

Analiza rentgenowskiego widma periodycznej supersieci

Model jednowymiarowej supersieci (SL) został wprowadzony do opisu realnej struktury wielowarstwowej heteroepitaksji, sekwencji mikropasm bliźniaczych, struktur politypowych, struktury domenowej antyferroelektryków, struktury modulacyjnej stopów dwu- lub wieloskładnikowych po rozpadzie spinodalnym [2, 3, 5, 6, 9] i innych.

Pierwsze dwa wymienione zagadnienia mają ważne znaczenie aplikacyjne w układach mikroelektronicznych realizowanych na materiałach półprzewodnikowych z grupy $A^m B^V$.

Model powyższy opisuje także zadowalająco realną strukturę i porządek dalekiego zasięgu w cienkowarstwowych materiałach złożonych na przemian z cienkiej warstwy metalu nadprzewodzącego i warstwy metalu zwykłego [10, 11, 12].

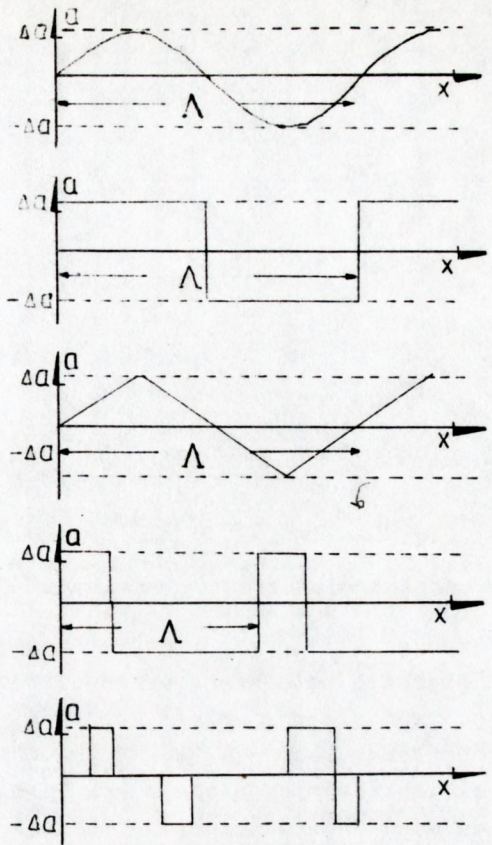
Na wymienionych strukturach bada się intensywnie w ostatnich latach nadprzewodnictwo w cienkowarstwowych materiałach. Wspólną cechą wymienionych struktur krystalicznych są lokalne zmiany stałej sieciowej i/lub czynnika struktury, występujące w jednym określonym kierunku w materiale, opisane za pomocą funkcji modulacji o okresie wielokrotnie większym od periodu identyczności w komórce elementarnej.

Do opisu własności tych struktur stosuje się zarówno periodyczne, jak i aperiodyczne funkcje modulacji oraz różne kształty fali modulacji (rys. 1).

Na podstawie modelu jednowymiarowej supersieci została opracowana teoria rozpraszania promieniowania X w modulowanych strukturach sieciowych w ujęciu:

- kinematycznym [1, 5, 9] - dla polikryształów,
- dynamicznym [5] - dla struktur monokrystalicznych.

W pracy [5] pokazano także, w jakich warunkach dozwolone jest stosowanie przybliżenia kinematycznego przy analizie struktur monokrystalicznych. Charakterystyczną cechą rentgenowskiego obrazu dyfrakcyjnego,



Rys. 1. Przykładowe kształty fali modulacji

typowego dla struktur modulowanych jest pojawianie się refleksów satelitarnych stowarzyszonych z węzłowym, braggowskim refleksem (hkl) (rys. 2).

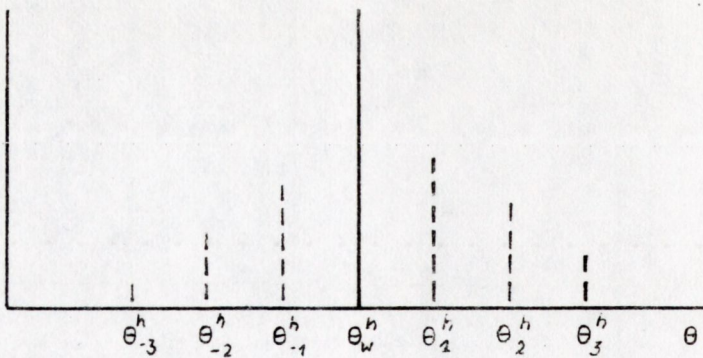
W ogólnym przypadku rozdzielczość składowych widma rentgenowskiego od supersieci jest tym większa, im mniejszy jest okres funkcji opisującej modulację (długość fali modulacji Λ).

