztalów 1, 2a, 2b oraz 3.

W przypadku krysztalów 1, 2a i 2b (rys8.1-8.3) bardzo silny refleks 004 pochodzący od podłoża InP nałożył się całkowicie na refleks główny supersieci.

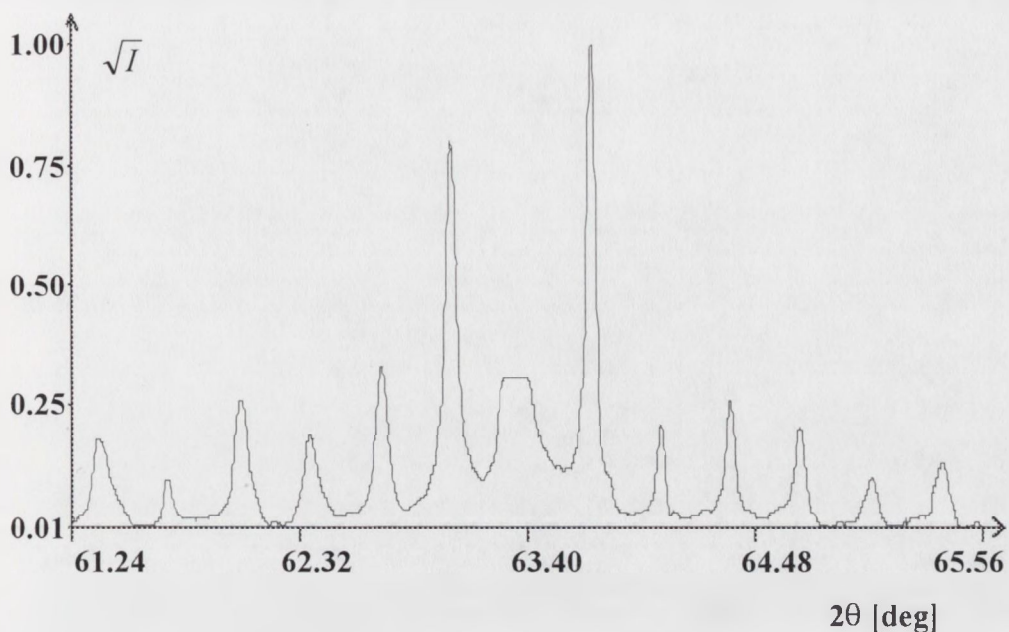
Ze względu na niekorzystny stosunek intensywności (refleks odpodłożowy ma intensywność maksymalną o dwa rzędy wielkości większą niż refleks główny) oraz prawie całkowite pokrywanie się współrzędnych środków ciężkości, próba komputerowego rozplatania obu nałożonych pików nie dała zadowalających rezultatów. W związku z tym zdecydowano się na usunięcie z profilu wąskiej centralnej



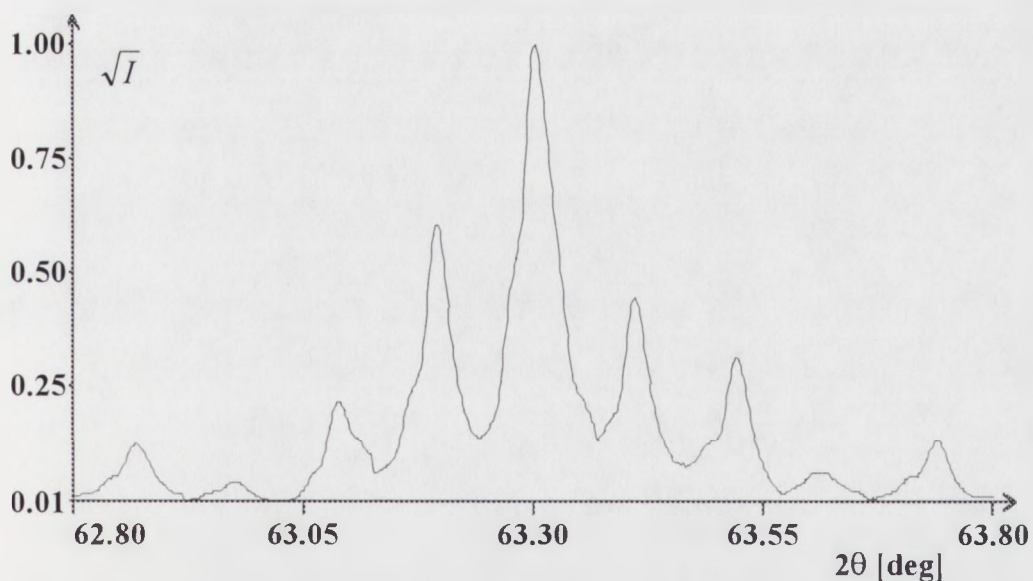
Rys. 8.1) Eksperymentalny profil dyfrakcyjny otrzymany dla kryształu 1 widoczne refleksy satelitarne o indeksach -6 do +6 . Refleks 004 InP oraz refleks główny supersieci zostały z profilu usunięte.



Rys. 8.2) Eksperymentalny profil dyfrakcyjny dla kryształu 2a, widoczne refleksy satelitarne o indeksach -7 do +7. Refleks 004 InP oraz refleks główny supersieci zostały z profilu usunięte.



Rys.8.3) Eksperymentalny profil dyfrakcyjny dla kryształu 2b, widoczne refleksy satelitarne o indeksach -6 do +6. Refleks 004 InP oraz refleks główny supersieci zostały usunięte.



Rys.8.4) Eksperymentalny profil dyfrakcyjny dla kryształu 3, widoczne refleksy satelitarne o indeksach -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4. Refleks główny ma indeks 0.

części w taki sposób, żeby nie naruszyć profilów sąsiednich składowych (refleksów satelitarnych o indeksach +1 i -1).

Pokrywanie się środków ciężkości refleksu podłożowego InP i refleksu głównego świadczy o doskonałym dopasowaniu sieciowym pomiędzy kryształem modulowanym i podłożowym (obie sieci dopasowane są koherentnie).

Rentgenowski profil dyfrakcyjny dla kryształu 3 (rys.8.4) ma inny charakter. W tym wypadku procedura rozplatania nakładających się pików dała zadowalające rezultaty i na rysunku prezentowany jest kompletny profil dyfrakcyjny kryształu modulowanego zawierający refleks główny usytuowany w jego centrum.

Parametry, charakteryzujące profile takie jak: maksymalne intensywności oraz szerokości połówkowe (FWHM) refleksów satelitarnych o indeksach -4 do +4 (w tej konwencji refleks główny ma indeks 0) zamieszczone są w tabeli 2

Tabela 8.1. Parametry charakteryzujące rentgenowskie profile dyfrakcyjne.

Indeks refleksu	Kryształ 1	Kryształ 2a	Kryształ 2b	Kryształ 3
	J_{\max} $\sigma $	J_{\max} $\sigma $	J_{\max} $\sigma $	J_{\max} $\sigma $
-4	5 61,2	6 86,4	7 93,6	2 43,2
-3	5 61,0	4 82,8	4 90,0	1 41,4
-2	9 61,2	11 75,6	11 88,2	5 43,2
-1	84 61,2	83 75,6	64 77,4	37 39,6
0	x	x	x	100 41,4
1	100 61,2	100 75,6	100 75,6	20 39,6
2	80 59,6	7 75,6	5 84,6	10 39,6
3	6 61,2	4 81,0	7 86,4	1 41,4
4	1 61,2	5 84,6	5 95,4	2 41,4

Szerokości połówkowe refleksów satelitarnych podane są w sekundach kątowych, a natężenia w jednostkach względnych

9. OKREŚLENIE REALNEJ STRUKTURY KRYSTAŁÓW

W każdym przypadku określenie realnej struktury badanego kryształu modulowanego polega na dopasowaniu określonego zbioru parametrów dla których zachodzi możliwie najlepsze dopasowanie profilu teoretycznego i profilu eksperymentalnego.

Prezentowane w dalszej części rozdziału rezultaty otrzymano przy zastosowaniu trzystopniowej procedury obliczeniowej, polegającej na:

1. Znalezieniu parametrów fal modulacji składu chemicznego - galowej i arsenowej, które są falami występującymi w dominującej liczbie obszarów koherentnego rozpraszania występujących w kryształach; osiągnąć należy zgodność położenia środków ciężkości i maksymalnych intensywności wszystkich składowych profilu, a więc refleksów satelitarnych i refleksu głównego. Takie fale koncentracji są falami podstawowymi. Do tego celu wykorzystano program WSL [57,58].

2. Przyjęciu adekwatnych rozkładów galu/indu oraz ewentualnie arsenu/fosforu w kryształach - w ten sposób otrzymuje się zbiór fal koncentracji, których kształt i długość rozkładają się w pewien określony sposób wokół parametrów fal podstawowych, te fale będą nazywane falami wtórnymi. Dla każdej fali wtórnej oblicza się profil dyfrakcyjny.

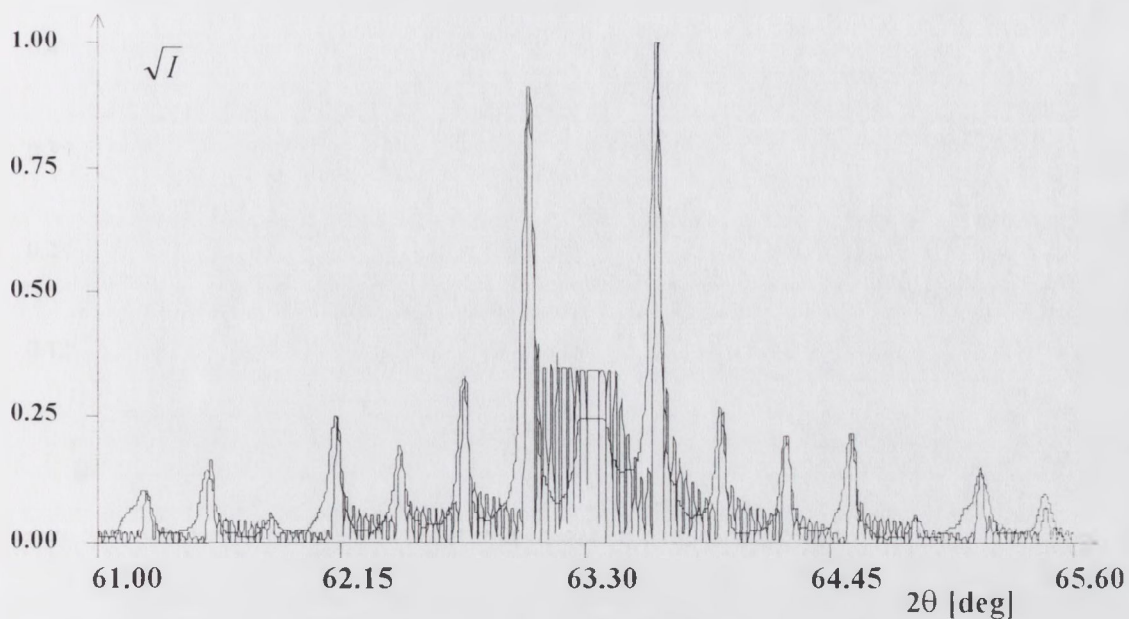
3. Stosowaniu odpowiednich procedur opisanych w rozdziale 7 w celu znalezienia profilu teoretycznego odpowiadającego realnej strukturze obszarów koherentnego rozpraszania, otrzymanego przez dodawanie profili odpowiadających fali podstawowej i falom wtórnym mnożonych przez liczby mające interpretację prawdopodobieństw znalezienia w kryształach obszaru koherentnego rozpraszania, w którym koncentracje składników są dokładnie takie, jakie wynikają z parametrów przyjętej fali koncentracji. W tym wypadku dąży się do otrzymania identycznego kształtu i szerokości połówkowych składowych profilu obliczonego i profilu doświadczalnego.

