

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Juha-Matti Tili

PUOLIJOHDERAKENTEIDEN RÖNTGENDIFFRAKTION SOVITUS-
ANALYYSI

Kandidaatintyö

Espoo 12.12.2007

Työn ohjaaja:

DI Aapo Lankinen

Tekijä: Juha-Matti Tili

Työn nimi: Puolijohderakenteiden röntgendiffraktion sovitusanalyysi

Päivämäärä: 12.12.2007

Kieli: Suomi

Sivumäärä: 7+42

Tutkinto-ohjelma: Elektroniikka ja sähkötekniikka

Vastuuopettajat: Prof. Pertti Vainikainen ja TkT Juha Mallat

Ohjaaja: DI Aapo Lankinen

Työssä käsiteltiin epitaktisista monikerrosrakenteista mitatun röntgendiffraktiodatan analysointia käyränsovituksella, mitä varten kirjoitettiin tietokoneohjelma. Useasta yhdisteestä koostuvan kerroksen hilavakio ja Poissonin luku lasketaan Vegardin laista. Kerrokset ovat jännittyneet pinnan suunnassa, mikä venyttää niitä pinnan suunnassa ja kohtisuoraan. Kerrokset voivat olla osittain jännittyneitä.

Mielivaltaisen kiteisen aineen aallonpituusriippuvainen sähköinen susceptiivisuus esitetään Fourier-sarjan avulla, jonka komponentit lasketaan atomien muotoker-toimista, anomaalisen dispersio huomioivista Hönlin korjaustermeistä ja lämpötilariippuvuuden huomioivasta Debye-Waller-kertoimesta. Epitaktisten monikerrosrakenteiden röntgendiffraktion intensiteetti tulokulman funktiona lasketaan dynaamiseen diffraktioteoriaan liittyvän Takagi-Taupin-differentiaaliyhtälön iteraatiokaavamuotoisella ratkaisulla.

Röntgendiffraktiomittauksia analysoidaan sovittamalla simuloitu diffraktiokäyrä vastaamaan mitattua diffraktiokäyrää. Sovitukseen liittyvä inversio-ongelma ratkaistiin differentiaalievoluutioalgoritmilla, jossa käytetään pääkomponenttianalyysiä vähentämään mittausparametrien välisiä vuorovaikutuksia.

Mittausdatan analysointiin kirjoitettiin Javalla ja Matlabilla tietokoneohjelma, jonka käyttöliittymä laadittiin käyttäjien palautteen perusteella. Käyttöliittymällä on hyvin helppo laatia kerrosmalli, jonka tarkat ominaisuudet saadaan simuloitua käyrän sovitukselta mitattuun käyrään. Ohjelma osaa käyttää myös GNU Octavea ja siten toimii vaatimatta mitään kaupallisia osia.

Diffraktiokäyrien simulointikoodin toimivuutta testattiin vertailemalla sillä ja kahdella muulla ohjelmalla simuloituja kuvaajia yksi- ja monikerroksisille InGaAs-, GaAs- ja GaAsN-rakenteille. Ohjelmaa testattiin analysoimalla sillä mittaussarja, jonka tulokset on julkaistu aiemmin. Tietokoneohjelman havaittiin antavan samoja tuloksia kuin muutkin ohjelmat, ja sovitusalgoritmin havaittiin toimivan tehokkaasti.

Avainsanat: differentiaalievoluutio, epitaktinen monikerrosrakente, käänteisongelma, röntgendiffraktio

Esipuhe

Tämä kandidaatintyö on tehty Teknillisen korkeakoulun Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa. Työ pohjautuu laboratoriossa kahtena viime kesänä tekemääni kesätyöhön. Työssä käsitellään röntgendiffraktiomittausten teoriaa ja sillä saadun mitausdatan analysointiin kehittämäni tietokoneohjelmaa. Työ on hieman normaalia kandidaatintyötä laajempi johtuen vaativasta aiheesta. Vastaaventyyppinen röntgenheijastusmenetelmä ja siihen liittyvä tietokoneohjelma jätettiin työn laajuuden vuoksi työn ulkopuolelle.