Obydwie wymienione teorie opisują z zadowalającą dokładnością wzajemne relacje pomiędzy intensywnościami poszczególnych składowych widma oraz ich położenia w stosunku do refleksu węzłowego.

Zadanie analizy supersieci polega na wyznaczeniu z wykonanego obrazu dyfrakcyjnego różnych parametrów supersieci, tzn.:

- długość fali modulacji Λ (okres identyczności supersieci),
- amplituda modulacji stałej sieciowej Δa ,
- amplituda modulacji czynnika strukturalnego ΔF ,
- kształt fali modulacji,
- charakter modulacji (periodyczna, aperiodyczna funkcja modulacji).

W niniejszej pracy wykonano analizę supersieci występującej w stopie Alnico w stanie wysokiej koercji. Wymienioną własność magnetyczną



$$\theta_w^h = \arcsin \frac{\lambda h}{2a}$$

$$\theta_L^h = \arcsin \left[\frac{\lambda}{2} \left(\frac{L}{\Lambda} - \frac{h}{a} \right) \right] = -\theta_{-L}^h$$

— refleks węzłowy

--- refleksy satelitarne

Rys. 2. Schematyczny obraz rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego typowego dla struktur modulowanych

uzyskuje się przez izotermiczne wyżarzanie materiału w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Podczas obróbki termicznej przesycony roztwór stały α ulega rozpadowi spinodalnemu na dwie koherentne, izomorficzne fazy α_1 i α_2 , różniące się nieznacznie stałymi sieciowymi i składem chemicznym [6, 7, 8]. Supersieć złożona z fazy α_1 i α_2 warunkuje bezpośrednio określone własności magnetyczne stopu Alnico.

Do analizy supersieci wykorzystano teorię kinematyczną dyfrakcji i model z periodyczną funkcją modulacji uwzględniając w obliczeniach podstawową harmoniczną kształtu tej funkcji.

AMPLITUDY ROZPRASZANIA

Z teorii dyfrakcji dla supersieci z periodyczną zmianą składu chemicznego, opisaną falą sinusoidalną o długości Λ , wynika, że wyrażenie na amplitudę rozpraszania można napisać w postaci [1, 9]:

$$F^h(s) = \sum_{L=-\infty}^{\infty} F_L^h \mu \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right) \delta \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right) \quad (1)$$

gdzie $\mu \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right)$ jest czynnikiem wchodzącym w amplitudę rozpraszania, wyrażonym następująco

$$\mu \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right) = \frac{\sin \pi D \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right)}{\sin \pi a \left(s - \frac{L}{\Lambda} \right)} \quad (1a)$$

natomiast $\phi(s - \frac{L}{\Lambda})$ oznacza fazę funkcji rozpraszania i wyraża się następująco:

$$\phi(s - \frac{L}{\Lambda}) = \exp \left\{ -i\pi(D-a) \left(s - \frac{L}{\Lambda}\right) \right\} \quad (1b)$$

Czynnik F_1^h wchodzący w amplitudę funkcji rozpraszania można, dla ogólnego przypadku gdy w sieci występuje zarówno modulacja stałej sieciowej jak i czynnika strukturalnego, wyrazić przez:

$$F_0^h = f_h |J_0(h \cdot x)| \quad \text{dla } L=0 \quad (2a)$$

$$F_L^h = f_h |J_L(h \cdot x)| \cdot |1 - \text{sign}(L) \cdot \frac{\eta_h}{h \cdot x}| \quad \text{dla } L \neq 0 \quad (2b)$$

we wzorach (1-2) zastosowano następujące oznaczenia:

s - wektor sieci odwrotnej,

$L = 1, 2, \dots$ rząd refleksu satelitarnego,

f_h - czynnik strukturalny dla refleksu (h00),

$$\eta_h = \frac{\Delta f_h}{f_h} \quad \text{- względna amplituda modulacji czynnika struktury,}$$

$$x = \frac{\Delta a \Lambda}{a^2} \quad \text{- argument funkcji Bessela,}$$

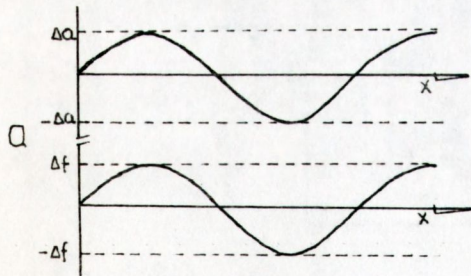
J_L - funkcje Bessela rzędu L ,

Δa - amplituda modulacji stałej sieciowej,

D - średnia wielkość obszaru koherentnego rozpraszania.