Oczywiście, postępowanie opisane powyżej, ze względu na dużą liczbę parametrów, może być - bez dodatkowych przesłanek - bardzo trudne lub niemożliwe do wykonania.

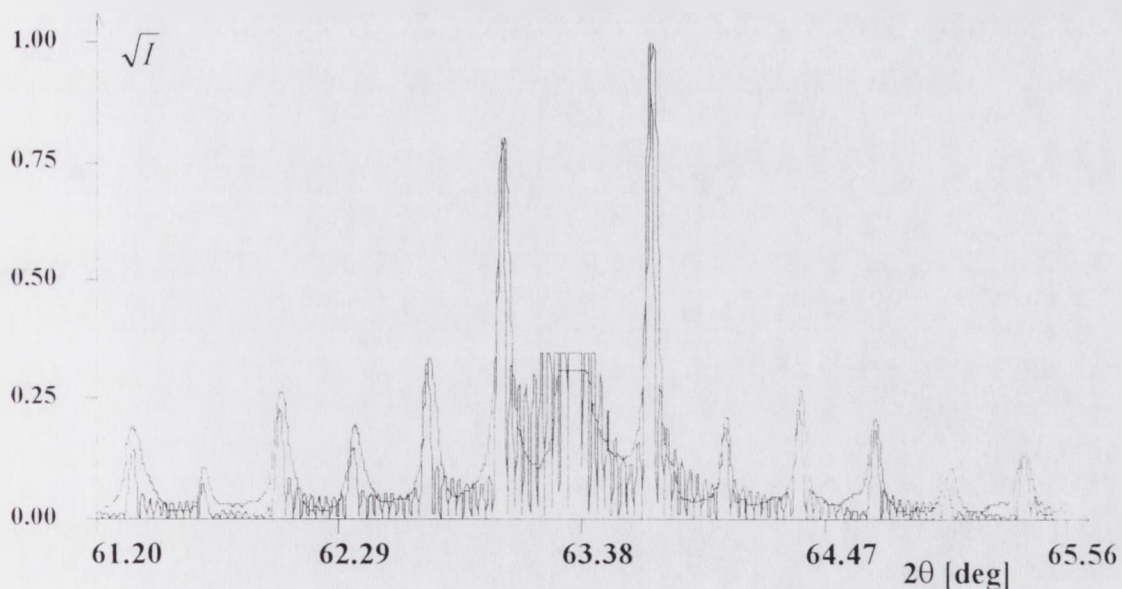
Dla uzyskania dodatkowych informacji wykonano opisane w rozdziale 6 procesy technologiczne 2a i 2b.

Na rysunkach 9.1 i 9.2 przedstawiono nałożone na siebie profile eksperymentalne kryształów 2a i 2b i profile teoretyczne, otrzymane dla odpowiadających im fal podstawowych.

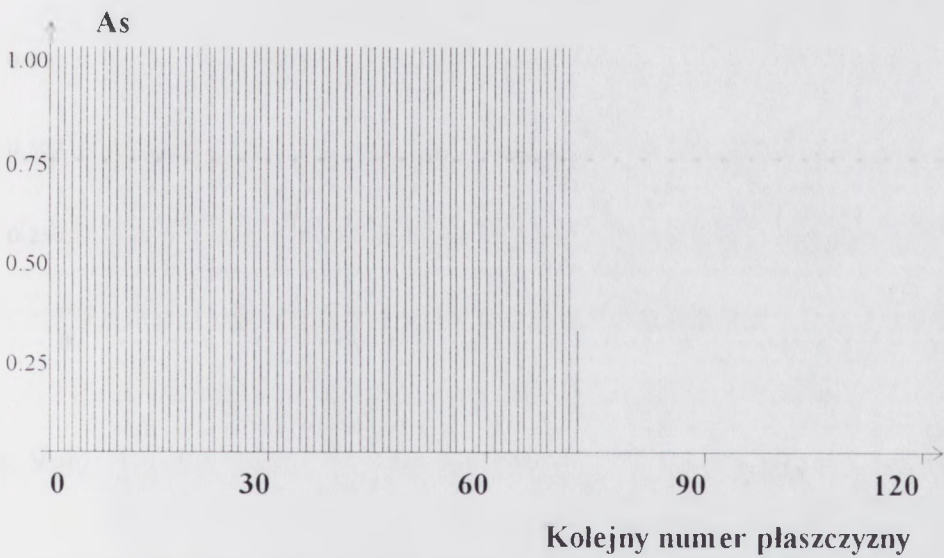
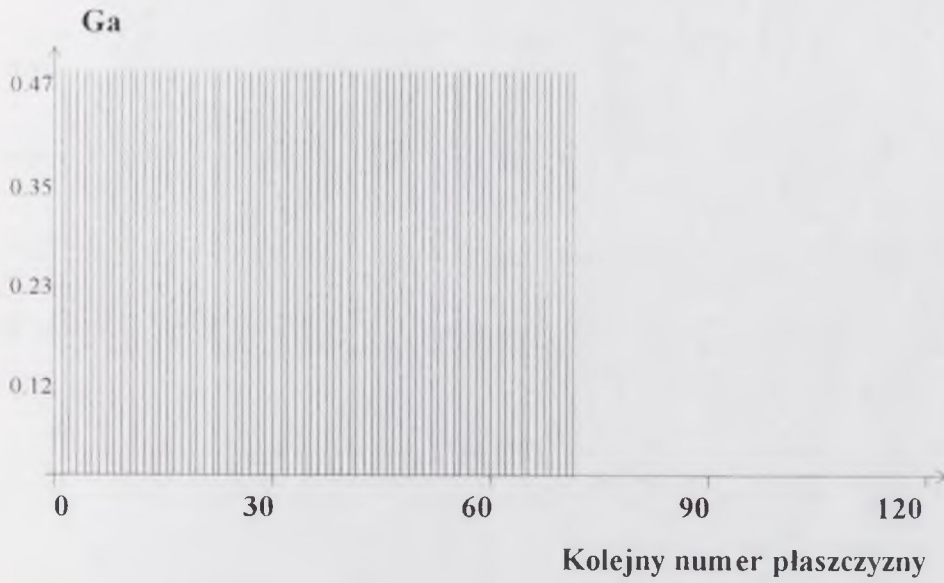
Wykresy koncentracji galu i arsenu odpowiadające fali podstawowej z procesu 2a prezentowane są na rys.9.3, fali podstawowej dla procesu 2b na rys. 9.4, a parametry obu fal zawiera tabela 9.1.



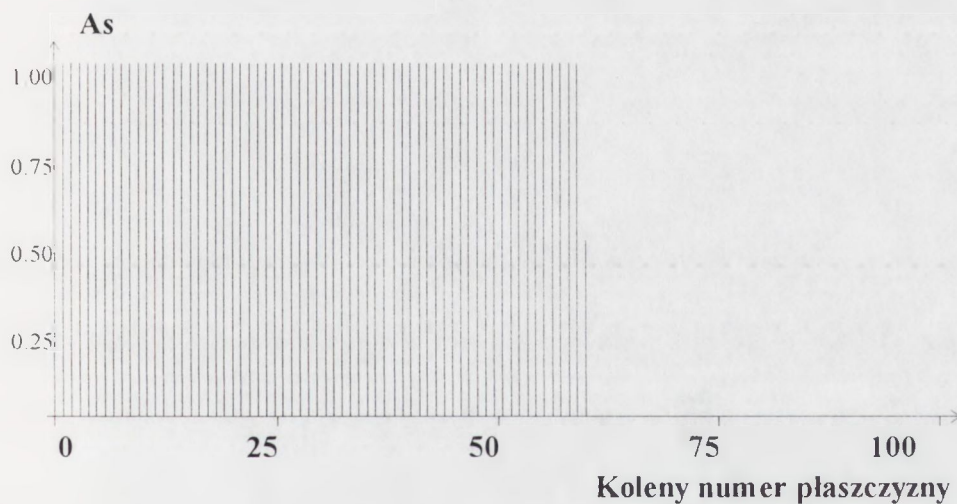
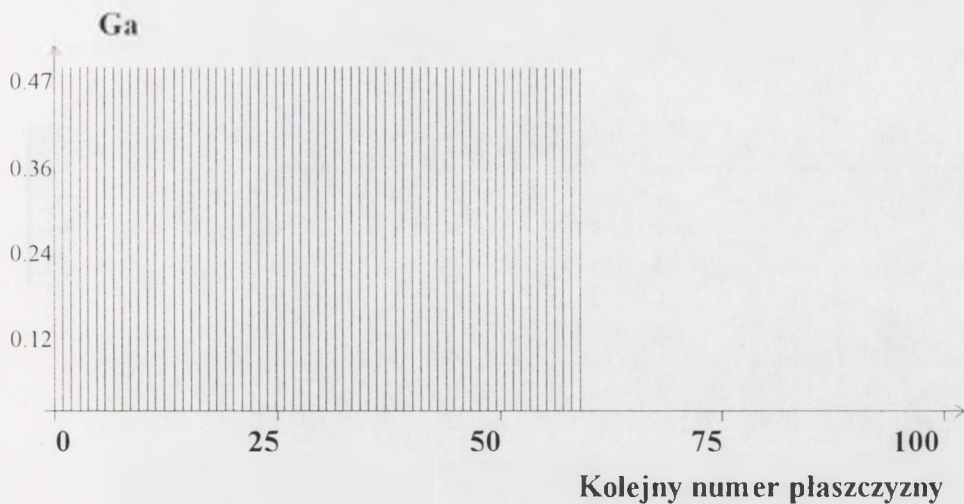
Rys. 9.1) Profil eksperymentalny (krzywa zewnętrzna) i profil teoretyczny odpowiadający podstawowej fali modulacji składu chemicznego dla kryształu z procesu 2a.



Rys. 9.2) Profil eksperymentalny (krzywa zewnętrzna) i teoretyczny odpowiadający podstawowej fali modulacji składu chemicznego dla kryształu z procesu 2b.



Rys. 9.3) Profile podstawowych fal koncentracji; galu -górny i arsenu - dolny dla kryształu z procesu 2a.



Rys. 9.4) Profil podstawowych fal koncentracji; galu - górny i arsenu - dolny dla kryształu z procesu 2b.