Haluan kiittää johtaja Veli-Matti Airaksista ja dosentti Markku Sopasta mahdollisuudesta työskennellä laboratoriossa kahden kesän ajan. Haluan myös kiittää diplomi-insinööri Aapo Lankista, joka ohjasi kandidaatintyötäni. Ilman hänen arvokkaita kommenttejaan työ olisi vaikeaselkoisempi ja sisältäisi paljon virheitä. Lisäksi haluan kiittää diplomi-insinööri Jouni Tiilikaista, joka tutustutti minut puolijohteisiin, röntgenheijastukseen ja geneettisiin optimointialgoritmeihin, mitä ilman en olisi tehnyt tätä työtä.

Otaniemi, 12.12.2007

Juha-Matti Tilli

Sisältö

Tiivistelmä	ii
Esipuhe	iii
Sisällysluettelo	iv
Symbolit ja lyhenteet	v
1 Johdanto	1
2 Teoreettinen tausta	3
2.1 Kide ja hila	3
2.2 Epitaktiset kerrosrakenteet	6
2.3 Aineen vuorovaikutus röntgensäteilyn kanssa	9
2.4 Röntgendiffraktio	12
3 Tutkimusongelma ja -menetelmät	19
3.1 Käänteisongelma	19
3.2 Optimointialgoritmit	20
3.3 Sovitusohjelmat	28
4 Tulokset	32
4.1 Simuloitujen käyrien vertailu	32
4.2 Esimerkkimittauksia	34
5 Yhteenveto	39
Viitteet	41

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	Hilavektorit
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$	Käänteishilavektorit
\mathbf{r}	Paikkavektori
\mathbf{h}	Käänteishilan vektori, eli $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, jossa $h, k, l \in \mathbb{Z}$
$\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{D}, \mathbf{B}$	Sähkö- ja magneettikentän voimakkuudet ja vuontiheydet
\mathbf{P}	Polarisaatio eli dipolimomentti yksikkötilavuutta kohti
$\chi(\mathbf{r}), \chi_m(\mathbf{r})$	Sähköinen ja magneettinen susceptiivisuus paikan funktiona
$\chi_{\mathbf{h}}, \chi_{\bar{\mathbf{h}}}$	Vektoreita \mathbf{h} ja $-\mathbf{h}$ vastaavat susceptiivisuuden Fourier-kertoimet
i	Imaginääriyksikkö
V	Yksikkökopin tilavuus
ν	Poissonin luku
$R_x, \sigma_{xx}, \epsilon_{xx}$	Relaksaatio, jännitys ja venymä suunnassa x
d_x, d	Kiteen hilavakio suunnassa x , diffraktiotasojen välinen etäisyys
ω, ω_0	Kulmataajuus, ominaiskulmataajuus
λ	Aallonpituus
\mathbf{k}	Aaltovektori, jonka suuruus $ \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$
m_e	Elektronin massa
Z	Atomiluku eli elektronien määrä atomissa
\mathbf{x}	Elektronipilven keskimääräisen paikan poikkeama tasapainosta
$\rho_e(\mathbf{r})$	Elektronitiheys paikan funktiona
$F = f_1 + if_2$	Atomin sirontakerroin ja sen reaali- ja imaginääriosat
f, f', f''	Atomin muotokerroin ja Hönlín korjaustermit
B	Debye-Waller-B-kerroin
s	Muotokertoimen laskennassa käytetty suure, määritelmä $s = \frac{ \mathbf{h} }{4\pi}$
p	Okkupaatioluku
θ_B	Braggin kulma
θ	Tulevien ja lähtevien säteiden kulma heijastavista tasoista
ϕ	Heijastavien tasojen ja pinnan välinen kulma
e	Alkeisvaraus (luonnonvakio)
c	Valon nopeus (luonnonvakio)
ϵ_0, μ_0	Tyhjiön permittiivisyys ja permeabiliteetti (luonnonvakioita)
r_e	Klassinen elektronin säde (luonnonvakio)
\mathbf{C}	Kovarianssimatriisi
\mathbf{P}	Populaatiomatriisi
\mathbf{T}	Koordinaattirotaatiomatriisi
$\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_b$	Populaation i . yksilö ja paras yksilö
\mathbf{u}_i'	Uusi i . yksilö jota verrataan populaation i . yksilöön
$\mathbf{u}_{i,\text{mut}}$	Mutatoitava yksilö
$\mathbf{u}_{i,\text{mut}}'$	Mutatoitu yksilö
\mathbf{w}_i	Mutaatiovektori
\mathbf{v}_{i,r_k}	Populaatiosta satunnaisesti valittuja yksilöitä, $k \in \{1,2,3\}$