η_h we wzorze (2b) może przybierać zarówno wartości dodatnie jak i ujemne, dla $\eta_h > 0$ wartość czynnika struktury osiąga swoje maksimum w obszarach, gdzie istnieje maksimum stałej sieci (rys. 3a).

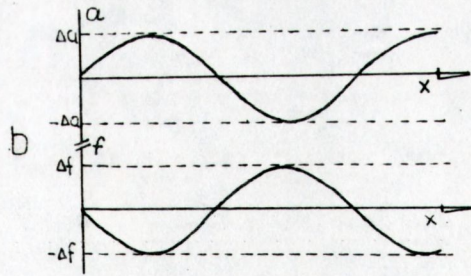
Dla η_h mniejszego od zera sytuacja jest dokładnie odwrotna, czynnik struktury ma maksimum w obszarach, gdzie stała sieci ma swoje minimum (rys. 3b).



$$a = a_0 + \Delta a \sin \frac{2\pi x}{\Lambda}$$

$$f = f_0 + \Delta f \sin \frac{2\pi x}{\Lambda}$$

Rys. 3a. Kształty fali modulacji dla $\eta_h > 0$



$$a = a_0 + \Delta a \sin \frac{2\pi x}{\Lambda}$$

$$f = f_0 - \Delta f \sin \frac{2\pi x}{\Lambda}$$

Rys. 3b. Kształty fali modulacji dla $\eta_h < 0$

Zgodnie ze wzorami (2a, 2b) amplituda rozpraszania dla refleksów węzłowych ($h00$) może być zapisana w postaci:

$$F^h(s) = f_h |J_0(hx)| \mu(s) \phi(s) + f_h \sum_{\substack{L=-\infty \\ L \neq 0}}^{\infty} |J_{|L|}(hx)| \mu\left(s - \frac{L}{\Lambda}\right) \times \dots \\ \dots \times |1 - \text{sign}(L) \frac{\eta h}{hx}| \phi\left(s - \frac{L}{\Lambda}\right) \quad (3)$$

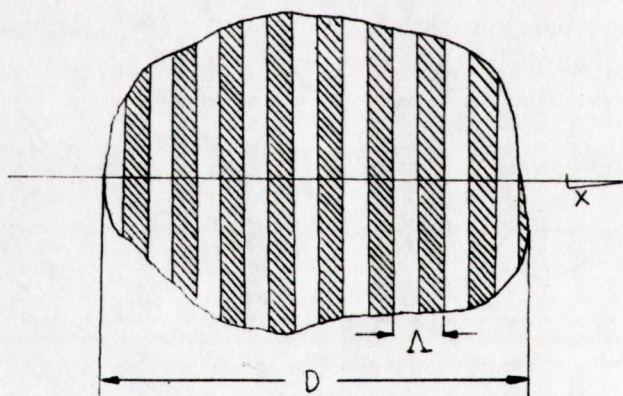
Widmo intensywności może być otrzymane z równania (3) za pomocą

$$I^h(s) = F^h(s) F^h(s)^* \quad (4)$$

gdzie gwiazdkę oznacza sprzężenie zespolone. Można wykazać, że prównania opisujące widmo intensywności dla interesującego nas przypadku supersieci z sinusoidalną falą modulacji stałej sieciowej i/lub czynnika strukturalnego zredukują się do postaci:

$$I^h(s) = (F_0^h)^2 \mu^2(s) + \sum_{\substack{L=-\infty \\ L \neq 0}}^{\infty} (F_L^h)^2 \mu^2\left(s - \frac{L}{\Lambda}\right) \quad (5)$$

Taka sytuacja ma miejsce wtedy, gdy wyrazy mieszane w równaniu (4) mogą być pominięte, tj. wtedy kiedy $\Lambda \ll D$, co oznacza, że długości fali modulacji jest dużo mniejsza od wielkości obszaru koherentnego rozpraszania (rys. 4).