Tabela 9.1 Parametry podstawowych fal modulacji dla kryształów z procesów 2a i 2b

Nr procesu	Liczba płaszczyzn sieciowych InGaAs	Liczba płaszczyzn sieciowych warstwy przejściowej InGaAsP	Liczba płaszczyzn sieciowych InP
2a	70 - $\text{In}_{0,526}\text{Ga}_{0,474}\text{As}$	1 - $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}_{0,3}\text{P}_{0,7}$	46 - InP
2b	63 - $\text{In}_{0,526}\text{Ga}_{0,474}\text{As}$	1 - $\text{In}_{0,526}\text{Ga}_{0,474}\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$	42 - InP

Długość podstawowej fali modulacji składu chemicznego dla kryształu 2a wynosi 343,306Å, a 2b 310,943 Å

Analiza danych zamieszczonych w tabeli i zmian długości fali modulacji wskazują, że:

a) całkowita długość fali modulacji maleje w kierunku przepływu gazów z szybkością -0,3666Å/mm;

b) grubość obszaru InGaAs maleje w kierunku przepływu gazów z szybkością -0,2333 Å/mm, a grubość obszaru InP z szybkością - 0,1333Å/mm;

c) stosunek grubości InGaAs/InP nie ulega zmianie;

d) liczby proporcjonalne do całkowitej ilości atomów rozważanych pierwiastków maleją na dystansie 35 mm odpowiednio:arsenu z 70,3 do 63,5, galu z 32,9 do 29,862, indu z 84,1 do 76,138, a fosforu z 46,7 do 42,5, co daje procentowe wahania tych wielkości odpowiednio:

$$\text{As} - \pm 5,1\%, \text{Ga} - \pm 4,8\%, \text{In} - \pm 4,97\%, \text{P} - \pm 4,71\%$$

Przy założeniu, że zmiany parametrów fal modulacji mają charakter powtarzalny, tzn., że odpowiednie gradienty są stałe w objętości reaktora, można przewidzieć, w jakich, odpowiednio węższych, granicach mogą się one zmieniać dla pojedynczej próbki o określonych rozmiarach.

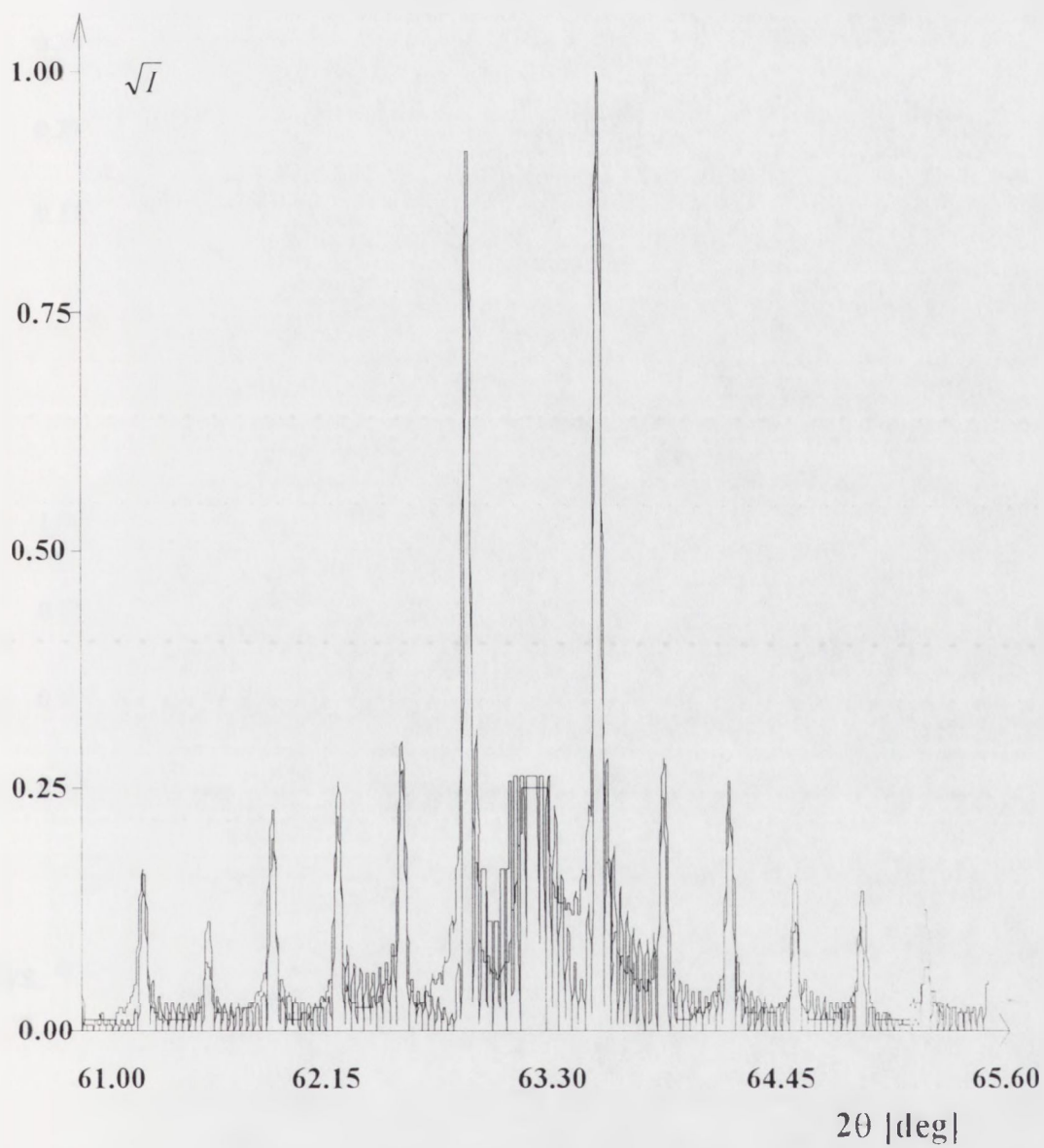
Biorąc pod uwagę podpunkty a-e, można więc założyć, że dla próbki otrzymanej w procesie bez obrotu stolika:

- długość fali modulacji może ulegać zmianom nie większym niż ± 1 płaszczyzna;
- stosunek grubości obszarów InGaAs i InP pozostaje stały;
- zmiany całkowitej liczby atomów mogą osiągnąć najwyżej: arsenu $\pm 2,55\%$, galu $\pm 2,4\%$, indu $\pm 2,49\%$, fosforu $\pm 2,35\%$.

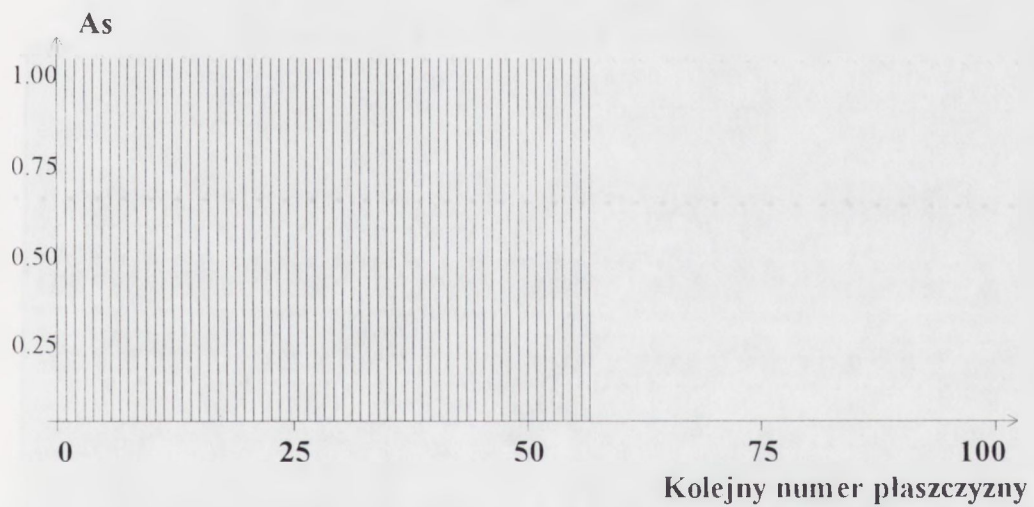
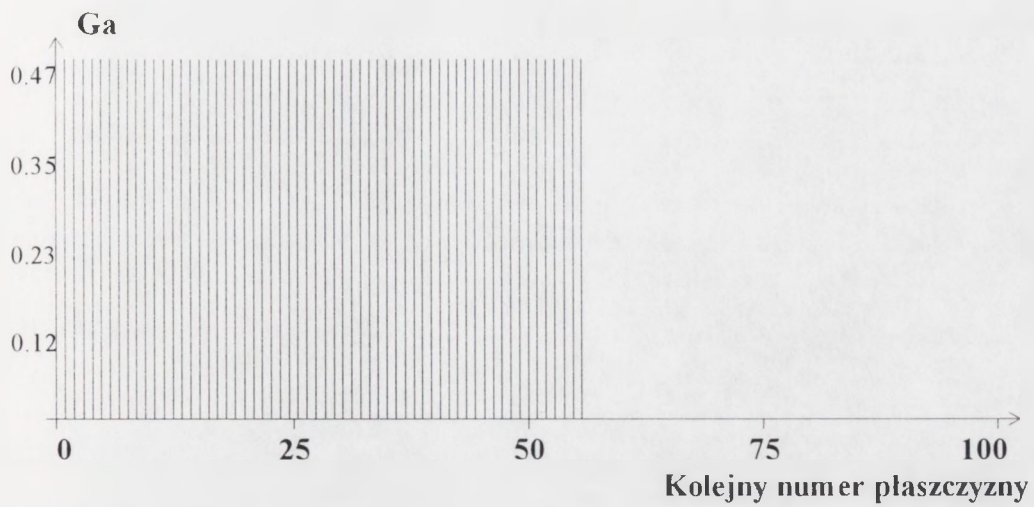
Powyższe wnioski w sposób znaczący ograniczają możliwości zmiany podstawowych parametrów strukturalnych używanych do dopasowania profilów teoretycznego i eksperymentalnego i powodują, że całe przedsięwzięcie, choć trudne, jest możliwe do realizacji.

Kryształ pochodzący z procesu 1 traktowany jest jako doskonały (bez dodatkowej struktury obszarów koherentnego rozpraszania). Do takiego podejścia skłaniają dwa fakty: technologiczny - kryształ otrzymano stosując trzykrotnie szybsze obroty stolika, właśnie w celu ujednorodnienia składu chemicznego, i strukturalny - jak wskazuje porównanie szerokości połówkowych zamieszczonych w tabeli 8.1, omawiany kryształ ma składowe profile o najmniejszych szerokościach połówkowych prawie identycznych z przewidywanymi przez kinematyczną teorię dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Profile teoretyczny i eksperymentalny odpowiadające procesowi 1 prezentowane są na rys 9.5, a porównawcze



Rys. 9.5) Profil eksperymentalny i teoretyczny dla kryształu z procesu 1.



Rys. 9.6) Profile fal koncentracji; galu - górny i arsenu - dolny dla kryształu z procesu I.

zestawienie szerokości połówkowych, położenia środków ciężkości i maksymalnych intensywności wynikających z eksperymentu, a także teoretycznych, dla refleksów satelitarnych o indeksach ± 2 , ± 1 , znajduje się w tabeli 9.2 Rysunek 9.6 przedstawia profile fal koncentracji dla kryształu 1.