Merkinnät

x	Skalaari
\mathbf{v}	(Pysty)vektori
$\hat{\mathbf{v}}$	Yksikkövektori
\mathbf{A}	Matriisi (poikkeus: \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{B} , \mathbf{H} ja \mathbf{P} vektoreita)
$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$	Kahden vektorin skalaaritulo
(hkl)	Millerin indeksi tasolle, jonka normaalivektori on $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$
$(\bar{h}k\bar{l})$	Millerin indeksi, jossa osa indekseistä on negatiivisia
\mathbf{A}^T	Matriisin transpoosi
\mathbf{A}^{-1}	Käänteismatriisi
$[xyz]$	1×3 -vaakavektori
$[\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2\mathbf{v}_3]$	3×3 -matriisi, jonka sarakkeita ovat pystyvektorit \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 ja \mathbf{v}_3

Lyhenteet

XRD	röntgendiffraktio
DE	differentiaalievoluutio
PCA	pääkomponenttianalyysi
ICA	riippumattomien komponenttien analyysi
SI	kansainvälinen yksikköjärjestelmä
CGS	senttimetri-gramma-sekunti-järjestelmä

1 Johdanto

Röntgensäteilyn käyttökelpoisuus aineen rakenteen tutkimisessa perustuu röntgensäteilyn aallonpituuteen, joka on suuruusluokkaa 0,1 nm. Atomien välinen etäisyys kiinteässä aineessa on myös samaa suuruusluokkaa. Tästä syystä röntgensäteily on herkkä ilmiöille atomien etäisyyden mittakaavassa. [1, s. 11]

Ainetta, jossa atomit ovat järjestäytyneet säännöllisesti, kutsutaan kiteiseksi. Atomien elektronipilvi sirottaa säteilyä heikosti joka suuntaan. Koska atomit ovat järjestäytyneet säännöllisesti kiteessä, kaikista eri atomeista tiettyihin suuntiin sironneen säteilyn kulkeman matkan ero on aallonpituuden moninkerta. Sironnut säteily interferoi vahvistavasti. Näissä suunnissa havaitaan voimakasta röntgensäteilyä. Ilmiötä kutsutaan diffraktioksi. Diffraktio on puhtaasti aaltoliikkeeseen liittyvä ilmiö, joten se havaitaan myös muilla sähkömagneettisen säteilyn aallonpituuksilla, jos sopiva diffraktiohila on käytettävissä. Vaikka röntgensäteilyn vuorovaikutus aineen kanssa on heikkoa, atomeita on kiinteässä aineessa niin tiheästi, että diffraktioilmiö pystytään havaitsemaan. Röntgendiffraktiolla voidaan tutkia mitä tahansa kiderakenteista ainetta. Tärkein selville saatava aineen ominaisuus on kiderakenne, eli atomien paikat ja niiden väliset etäisyydet säännöllisessä hilassa. Jos diffraktio mitataan hyvin ohuesta kiteestä röntgensäteilyn tulokulman funktiona, suurimman intensiteetin kulman eli diffraktiokulman ympärillä havaitaan intensiteetin värähtelyä kulman funktiona, josta voidaan määrittää kiteen paksuus.