- obszary o średnio większej stałej sieci
- obszary o średnio mniejszej stałej sieci

Rys. 4. Pojedynczy obszar koherentnego rozpraszania ze schematycznie zaznaczoną falą modulacji

W praktyce eksperymentalnej obserwowane widmo intensywności jest spłotem widma intensywności obserwowanego obiektu z funkcją aparaturową i może być zapisane w postaci:

$$g^h(s) = (F_0^h)^2 \mu^2(s) * \varrho_0^h(s) + \sum_{\substack{L=-\infty \\ L \neq 0}}^{\infty} (F_L^h)^2 \mu^2(s - \frac{L}{\Lambda}) * \varrho_L^h(s - \frac{L}{\Lambda}) \quad (6)$$

gdzie: $g^h(s)$ opisuje profil obserwowanej intensywności,

$\varrho_0^h(s)$ jest profilem refleksu węzłowego,

$\varrho_L^h(s - \frac{L}{\Lambda})$ jest profilem refleksu satelitarnego.

Ponieważ omawiany model stosuje się do sytuacji fizycznej, w której wielkości obszaru koherentnego rozpraszania są dostatecznie duże w stosunku do stałej sieci, czyli $\frac{D}{a} \gg 1$, to można w przybliżeniu napisać:

$$\mu^2(s) = \frac{\sin^2 \pi D s}{\sin^2 \pi a s} \approx \left(\frac{D}{a}\right)^2 \delta(s) = N^2 \delta(s) \quad (7)$$

Stosując powyższe przybliżenie równanie (6) może być napisane w postaci:

$$g^h(s) \approx N^2 (F_0^h)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(s-s') \varrho_0^h(s') ds' + N^2 \sum_{\substack{L=-\infty \\ L \neq 0}}^{\infty} (F_L^h)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(s - \frac{L}{\Lambda} - s') \varrho_L^h(s') ds' \quad (8)$$

Postać równania (8) umożliwia wykonanie całkowania.

Biorąc pod uwagę równania (2a, 2b) i dokonując całkowania można równanie (8) doprowadzić do postaci:

$$g^h(s) \approx A J_0^2(h \cdot x) \varrho_0^h(s) + A \sum_{\substack{L=-\infty \\ L \neq 0}}^{\infty} J_{|L|}^2(h \cdot x) (1 - \text{sign}(L) \frac{\eta h}{h \cdot x})^2 \varrho_L^h(s - \frac{L}{\Lambda}) \quad (9)$$

gdzie: $A = N^2 \cdot f_h$

Względy praktyczne przemawiają za tym, żeby obserwowane widmo intensywności przedstawić w skali θ oraz uwzględnić obie składowe spektralne $K \alpha_1$, $K \alpha_2$.

Do tego celu wykorzystano zależność:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (10)$$

Ponieważ wokół refleksu węzłowego ograniczamy się do małego zakresu wartości θ , w naszym przypadku $|\theta - \theta_w| \leq 0,8^\circ$ oraz przyjmując dla uproszczenia $\theta_w = 0$, gdzie θ_w - położenie środka ciężkości refleksu ($h00$), to przybliżając (10) wyrażenie

$$s \approx \frac{2 \theta}{\lambda}$$

i wstawiając je do (9) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 g^h(\theta) \approx & A J_0^2(h \cdot x) \varphi_0^h(\theta) + \frac{1}{2} A J_0^2(h \cdot x) \varphi_0^h(\theta - \Delta) + \\
 & + A \sum_{\substack{L=-4 \\ L \neq 0}}^4 J_{|L|}^2(h \cdot x) \left(1 - \text{sign}(L) \frac{\eta h}{h \cdot x}\right)^2 \varphi_L^h\left(\theta - \frac{\lambda L}{2\lambda}\right) + \\
 & + \frac{1}{2} A \sum_{\substack{L=-4 \\ L \neq 0}}^4 J_{|L|}^2(h \cdot x) \left(1 - \text{sign}(L) \frac{\eta h}{h \cdot x}\right)^2 \varphi_L^h\left(\theta - \frac{\lambda L}{2\lambda} - \Delta\right)
 \end{aligned} \quad (11)$$

gdzie: λ - długość fali promieniowania

Δ - odległość kątowna składowych spektralnych $K \alpha_1$, $K \alpha_2$

W celu wyznaczenia przybliżonych parametrów supersieci, których znajomość jest pożądana podczas komputerowego dopasowywania funkcji opisującej profil teoretyczny (11) do profilu obserwowanego, wygodnie jest posłużyć się stosunkami maksymalnych intensywności opisanych przez równania:

$$x^h = \frac{R^h}{R_L^h} \quad (12a)$$

$$\xi^h = \frac{R_L^h + 1}{R_L^h} \quad (12b)$$

gdzie: R_L^h - maksymalna intensywność L-tego wyrazu w widmie intensywności (11).