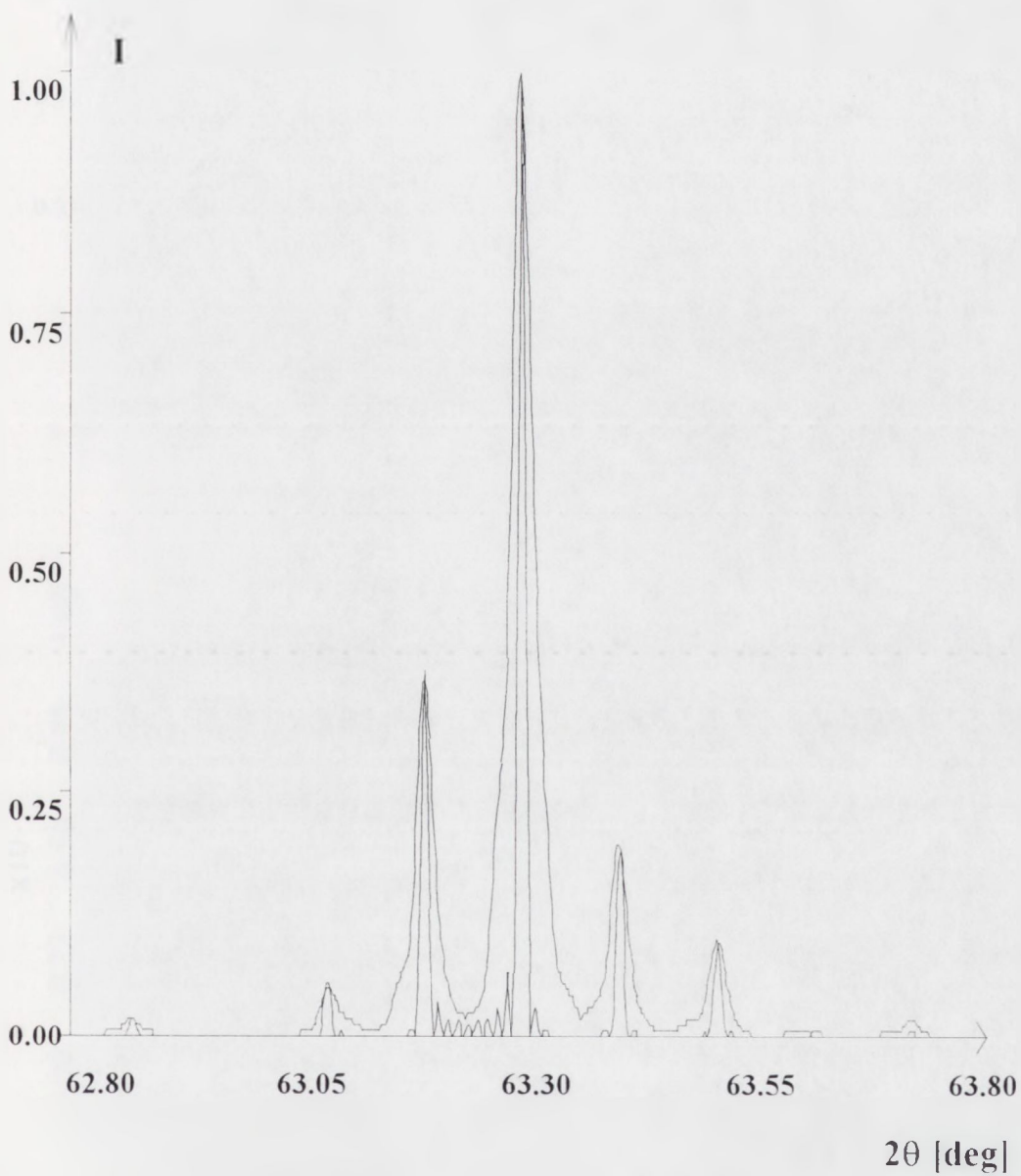
Tabela 9.2. Zestawienie paramertów wybranych składowych eksperymentalnego i teoretycznego profilu dyfrakcyjnego dla kryształu z procesu 1

Refleks satelitarny -2	FWHM (')	Współrzędna środka ciężkości	Maksymalne natężenie
eksperymentalne	61,2	62,626	0,09
teoretyczne	60,3	62,624	0,07
Refleks satelitarny -1			
eksperymentalne	61,2	62,957	0,84
teoretyczne	60,3	62,960	0,76
Refleks satelitarny +1			
eksperymentalne	61,2	63,617	1,00
teoretyczne	60,3	63,618	1,00
Refleks satelitarny +2			
eksperymentalne	57,6	63,952	0,08
teoretyczne	60,3	63,944	0,06

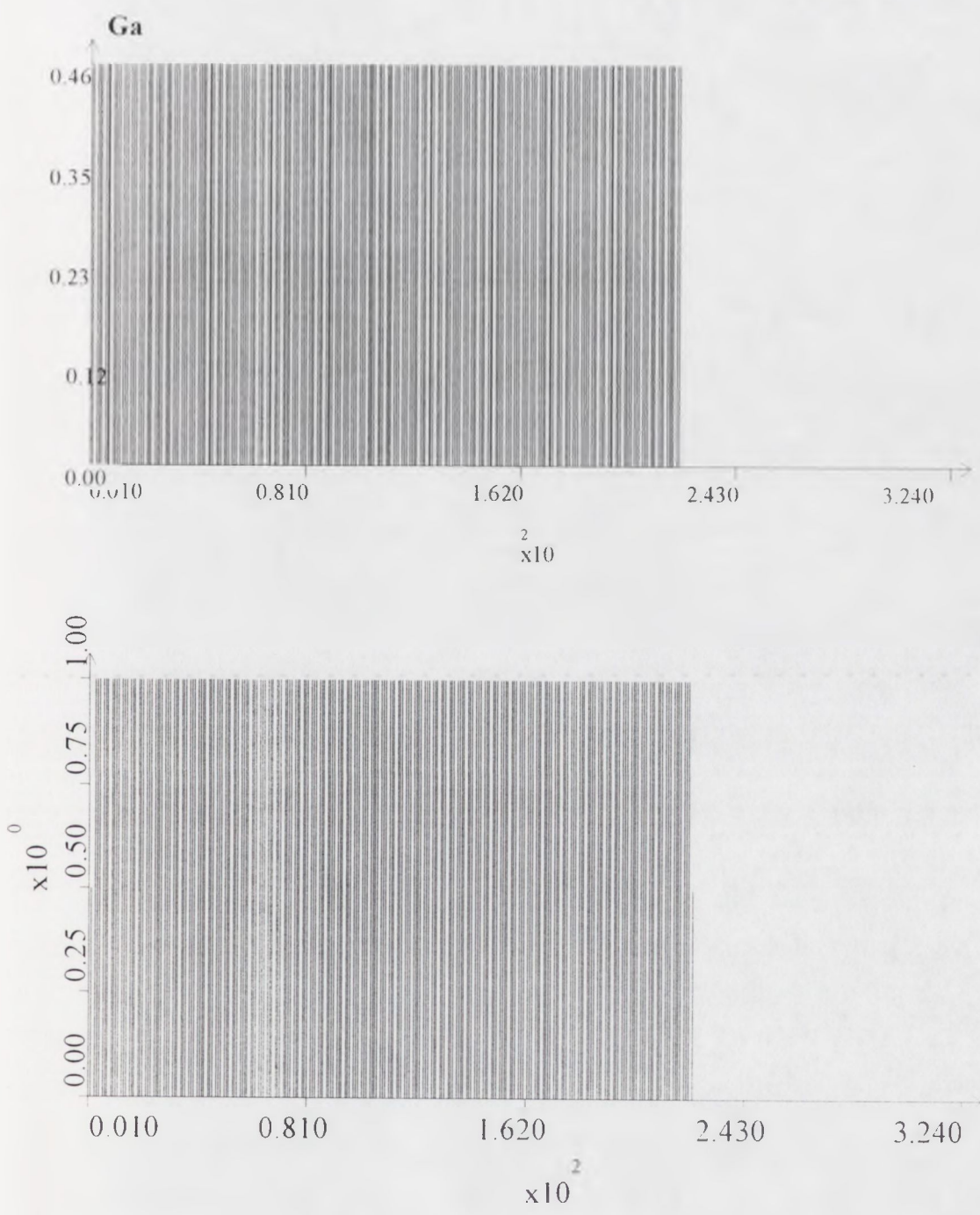
Zadowolające dopasowanie profili dla kryształu z procesu 1 otrzymano dla fali modulacji składu chemicznego, którą można zapisać następująco:



Kryształ z procesu 3, pomimo że był obracany w czasie wzrostu, charakteryzuje się profilem dyfrakcyjnym o większych od przewidywanych teoretycznie szerokościach połówkowych składowych profilu. Dodatkowo daje się



Rys. 9.7) Profil eksperymentalny (zewnątrzna krzywa) i teoretyczny odpowiadający podstawowej fali modulacji składu chemicznego dla kryształu z procesu 3.

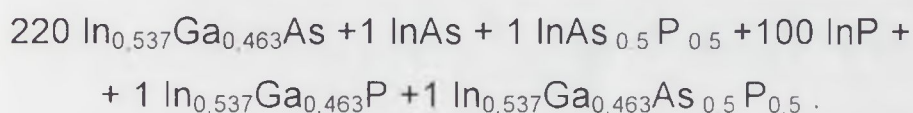


Rys. 10.11) Profile podstawowych fal koncentracji; galu - górny i arsenu - dolny dla kryształu z procesu 3.

również łatwo zauważyć (rys.8.4) asymetrię poszczególnych refleksów satelitarnych.

Te fakty przemawiają za próbą zbadania jego ewentualnej struktury obszarów koherentnego rozpraszania przy założeniu, że obszar dopuszczalnej zmienności parametrów będzie znacznie ograniczony w stosunku do obszaru przyjętego dla kryształów z procesów 2a i 2b. Profil eksperymentalny i profil teoretyczny, odpowiadający podstawowej fali modulacji dla kryształu z procesu 3 przedstawione są na rys.9.7.

Wykresy podstawowych fal koncentracji prezentowane są na rysunku 9.8, a parametry fali modulacji zamieszczone są poniżej:



9.1. Określenie realnej struktury kryształu 2a

9.1.1 Zbiór wtórnych fal koncentracji

Biorąc pod uwagę, przesłanki szczegółowo omówione powyżej założono, że:

1. Wartość fali koncentracji galu w kryształach 2a może zmieniać się w granicach od wartości minimalnej 0,462 do maksymalnej 0,472. Te zmiany dotyczą pierwszych siedemdziesięciu płaszczyzn fali koncentracji galu i ponieważ koncentracje galu i indu związane są zależnością:

$c_{In} = 1 - c_{Ga}$, w sposób oczywisty wyznaczają granice zmian wartości amplitudy fali indowej na tych płaszczyznach.

2. Długość fali modulacji zarówno galowo-indowej, jak również arsenowo-fosforowej może zmieniać się w granicach ± 1 płaszczyzna sieciowa.

Należy zwrócić uwagę na to, że skracanie fali Ga-In od strony InGaAs powoduje zubożenie obszaru, którego dotyczy, w gal oraz ind jednocześnie, wydłużenie zaś powoduje wzbogacenie rozpatrywanego obszaru galem i indem. Natomiast skracanie omawianej fali koncentracji od strony InP powoduje zubożenie obszaru tylko w ind, wydłużenie powoduje wzbogacenie też tylko indem. W analogiczny sposób skracanie fali As-P od strony InGaAs zuboża obszar w arsen, wydłużanie zaś wzbogaca i w końcu, skracanie fali As-P powoduje zubożenie obszaru w fosfor, a wydłużenie jej jest przyczyną wzbogacenia obszaru fosforem.

Opisane powyżej własności fal koncentracji wpływają na ustalenie się wynikowych rozkładów całkowitych ilości atomów rozpatrywanych pierwiastków w kryształach, wyznaczają też ich wartości średnie i współczynniki zmienności używane do podania końcowej charakterystyki realnej struktury badanego kryształu.