Jos näytteen rakenne tunnetaan täydellisesti, diffraktioilmiötä voidaan käsitellä laskennallisesti klassisen sähkömagnetismin teorialla. Käsittely perustuu Maxwellin lakeihin, joissa otetaan huomioon röntgensäteilyn ja aineen vuorovaikutusta kuvaava sähköinen susceptiivisuus. Näin saadaan laskettua teoreettisesti, minkälaisia mitaustulosten pitäisi olla. Yhtälöt ovat kuitenkin niin monimutkaisia, että mitaustuloksista ei voida laskea yksinkertaisten toimenpiteiden avulla näytteen rakennetta. Tämän tyyppisiä ongelmia kutsutaan käänteisongelmiksi. Erilaisia rakennevaihtoehtoja kokeilemalla voidaan yrittää etsiä sellainen rakenne, jonka mitaustulokset vastaavat mahdollisimman hyvin laskennallista käsittelyä. Jos näytteen rakenne on monimutkainen, kokeiltavien vaihtoehtojen määrä on valtava. Nykyiset tietokoneet eivät pysty käymään kaikkia vaihtoehtoja läpi kohtuullisessa ajassa. Kokeiltavien vaihtoehtojen määrää on siis rajoitettava jollain älykkäällä algoritmilla, jotta rakenne saataisiin selvitettyä mitaustuloksista riittävän nopeasti.

Tämän työn tavoitteena on kirjoittaa tietokoneohjelma, joka pystyy laskemaan fysiikkaalisen mallin avulla röntgendiffraktion intensiteetit monikerroksisista puolijohderakenteista ja selvittämään mitaustulosten perusteella rakenteiden ominaisuuksia etsimällä käänteisongelmalle numeerisesti ratkaisu. Tietokoneohjelmiin tehdään tehokkaat käyttöliittymät, jotta käyttäjä pystyisi helposti rajaamaan mitattavat suureet sellaisille väleille, että käänteisongelman ratkaisualgoritmi löytää tarkat mitattavien suureiden arvot tehokkaasti. Ratkaisualgoritmin on tarkoitus olla niin tehokas, että se pystyy löytämään käänteisongelman ratkaisun monimutkaisillekin rakenteille.

Kaikissa yhtälöissä käytetään yksikköjärjestelmänä SI-järjestelmää. Käänteishila

ja kompleksinen sähköinen susceptiivisuus on mahdollista määritellä usealla toisistaan poikkeavalla tavalla. Tässä työssä käänteisihila määritellään siten, että $\exp(\mathbf{h} \cdot \mathbf{k}) = 1$, ja kompleksinen sähköinen susceptiivisuus lasketaan aikariippuvuustekijällä $\exp(i\omega t)$, mikä tekee susceptiivisuuden imaginääriosasta negatiivisen.

Luvussa 2.1 esitetään kiteisten aineiden rakenteisiin liittyviä peruskäsitteitä. Luvussa esitellään kiteiden rakenteeseen olennaisesti liittyvä hila, joka on vektoriavaruuden kaltainen matemaattinen käsite. Myös röntgendifraktioilmiön kannalta olennainen käänteisihila esitellään. Luvussa 2.2 käsitellään työn kannalta olennaista puolijohdekerrosten kasvatusmenetelmää, epitaksiaa. Luvun pääpaino on kerrosten elastisuus.

Luvussa 2.3 kerrotaan, miten röntgensäteilyn ja aineen välistä vuorovaikutusta kuvaava susceptiivisuus lasketaan erilaisille aineille. Tämä luku on työn teoreettisin, ja se on vaikea ymmärtää asiaan perehtymättömille. Susceptiivisuuden laskenta vaatii useasta lähteestä saatavan tiedon yhdistelyä, joten susceptiivisuuden laskenta esitetään yksityiskohtaisesti.