$$R_0^h = A(F_0^h)^2 \varphi_0^h(0) \text{ dla } \theta = 0 \text{ i } L = 0 \quad (13a)$$

$$R_L^h = A(F_L^h)^2 \varphi_L^h(0) \text{ dla } \theta = \frac{\lambda L}{2\lambda} \text{ i } L \neq 0 \quad (13b)$$

gdzie: $\Lambda = \frac{\lambda L}{2 \sin \theta_L} \approx \frac{\lambda L}{2 \theta_L}$

θ_L - współrzędne kątowe środka ciężkości L-tego wyrazu w widmie intensywności.

Przedstawione powyżej rezultaty teoretyczne zostały sprawdzone eksperymentalnie. Badano próbki stopu metalicznego Alnico zawierającego tytan [6, 7]. Badania rentgenowskie zostały przeprowadzone przy użyciu promieniowania charakterystycznego $\text{Cu}K\alpha$ z zastosowaniem monochromatora grafitowego przed licznikiem. Otrzymane eksperymentalnie dla dwóch próbek Alnico krzywe opisujące widmo intensywności są przedstawione na rysunkach 5a, 6a, 7a (linie —). W celu wyznaczenia przybliżonych wartości parametrów supersieci określono także z widma eksperymentalnego rzędne maksymalne (rys. 5b, 6b, 7b). Dokładne wyznaczenie parametrów supersieci wymagało ścisłego dopasowania do ekspery-

talnie obserwowanego profilu intensywności kształtu krzywej teoretycznej (wzór 11). Aby to osiągnąć, funkcje $\rho_o^h(\theta)$ i $\rho_L^h(\theta)$ występujące we wzorze (11) zostały zapostulowane jako funkcje gaussowskie:

$$\rho_o^h(\theta) = \exp\left\{-4 \ln 2 \left(\frac{\theta}{\sigma_o^h}\right)^2\right\} \quad (14a)$$

$$\rho_L^h(\theta) = \exp\left\{-4 \ln 2 \left(\frac{\theta}{\sigma_L^h}\right)^2\right\} \quad (14b)$$

gdzie: σ_o^h jest szerokością połówkową profilu węzłowego,

σ_L^h jest szerokością połówkową profilu L-tego satelity.

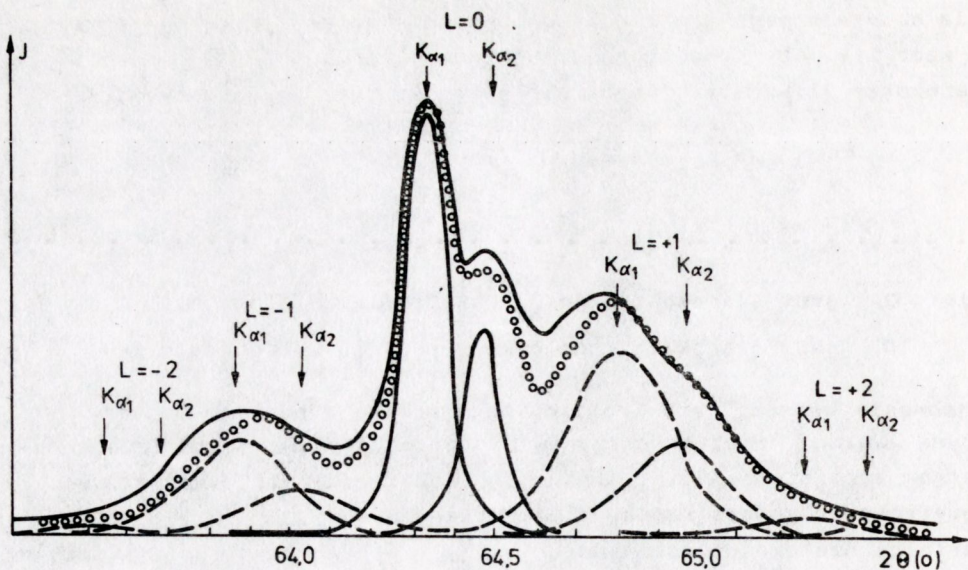
Dopasowanie kształtu obu profilów pokazane na rysunkach 5a, 6a, 7a (krzywa) zostało osiągnięte poprzez systematyczną zmianę parametrów supersieci Λ , Δa , η_h wokół wcześniej wyznaczonych parametrów, za pomocą rzędnych maksymalnych Λ_o , Δa_o , η_h^o i wartości szerokości połówkowych σ_o^h , σ_L^h w równaniu (11) przy założeniu, że $\sigma_L^h > \sigma_o^h$ i σ_L^h są stałe w funkcji L. Różnice pomiędzy szerokościami połówkowymi σ_o^h i σ_L^h mogą być wyjaśnione istnieniem w różnych obszarach koherentnego rozpraszania fal modulacji o różnych długościach Λ_n . Zgodnie ze wzorem (1a) w tym przypadku szerokości połówkowe profili refleksów satelitarnych mogą być większe niż szerokość połówkowa profilu refleksu węzłowego. Profile refleksów satelitarnych i węzłowych są efektem sumowania się intensywności pochodzących z różnych obszarów koherentnego rozpraszania.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami wyznaczony parametr Λ powinien być traktowany jako uśredniony po wszystkich obszarach koherentnego rozpraszania. Biorąc pod uwagę szerokości połówkowe σ_o^h i σ_L^h oraz parametry supersieci Λ , Δa , η_h , które są zamieszczone w tabeli 1, otrzymano zgodność pomiędzy teoretycznym i eksperymentalnym widmem intensywności w przypadku badanych próbek rys. (5a, 6a, 7a).