Wyznaczenie zbioru wtórnych fal koncentracji dla omawianego kryształu polegało na podzieleniu zakresu zmienności amplitudy fali koncentracji galu na 10 części, co 0,001 i przyjęciu możliwości skracania/wydłużania fali o jedną płaszczyznę sieciową od strony InGaAs i od strony InP.

Otrzymano 50 fal koncentracji, zarówno galowo- indowych, jak i arsenowo fosforowych, podzielonych na pięć grup:

a) grupa, oznaczona symbolem (0,0), w której całkowita liczba płaszczyzn sieciowych jest identyczna jak w fali podstawowej;

b) grupa, oznaczona symbolem (0,-1), w której całkowita liczba płaszczyzn sieciowych jest o jedną mniejsza niż w fali podstawowej i skrócenie fali zachodzi od strony InP;

c) grupa, oznaczona symbolem (0,+1), w której całkowita liczba płaszczyzn sieciowych jest o jedną większa niż w fali podstawowej i wydłużenie fali zachodzi od strony InP;

d) grupa, oznaczona symbolem (-1,0), w której całkowita liczba płaszczyzn sieciowych jest o jedną mniejsza niż w fali podstawowej i skrócenie fali zachodzi od strony InGaAs;

e) grupa, oznaczona symbolem (+1,0), w której całkowita liczba płaszczyzn sieciowych jest o jedną większa niż w fali podstawowej i wydłużenie fali zachodzi od strony InGaAs;

Dla każdej fali obliczono całkowite liczby galu, arsenu, indu oraz fosforu w obszarach, których dotyczą dane fale. Następnie dla każdej z nich policzono teoretyczny dyfrakcyjny profil rentgenowski (używając programu WSL).

Ponieważ przyjęta maksymalna zmiana wartości amplitudy fali koncentracji galu w obszarze InGaAs (na siedemdziesięciu płaszczyznach fali podstawowej) zmienia całkowitą liczbę galu od 32,34 do 33,04, czyli o nie całą jedność, natomiast np. skrócenie o jedną płaszczyznę od strony InP powoduje zmniejszenie całkowitej liczby fosforu z 46,7 do 45,7, czyli o wartość większą od jedności (podobnie jest w

przypadku As i P), to w celu uniknięcia zbyt dużych skoków całkowitych liczb In, As, P w kryształach przyjęto założenie, że obszary ze zmienioną długością fali koncentracji są cztery razy mniej liczne od tych, w których nie zachodzi zmiana długości fali.

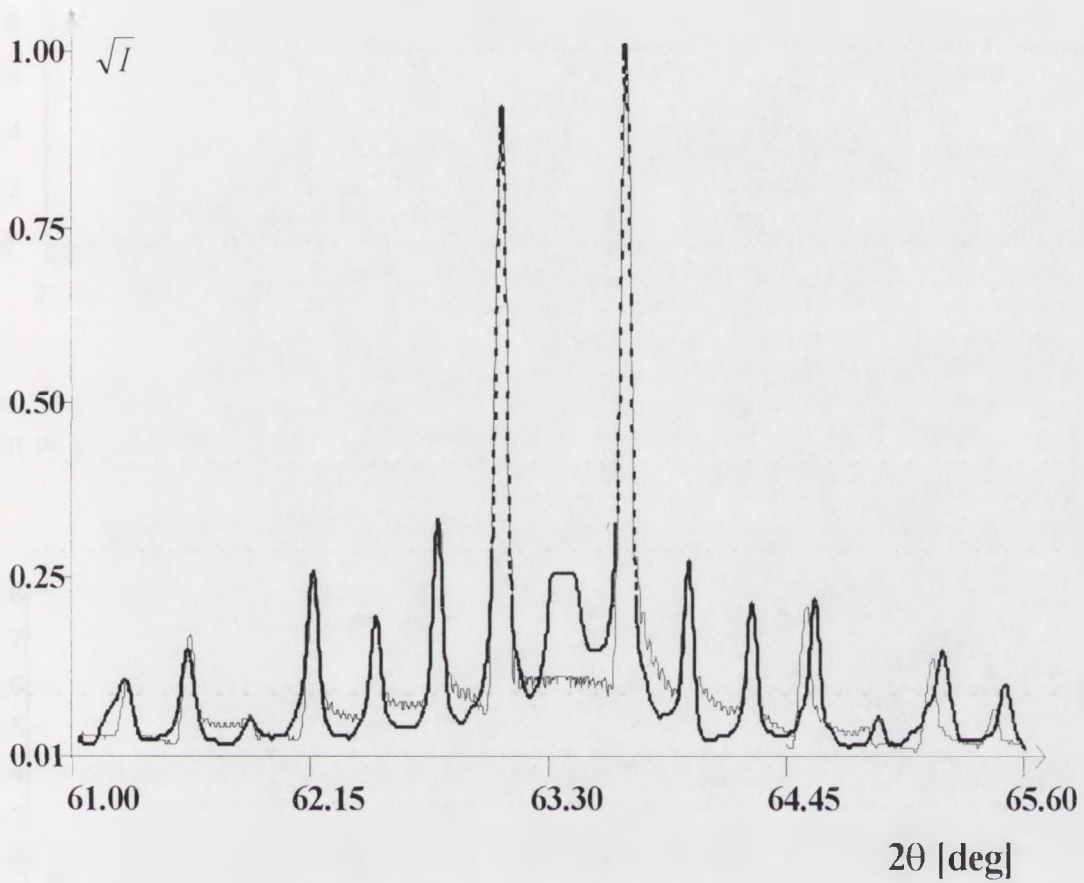
9.1.2. Profil teoretyczny

W celu znalezienia profilu teoretycznego, dopasowanego do eksperymentalnego, wykonywano szereg prób symulacyjnych polegających na dodawaniu do siebie otrzymanych profili dyfrakcyjnych z wagami mającymi interpretację prawdopodobieństwa znalezienia w kryształach obszaru koherentnego rozpraszania z falą koncentracji galu i arsenu dokładnie taką, jak przyjęta do obliczenia danego profilu dyfrakcyjnego.

Obliczenia przebiegały w następujący sposób:

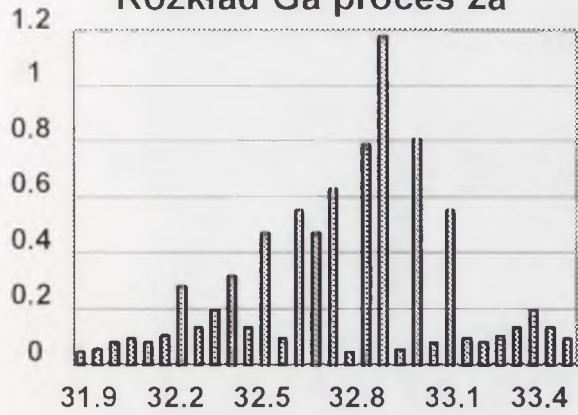
1. Tworzono profil dyfrakcyjny składający się z profilu fali o stałej w stosunku do podstawowej długości fali dla danej koncentracji Ga z założonego poprzednio przedziału, oznaczenie - $[X_i, 0, 0]$, następnie dodawano do tego profilu profile policzone dla fal z tą samą koncentracją galu, lecz pochodzące z grup (0,-1), (0,+1), (-1,0), (+1,0), zgodnie z przyjętym założeniem te profile były zmniejszane 4 razy, otrzymywano więc profil, który zgodnie z przyjętą konwencją można zapisać następująco:

$$P_i = [X_i, 0, 0] + 1/4[X_i, 0, -1] + 1/4[X_i, 0, +1] + 1/4[X_i, -1, 0] + 1/4[X_i, +1, 0].$$

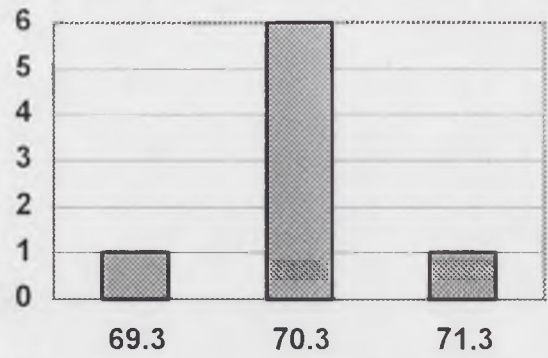


Rys. 9.9) Profil doświadczalny (krzywa przerywana) i teoretyczny (krzywa ciągła z widocznymi oscylacjami) dla kryształu z procesu 2a.

Rozkład Ga proces 2a



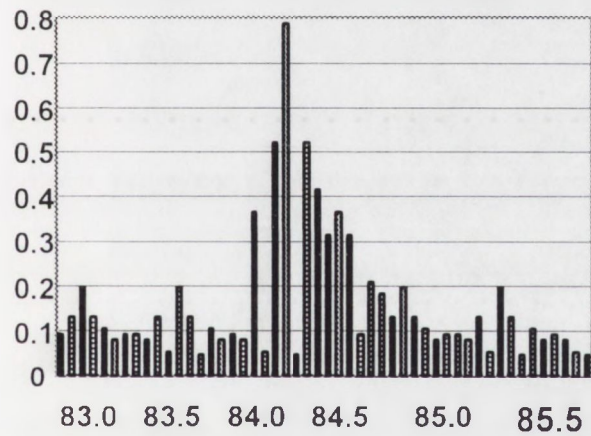
Rozkład As proces 2a



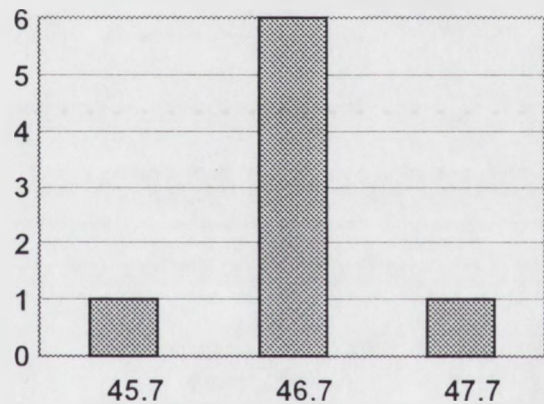
Rys. 9.10a) Rozkład całkowitej ilości galu w kryształach z procesu 2a.

Rys.9.10b) Rozkład całkowitej ilości arsenu w kryształach z procesu 2a.

Rozkład In proces 2a



Rozkład P proces 2a



Rys.9.10c) Rozkład całkowitej ilości indy dla kryształu z procesu 2a.

Rys.9.10d) Rozkład całkowitej ilości fosforu dla kryształu z procesu 2a.

2. Tworzono profil teoretyczny będący kombinacją liniową profili P_i , otrzymanych dla kolejnych wartości koncentracji galu z rozważanego zakresu:

$$P_t = A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + X_4 A_4 + \dots + X_5 A_5 + X_6 A_6.$$

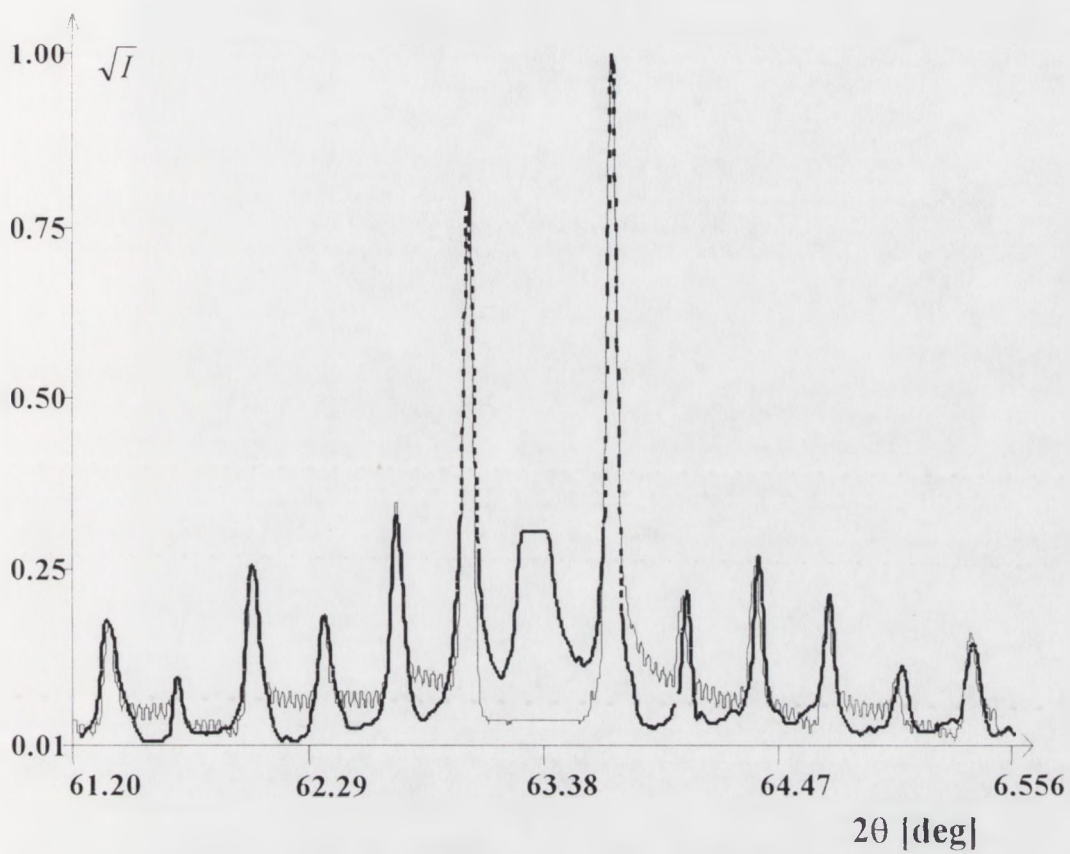
Znalezienie właściwego profilu teoretycznego polegało na dobraniu liczb A_i $0 < i < 11$, które mając interpretację prawdopodobieństw wystąpienia w kryształach obszarów koherentnego rozpraszania z koncentracją galu w InGaAs dokładnie równą X_i , służą do obliczania wynikowych rozkładów całkowitych ilości rozpatrywanych pierwiastków w kryształach oraz wyznaczenia ich wartości średnich i współczynników zmienności.

Profile teoretyczny i eksperymentalny dla kryształu z procesu 2a prezentowane są na rys.9.9, zestawienie zaś znalezionych współczynników A_i i odpowiadających im koncentracji galu X_i w tabeli 9.3.

Tabela 9.3. Zestawienie współczynników A_i dla kryształu z procesu 2a

X_i	0.462	0.463	0.464	0.456	0.466	0.467	0.468	0.469	0.470	0.471
A_i	0,0457	0,0523	0,0784	0,0915	0,0784	0,1045	0,1307	0,1961	0,1307	0,0915

Na rysunkach 9.10 a), b), c), d) przedstawiono rozkłady całkowitych liczb galu, arsenu, indu i fosforu w kryształach 2a. Tabela 9.4 zawiera zestawienie wartości średnich i współczynników zmienności dla tych pierwiastków.



Rys. 10.14) Profil teoretyczny (krzywa przerywana) i eksperymentalny (krzywa ciągła z widocznymi oscylacjami) dla kryształu z procesem 2b.

Tabela 9.4. Wartości średnie i współczynniki zmienności galu, indu arsenu i fosforu w kryształach 2a

	Ga	As	In	P
wartość średnia	32,781	70.3	84,218	46.7
współczynnik zmienności	0,00912	0,0071	0,0088	0,0135

9.2. Określenie realnej struktury kryształu 2b

9.2.1. Zbiór wtórnych fal koncentracji i profil teoretyczny

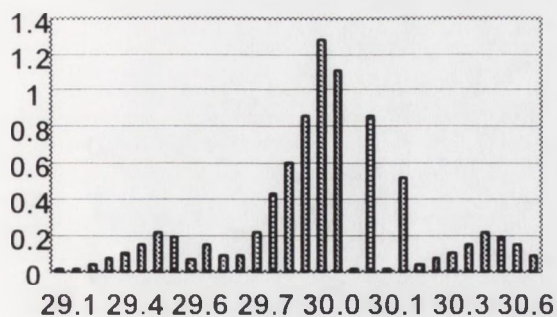
Wyznaczenie zbioru wtórnych fal koncentracji dla kryształu z procesu 2b przebiegało identycznie jak opisane powyżej, z tą różnicą, że wartość amplitudy fali koncentracji galu w kryształach 2b może zmieniać się w granicach od wartości minimalnej 0,470 do maksymalnej 0,479. Te zmiany dotyczą pierwszych sześćdziesięciu trzech płaszczyzn fali koncentracji galu w objętości InGaAs, pozostałe założenia były takie same.

Profile teoretyczny i eksperymentalny dla kryształu z procesu 2b prezentowane są na rys.9.11, zestawienie zaś znalezionych współczynników A_i i odpowiadających im koncentracji galu X_i w tabeli 9.5.

Tabela 9.5. Zestawienie współczynników A_i dla kryształu z procesu 2b

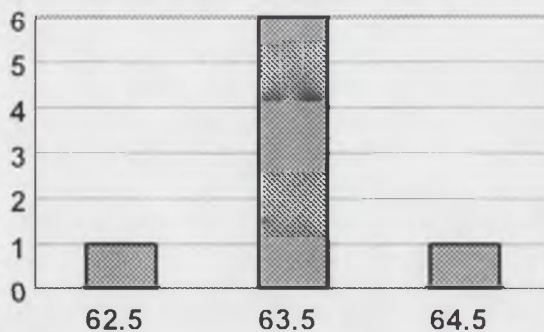
X_i	0.470	0.471	0.472	0.473	0.474	0.475	0.476	0.477	0.478	0.479
A_i	0,011	0,014	0,035	0,071	0,099	0,142	0,213	0,184	0,142	0,085

Rozkład Ga proces 2b



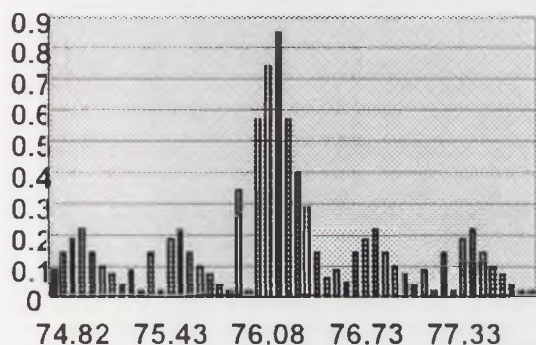
Rys.9.12a) Rozkład całkowitej ilości galu w kryształach z procesu 2b.

Rozkład As proces 2b



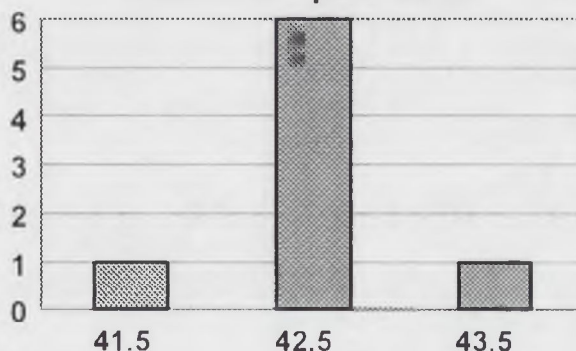
Rys.9.12b) Rozkład całkowitej ilości arsenu w próbce z procesu 2b.

Rozkład In proces 2b



Rys.9.12c) Rozkład całkowitej ilości indy w kryształach z procesu 2b.

Rozkład P proces 2b



Rys.9.12d) Rozkład całkowitej ilości fosforu w próbce z procesu 2b.

Na rysunkach 9.12 a), b), c), d) przedstawiono rozkłady całkowitych liczb galu, arsenu, indu i fosforu w kryształach 2b. Tabela 9.6 zawiera zestawienie wartości średnich i współczynników zmienności dla tych pierwiastków.

Tabela 9.6. Wartości średnie i współczynniki zmienności galu, indu arsenu i fosforu w kryształach 2b

	Ga	As	In	P
wartość średnia	29,981	63,5	76,019	42,5
współczynnik zmienności	0.0089	0.0099	0.0076	0.0148

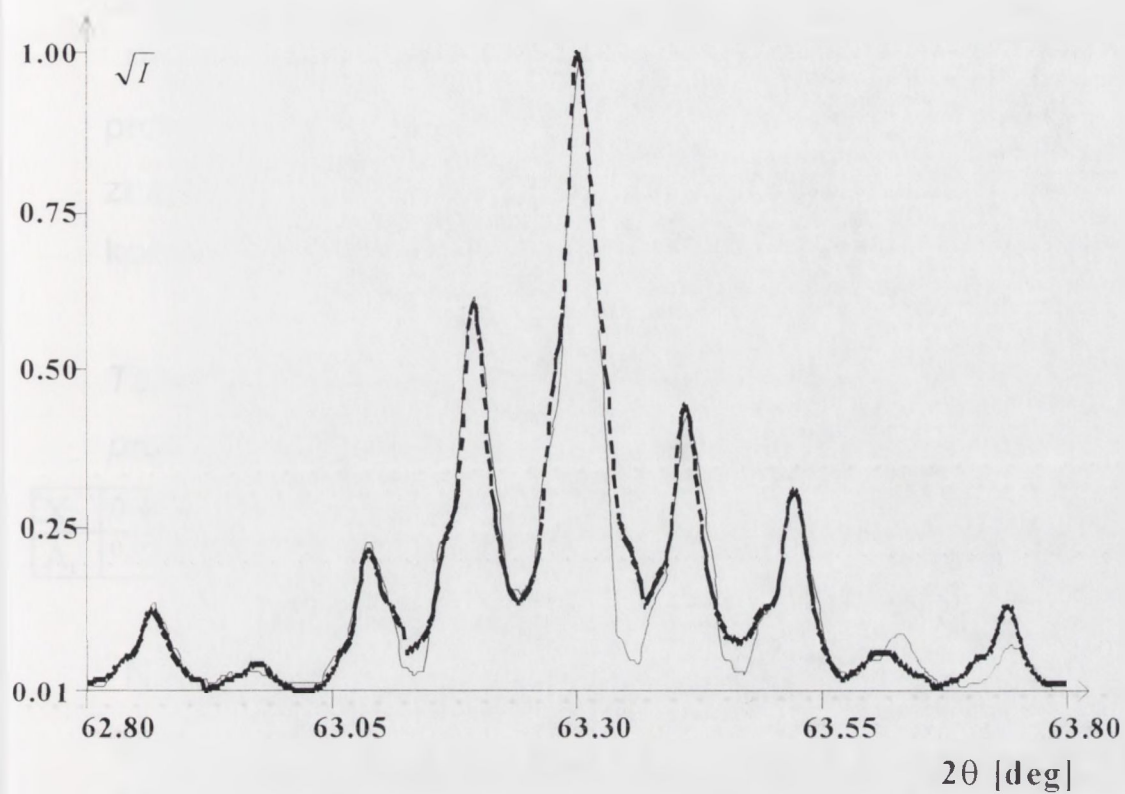
9.3. Określenie realnej struktury kryształu 3

9.3.1. Zbiór wtórnych fal koncentracji i profil teoretyczny

Ponieważ kryształ 3 podlegał obrotom podczas wzrostu, przy wyznaczaniu zbioru wtórnych fal koncentracji przyjęto założenie, że obszary ze zmienioną długością fali koncentracji nie występują w nim. Oznacza to, że grupy (0,-1), (0,+1), (-1,0), (+1,0) nie są brane pod uwagę, w związku z tym profil dyfrakcyjny $P_i = [X_i, 0,0]$ zależy jedynie od amplitudy galu w objętości InGaAs.