Tabela 1. Parametry supersieci badanych próbek Alnico i szerokości połówkowe funkcji Gaussa

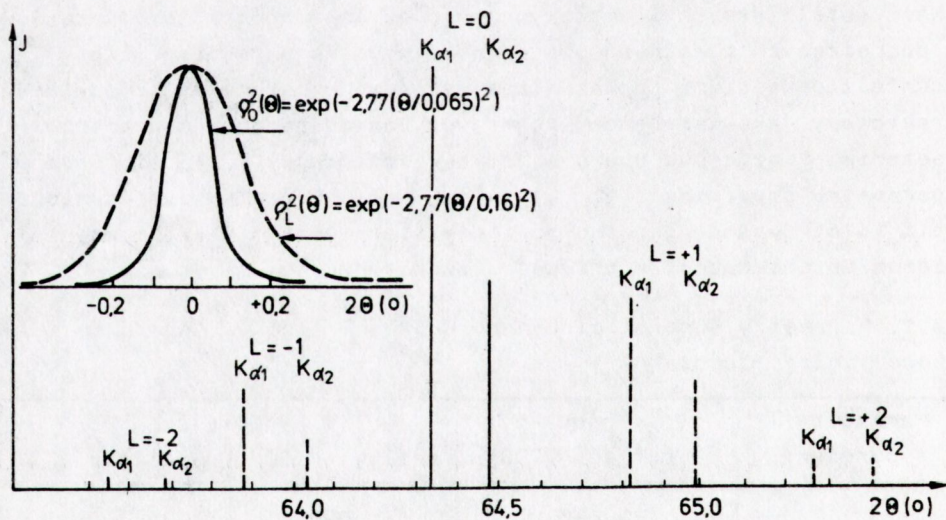
Parametry supersieci	Próbka 1, refleks (200)	Próbka 2	
		refleks (100)*	refleks (200)
σ_o^h	0,065	0,025	0,083
σ_L^h	0,160	0,085	0,150
Λ	212,0	425,0	425,0
Δa	0,024	0,013	0,013
η_h	-0,160	0,073	-0,180

* Pojawienie się refleksu nadstruktury (100) w próbce 2 jest przedyskutowane w pracy [7].