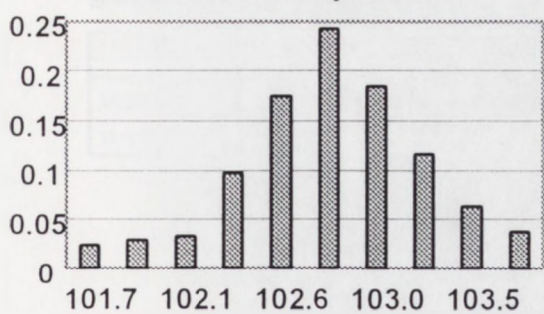
Poza tym postępowanie było identyczne jak poprzednio.

Przyjęto, że wartość amplitudy fali koncentracji galu w kryształach 3 może zmieniać się w granicach od wartości minimalnej 0,458 do maksymalnej 0,467. Te zmiany

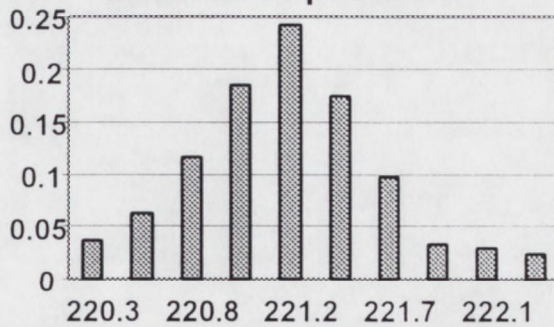


Rys.9.13) Profil eksperymentalny (linia przerywana) i teoretyczny (linia ciągła) dla kryształu z procesu 3.

Rozkład Ga proces 3



Rozkład In proces 3



Rys.9.14) Rozkłady galu oraz indu dla kryształu otrzymanego w procesie 3

dotyczą pierwszych 222 płaszczyzn fali koncentracji galu w objętości InGaAs

Profile teoretyczny i eksperymentalny dla kryształu z procesu 3 prezentowane są na rys. 9.13, zestawienie zaś znalezionych współczynników A_i i odpowiadających im koncentracji galu X_i w tabeli 9.7.

Tabela 9.7. Zestawienie współczynników A_i dla kryształu z procesu 3

X_i	0.458	0.459	0.460	0.461	0.462	0.463	0.464	0.465	0.466	0.467
A_i	0,0233	0,0291	0,0330	0,0970	0,1747	0,2427	0,1844	0,1165	0,0621	0,0368

Na rysunku 9.14 przedstawiono rozkład całkowitych liczb galu, arsenu, indu i fosforu w kryształce 3. Tabela 9.8 zawiera zestawienie wartości średnich i współczynników zmienności dla tych pierwiastków.

Tabela 9.8. Wartości średnie i współczynniki zmienności galu, indu arsenu i fosforu w kryształce 3

	Ga	As	In	P
wartość średnia	102,78	221,8	221,204	103,2
współczynnik zmienności	0,0049	0.0023	0	0

9.4. Miara niejednorodności i współczynnik doskonałości kryształu modulowanego

W celu ułatwienia dogodnego i szybkiego porównywania otrzymanych wyników wprowadza się dwa korespondujące ze sobą parametry: miarę niejednorodności kryształu - ξ i współczynnik jego doskonałości $\chi = 1 - \xi$.

Miarą niejednorodności kryształu jest liczba:

$$\varepsilon = \sqrt{\delta_{Ga}^2 + \delta_{As}^2 + \delta_{In}^2 + \delta_P^2}$$

δ_{Ga} , δ_{As} , δ_{In} , δ_P są współczynnikami zmienności rozkładu odpowiedniego pierwiastka w objętości kryształu modulowanego. Wartość $\xi = 0$ otrzymuje się dla idealnego kryształu i wtedy współczynnik doskonałości przyjmuje wartość równą jedności.

Proponowana metoda umożliwia również obliczenie koncentracji danego pierwiastka w kryształ, zdefiniowanych jako stosunek całkowitej liczby atomów danego pierwiastka do liczby wszystkich atomów tworzących kryształ. Posługiwanie się koncentracjami pozwala dokonywać porównań pomiędzy kryształami modulowanymi różniącymi się długością fali modulacji składu chemicznego, a także grubościami i jakością ewentualnych warstw pośrednich. Tabela 9.9 zawiera zestawienie koncentracji arsenu, galu, indu, fosforu i odpowiednie współczynniki zmienności wyznaczone dla badanych kryształów, jak również obliczone miary niejednorodności i współczynniki doskonałości.

Tabela 9.9) Koncentracje As, Ga, In, P, miary niejednorodności i współczynniki doskonałości badanych kryształów.

Atomy	Kryształ 1		Kryształ 3		Kryształ 2a		Kryształ 2b	
	koncentracja	wsp. zmienności	koncentracja	wsp. zmienności	koncentracja	wsp. zmienności	koncentracja	wsp. zmienności
Ga	0,1301	0,0	0,1584	0,0049	0,1401	0,0091	0,1414	0,0089
As	0,2837	0,0	0,3418	0,0023	0,3004	0,0071	0,2995	0,0099
In	0,3676	0,0	0,3408	0,0	0,3599	0,0088	0,3586	0,0076
P	0,2139	0,0	0,1590	0,0	0,1996	0,0135	0,2005	0,0015
miary	0,0	1,0	0,005	0,995	0,019	0,981	0,021	0,979
niejedn. i doskon.	ξ	ε	ξ	ε	ξ	ε	ξ	ε

Porównanie miar niejednorodności i współczynników doskonałości zamieszczonych w tabeli, a obliczonych przy zastosowaniu proponowanej metody, daje jasny obraz różnic występujących pomiędzy porównywanymi kryształami.

Kryształ pochodzący z procesu 1, wytworzony z zastosowaniem szybkich obrotów stolika, posiada współczynnik doskonałości równy jedności i może być uważany za doskonały monokryształ modulowany.

Kryształy 2a i 2b, otrzymane w tym samym procesie technologicznym bez obrotów stolika, mają najmniejsze i niewiele różniące się współczynniki doskonałości wynoszące odpowiednio dla kryształu 2a - 0,981 dla 2b - 0,979. Porównanie tych wielkości może prowadzić do wniosku, że kryształ znajdujący się w reaktorze od strony wlotu gazów roboczych jest nieco lepszy od kryształu ustawionego po stronie przeciwnej.

Kryształ 3 otrzymany w procesie z zastosowaniem obrotów charakteryzuje się współczynnikiem doskonałości równym 0,995 i może być uważany za znacznie lepszy od kryształów 2a i 2b.

9.5. Wnioski dotyczące prezentowanej metody określania realnej struktury półprzewodnikowych kryształów modulowanych

9.5.1. Hipotezy

Metoda określania realnej struktury kryształów modulowanych oparta została na następujących hipotezach:

1. Pomimo dążenia do laminarnego przepływu gazów roboczych w reaktorze w czasie wzrostu kryształu występują gradienty stężeń składników gazowych spowodowane sukcesywnym ubytkiem materiału w wyniku procesu osadzania, powodujące powstawanie lateralnych gradientów składu chemicznego w objętości kryształu.

2. Lateralne gradienty składu chemicznego powodują podział objętości kryształu na obszary o różnych rzutach gęstości elektronowej na wybraną płaszczyznę, i zgodnie z założeniami kinematycznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, zostają zerwane zależności fazowe pomiędzy promieniowaniem odbijanym przez sąsiednie obszary.

3. Zależność prędkości wzrostu kryształu od stężenia gazów roboczych powoduje powstanie obszarów w

kryształy w których są różne długości fali modulacji składu chemicznego.

4. W małej objętości kryształu modulowanego zarówno amplitudy fal koncentracji indu i fosforu jak i długości fal modulacji składu chemicznego podlegają ograniczonemu rozkładowi normalnemu.

Powyższe hipotezy zostały pozytywnie zweryfikowane w eksperymencie.

9.5.2. Ograniczenia i dokładność metody

Ograniczenia dotyczą jedynie przyjętych obszarów zmienności długości fali modulacji i amplitud domieszek ponieważ zostały one określone eksperymentalnie dla danego reaktora i źródeł gazów roboczych. Nie można wykluczyć, że zastosowanie alternatywnych źródeł gazów może w istotny sposób zmienić te wielkości.

Ocena dopasowania profilu teoretycznego i eksperymentalnego jest arbitralna, przy czym w pierwszym etapie należy osiągnąć możliwie najlepszą zgodność dopasowania współrzędnych środków ciężkości i maksymalnych natężeń dla fal podstawowych czyli dokładnie określić zarówno kształt (w sensie składu chemicznego warstwy przejściowej) jak i długość oraz amplitudę najczęściej występującej w kryształy fali modulacji.

Obliczany profil dyfrakcyjny wykazuje niejednakową czułość na zmiany poszczególnych parametrów strukturalnych, stąd różna dokładność ich wyznaczania.

Średnia długość fali modulacji składu chemicznego, odpowiedzialna za odległości w skali 2θ pomiędzy środkami ciężkości refleksów satelitarnych, określana jest z dokładnością 0,3%.

Średnia w objętości kryształu modulowanego odległość międzypłaszczyznowa równoległa do wektora falowego fali modulacji, odpowiedzialna za położenia wszystkich środków ciężkości składowych profilu, określana jest z dokładnością 0,3%.

Średnia amplituda fali koncentracji danego pierwiastka, odpowiedzialna zarówno za wartość średniej stałej sieciowej, średnią długość fali modulacji i stosunki maksymalnych natężeń poszczególnych składowych, wyznaczana jest z dokładnością 0,2%.

Całkowita liczba danego pierwiastka w kryształach (liczba proporcjonalna do całkowitej ilości atomów tego pierwiastka w objętości kryształu modulowanego) określana jest z dokładnością do 0,5% zaś koncentracja z dokładnością nie mniejszą od 1%.

9.6. Wnioski końcowe

Oparta na analizie wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na rentgenowski profil dyfrakcyjny metoda określania realnej struktury półprzewodnikowych kryształów modulowanych pozwala określać średnie wielkości istotnych tak z technologicznego jak i strukturalnego punktu widzenia parametrów, tak więc:

1. długości fali modulacji składu chemicznego,
2. odległości międzypłaszczyznowej w kierunku wzrostu,
3. amplitudy fali koncentracji danego pierwiastka,
4. wartości i współczynników zmienności galu, arsenu, indu, fosforu,
5. jakości i grubości warstwy pośredniej.