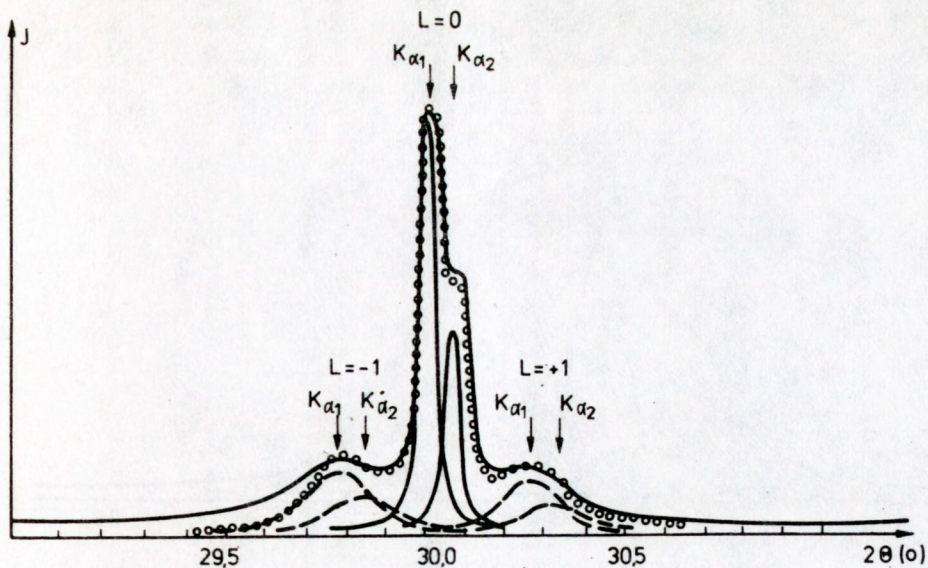


Rys. 5a. Widmo intensywności dla próbki 1, refleks (200),

— eksperymentalne, teoretyczne,
 --- refleksy satelitarne

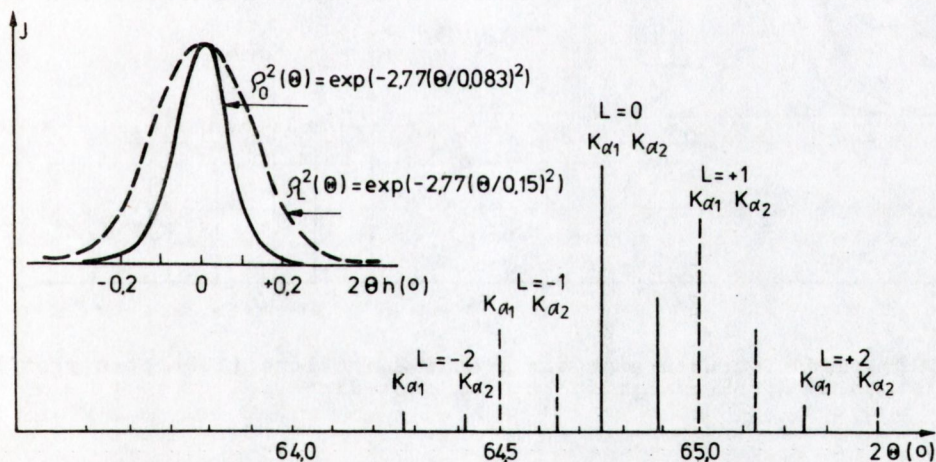


Rys. 5b. Rzędne strukturalne dla próbki 1, refleks (200) oraz profile przyjętych do aproksymacji funkcji gaussowskich

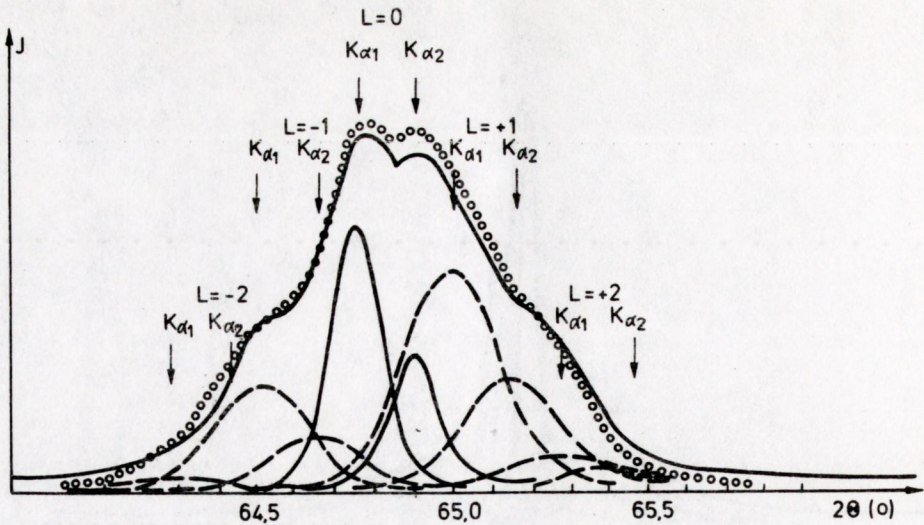


Rys. 6a. Widmo intensywności dla próbki 2, refleks (100)

— eksperymentalne, teoretyczne,
 --- refleksy satelitarne

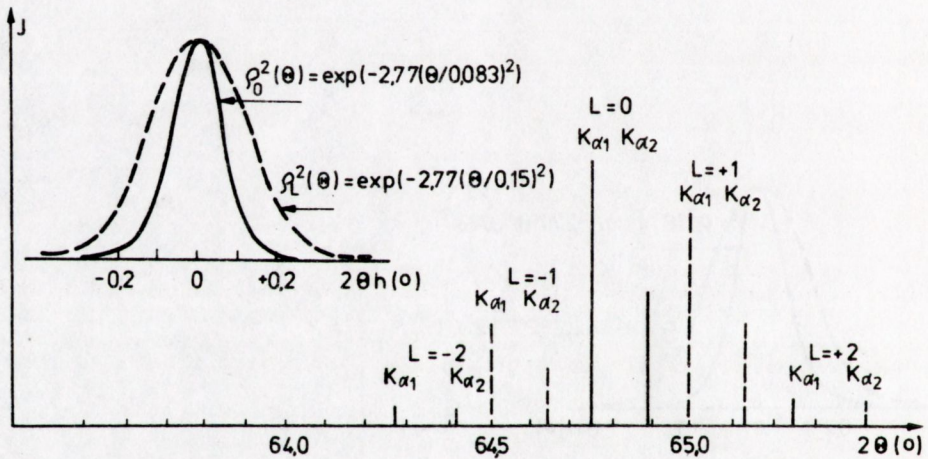


Rys. 6b. Rzędne strukturalne dla próbki 2, refleks (100) oraz profile przyjętych do aproksymacji funkcji gaussowskich



Rys. 7a. Widmo intensywności dla próbki 2, refleks (200)

— eksperymentalne, teoretyczne,
 --- refleksy satelitarne



Rys. 7b. Rzędne strukturalne dla próbki 2, refleks (200) oraz profile przyjętych do aproksymacji funkcji gaussowskich

WNIOSKI

Przedstawiona powyżej teoria ma zastosowanie wtedy, gdy modulacja struktury w każdym obszarze koherentnego rozpraszania jest z dobrym przybliżeniem opisywana za pomocą fali sinusoidalnej. Może być także stosowana dla innych kształtów fali modulacji (rys. 1) pod warunkiem, że argument funkcji Bessela $x < 1$. W tym przypadku bowiem ($x < 1$)

niezależnie od rzeczywistego kształtu fali modulacji dominującą rolę w dyfrakcji odgrywa podstawowa harmoniczna w rozkładzie fourierowskim kształtu fali [5, 9].

Metoda może być uogólniona dla dowolnych kształtów fali modulacji i argumentów funkcji Bessela $x > 1$ przez uwzględnienie wyższych harmonicznych w rozkładzie fourierowskim kształtu. Innym uogólnieniem teorii może być uwzględnienie w różnych obszarach koherentnego rozpraszania różnych długości fal modulacji. Wymienione kierunki rozwoju teorii będą przedmiotem dalszych naszych prac.

LITERATURA

1. de Fontaine D., Metall. Soc. Conf. 36, Gordon and Breach, New York, 1966
2. Korekawa M., Theorie der Satellitenreflexe, Habilitationsschrift der Ludwig-Maximilian-Universität München (1967)
3. Böhm H., Acta Cryst. A 31, 662, (1975)
4. Batels W., Hornstra J., Acta Cryst. A 42, 539, (1986)
5. Vardanyan D. M. i inni, Acta Cryst. A 41, 218, (1985)
6. Sass J., Gaca J., Wójcik M., XIV Int. Congr. of Crystallography 12-20 August 1987, Perth, Australia
7. Sass J., Gaca J., Wójcik M., Europ. Magn. and Appl. Conf., 14-16 September 1987, Salford, Anglia
8. de Fontaine D., Solid State Phys. 34, 34, (1979)
9. Gaca J., Wójcik M., Sass J., Phys. Lett. A 128, 211, (1988)
10. Schuller I. K., Phys. Rev. Lett. 44, 1597 (1980)
11. Jałochowski M., Mikołajczak P., J. Phys. F 13, 1973 (1983)
12. Jałochowski M., Mikołajczak P., Z. für Phys. B 56, 21 (1984)

(Tekst dostarczony 1988.06.01)