Na podstawie wyznaczonych wartości powyższych parametrów, oraz posługując się współczynnikami doskonałości, pozwala na wnioskowanie o jakości wytworzonego kryształu. Można więc ewentualnie, modyfikować warunki technologiczne i osiągać zakładane rezultaty [59].

PODSUMOWANIE

Celem pracy było zastosowanie techniki wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej i rozwinięcie kinematycznej teorii dyfrakcji dla zbadania wpływu obszarów koherentnego rozpraszania na rentgenowski profil dyfrakcyjny kryształów z modulacją składu chemicznego.

Opracowany materiał eksperymentalny składa się z profili dyfrakcyjnych półprzewodnikowych kryształów modulowanych (InGa)As/InP związków $A^{III}B^V$ zarejestrowanych przy pomocy skonstruowanego, w tym celu, wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego. Badane kryształy, wytworzone w ITME metodą MOCVD, różniły się technologicznymi parametrami wzrostu i długością fali modulacji składu chemicznego.

Wyniki eksperymentalne zinterpretowano w oparciu o wnioski wynikające z zaproponowanego w pracy modelu nieidealnego kryształu z modulacją składu chemicznego i opracowaną numeryczną metodę symulacyjną oraz własne procedury obliczeniowe, które na podstawie danych eksperymentalnych pozwalają na odtwarzanie profili dyfrakcyjnych.

Zaprezentowano statystyczne modele rozkładów istotnych strukturalnych parametrów takich jak: długość fali modulacji składu chemicznego, amplitud fal koncentracji i rozmiarów interfejsów. Szczegółowo przeanalizowano wpływ rozkładów tych parametrów na rentgenowski profil dyfrakcyjny.

Stosując metodę symulacji profili dyfrakcyjnych określono i porównano realne struktury badanych kryształów modulowanych. Oceniono przydatność i zakres stosowalności metody. Stwierdzono, że metoda pozwala określać średnie parametry strukturalne takie jak: długość fali modulacji składu chemicznego, koncentrację pierwiastka danego typu, amplitudy fal koncentracji, rozmiary i skład chemiczny interfejsu oraz wyznaczać ich współczynniki zmienności. Dokładność metody silnie zależy od wpływu jaki wywierają wymienione parametry na profil dyfrakcyjny jednak w żadnym przypadku nie była mniejsza od 1%.

Podczas realizacji niniejszej pracy otrzymywane wyniki były sukcesywnie publikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym [10], [21], [22], [24], [61] i w krajowych [23], [43], przez wystąpienia na konferencjach międzynarodowych [59], [62], [63], [64], krajowych [65-69], a również w formie wykładu [20].

LITERATURA

- [1] U.W.M. Du Mond, J.P. Youtz, Phys. Rev. 48 (1935) 703
- [2] L. Esaki, L.L. Chang, R. Tu, Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 12th (E. Kanda ed.) Keigaku publ. Tokyo (1970).
- [3] A.Y. Cho J. Appl. Phys. 41 (1970) 27-80.
- [4] W.T. Tsang, IEEE J. Quantum Electron. QE-20 (1984) 1119.
- [5] P.D. Dapkus, Annu. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 243.
- [6] B. Mroziwicz, M. Bugajski, W. Nakwaski, „Physics of Semiconductor Lasers” PWN, Warszawa 1991
- [7] B.F. Levine, J. Appl. Phys. 74, R1 (1994)
- [8] M.S. Selim Unlu, S. Strite, J. Appl. Phys. 78 (1995) 607.
- [9] C. Weisbuch, B. Winter, „Quantum Semiconductor Structures”, Academic Press 1991.
- [10] W. Strupiński, M. Czub, M. Wójcik, J. Gaca, J. Sass, B. Surma, Electron Technology 29, 2/3 (1996) 162
- [11] D.de Fontaine, „Local atomic arrangements studies by X-ray diffraction” Gordon & Breach, New York 1966.
- [12] A. Segmuller, A.E. Blakeslee, J. Appl. Cryst. 6 (1973)19.
- [13] I.K. Schuller, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1597.
- [14] H. Bohm, Acta Cryst. A.31 (1975) 662.
- [15] J.M.Vandenberg, R.A. Hamm, M. B. Panish, H. Temkin, J. Appl. Phys. 62 (4) (1987) 1278.
- [16] D.M. Vardanyan, H.M. Manoukyan, H.M. Petrosyan, Acta Cryst. A41 (1985) 218.

- [17] M.A.G. Halliwell, J. Juler, A.G. Norman, „Microscopy of Semiconducting Materials 1983” Inst. Phys. Conf. Ser.67 A.G. Cullis ed. London - Bristol 1983.
- [18] W.J. Bartels, J. Hornstra, D.J. Lobeek, Acta Cryst. A42 (1986) 539.
- [19] S.J. Barnett, J. of Cryst. Growth 103 (1990) 335-343.
- [20] M. Wójcik, J. Gaca, W. Strupiński, Pierwsze Ogólnopolskie Spotkanie N.T. Wysokorozdzielczej Dyfraktometrii i Topografii Rentgenowskiej Szklarska Poręba 14-17 września 1996.
- [21] M. Wójcik, J. Sass, J. Gaca, J. Phys.: Condens. Matter. 2 (1990) 265.
- [22] M. Wójcik, SPIE V1845 Liquid and Solid State Cryst. (1992).
- [23] M. Wójcik, J. Gaca, Materiały Elektroniczne 22 (1994) 34-43
- [24] J. Gaca, M. Wójcik, Appl. Phys. Lett. 65 (8) (1994) 977-979.
- [25] J. Kervarec, M. Baudet, J. Caulet, P. Auvray, J.Y. Emery, A.Regreny, J. Appl. Cryst. 17 (1984) 196.
- [26] S.N.G. Chu, A.T. Macrander, K.E. Strege, W.D. Johnson Jr., J. Appl. Phys. 57(2) (1985) 249.
- [27] J.M. Baribeau, Appl. Phys. Lett. 52(2) (1988) 105.
- [28] A.V. Drigo et al. J. Appl. Phys.66(5) (1989) 1975.
- [29] K. Nakajima, J. of Cryst. Growth 12b (1993) 511.
- [30] E.G. Wang et al., Superlattices and Microstructures 13(3) (1993)
- [31] J. Zou, D.H.J. Cockayne, B.F. Usher, J. Appl. Phys. 73(2) (1993) 619.
- [32] P.F. Fewster, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) A142.
- [33] J. Sass, Materiały Elektroniczne, 22(4) (1994) 19.

- [34] M. Leszczyński, Spotkanie N.T. Wysokorozdzielczej Dyfraktometrii i Topografii Rentgenowskiej Szklarska Poręba 14-17 września 1996.
- [35] P. Luger „Rentgenografia strukturalna monokryształów” PWN Warszawa 1989.
- [36] G.N. Ramachandran, R.S. Srinivasan „Fourier Methods in Crystallography Buerger ed. London 1990.
- [37] D.A. Neumann, H. Zabel, Appl. Phys. Lett. 43(1) (1983) 59.
- [38] P. Auvray, M. Baudet, A. Regeny, J. of Cryst. Growth 95 (1989) 288-291.
- [39] A. Leiberich, J. Levkoff, J. of Cryst. Growth 100 (1990) 330-342.
- [40] H. Nagai, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3789.
- [41] P. Maigne, A.P. Roth, J. Cryst Growth 118 (1992) 117.
- [42] M. Wójcik, J. Gaca, J. Sass, Suppl. Issue of the Zeits. fur Krist. (1992) 373.
- [43] J. Gaca, J. Sass, M. Wójcik, Materiały Elektroniczne 3(20) (1992) 47-63.
- [44] R.J. Delhez, J. Appl. Cryst. 8 (1975) 609.
- [45] J. Mignot, J. Appl. Cryst. 9 (1976) 460.
- [46] A. Gangulee, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 272.
- [47] W. Rachinger, J. Sc. Instrum. 25 (1948) 254.
- [48] H.C. Casey Jr., M. Panish, „Heterostructure Layers” Academic Press, N.Y. 1978.
- [49] International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press Birmingham England 1968.
- [50] H.P. Klug, L.E. Alexander, „X-Ray Diffraction Procedures” John Wiley & Sons N.Y. 1974.

- [51] M.A. Herman, D. Bimberg, J. Christen, J. Appl. Phys. Lett. 70 (1991) 2.
- [52] L. Samuelson, W. Seifert, „Metalorganic Vapour Phase Epitaxial Growth of Ultra-thin Quantum Wells and Heterostructures” Handbook of Crystal Growth 3 (1994) Elsevier Sci. B.V.
- [53] W. Strupiński, H. Zirath, H. Gronqvist, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 24.
- [54] S. Brandt, „Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych” PWN Warszawa 1974.
- [55] M. Krzysztofiak, A. Luszniwicz, „Statystyka” PWE Warszawa 1976
- [56] J.M. Vandenberg, J.C. Bean, R.A. Hamm, R. Hull, Appl. Phys. Lett. 52(14) (1988) 1153-1155.
- [57] J. Gaca, SPIE-Int. Soc. for Opt. Eng. 1845 (1992) 199-202.
- [58] J. Gaca, M. Wójcik, J. Przedmojski, XXXVIIIth Polish Cryst. Meet. Wrocław , Poland, 27-28.06 (1996)
- [59] W. Strupiński, M. Czub, J. Gaca, M. Wójcik, IPRM'96/ VII Int. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, Schwabisch-Gmund, 1996
- [60] K. Maurin, „Analiza” część II PWN Warszawa 1971.
- [61] J. Sass, J. Gaca, M. Wójcik, W. Strupiński, Electron Technology 26(2/3) (1996) 251.
- [62] „Inhomogeneous Modulated Structures” XIV Conf. on Appl. Cryst. Cieszyn 1990.
- [63] J.Sass, M. Wójcik, J.Gaca, „Substrate Reconstruction Growth in Semiconductor Multilayered Structure” XIV Europ. Cryst. Meet. Enschede Netherlands ,2-7 Aug, 1992

[64] Wójcik, J.Gaca, J.Sass, „Determination of the Coherent Scattering Domains Structure of Ga(As_{1-x}P_x)/GaAs Multilayered Crystal" XIV Europ. Cryst. Meeting Enschede The Netherlands 2-7 , Aug , 1992

[65] M. Wójcik, J.Gaca, J.Sass, „Inhomogeneous Modulated Structures" XIV Int. Conf. on Appl. Cryst. Cieszyn 1990

[66] M. Wójcik, J.Sass, J.Gaca, „The Width of the Satellite Reflections in the Non-Ideal Superlattice Model " IX Szkoła Fizyki i Zastosowan Monokryształów Jurata 1990

[67] M. Wójcik, „Determination of the Real Structure of the GaAs(P)/GaAs Modulated Crystals" 10-ta Szkoła Fizyki i Zastosowan Monokryształów i Materialow Cieklokrysztaleskich Zakopane 1992

[68] M. Wójcik, „XRD investigation of the real structure of the GaAs(P)/GaAs superlattice" Conference on solid and liquid crystals Zakopane 23-27 październik 1994

[69] J. Gaca, M. Wójcik, J. Przedmojski: „Numeryczne metody wyznaczania parametrów strukturalnych kryształów modulowanych" Konwersat. Rtg. Wrocław 1996