Luvussa 2.4 käsitellään varsinaista työhön liittyvää mittaamenetelmää, eli röntgendifraktiota. Röntgendifraktioon liittyvä fysiikka esitetään vain lyhyesti, koska laskentaan liittyvä fysiikka perustuu vain yhteen lähteeseen. Asiasta kiinnostunut lukija saa lähteestä [2] lisätietoa.

Mittaustulosten analysointiin liittyvästä käänteisongelmasta kerrotaan luvussa 3.1. Luvussa 3.2 esitellään työssä käytettävä algoritmi, jolla käänteisongelma ratkaistaan. Käänteisongelma ratkaistaan tietokoneohjelmalla, jonka rakennetta, toimintaa ja käyttöliittymää kuvataan luvussa 3.3.

Luvussa 4.1 verrataan tässä työssä kirjoitetulla röntgendifraktio-ohjelmalla ja kahdella olemassaolevalla ohjelmalla, GID_sl:llä ja Philipsin röntgendifraktometrin omalla ohjelmalla, simuloituja käyriä. Luvussa 4.2 esitellään muutaman yksinkertaisen mittauksen analysointi ja vertaillaan mittaustuloksia aiemmin mitattuihin tuloksiin. Lisäksi tässä luvussa testataan, toimiiko sovitusalgoritmi monimutkaisilla kerrosrakenteilla.

2 Teoreettinen tausta

2.1 Kide ja hila

Kiteisessä aineessa atomit ovat asettuneet säännölliseen rakenteeseen, joka toistuu kolmessa ulottuvuudessa täyttäen koko avaruuden. Rakenteen toistuva yksikkö on suuntaissärmiö, jota kutsutaan yksikkökopiksi. Yksikkökopin määrittelee kolme vektoria, joita kutsutaan hilavektoreiksi ja jotka merkitään \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 . Kun tiedetään hilavektorit ja atomien paikat yksikkökopin sisällä, kidehila on yksikäsitteisesti määriteltä. Jos atomi sijaitsee yksikkökopin sisällä paikassa \mathbf{r} , kaikki vastaavien atomien paikat koko hilassa \mathbf{r}' saadaan yhtälöstä (1). [3]

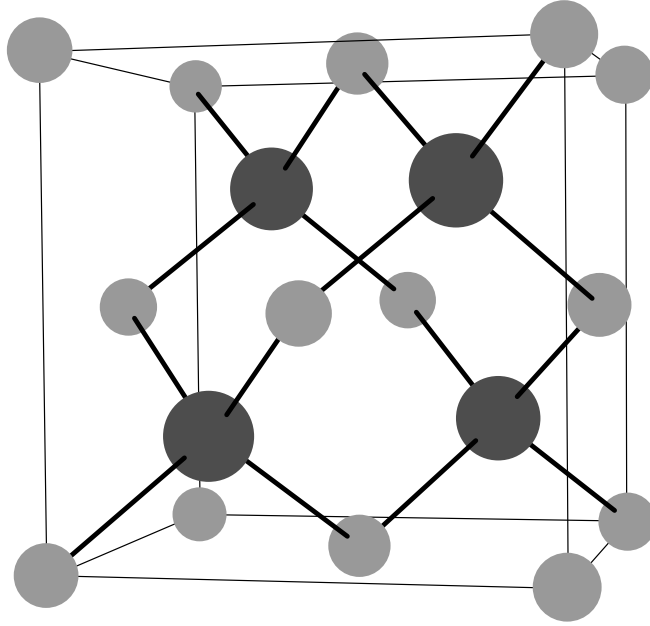
$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3, \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (1)$$

Yksikkökoppi ei tietenkään ole yksikäsitteinen, koska esimerkiksi kahdesta vierekkäisestä yksikkökopista koostuva rakenne toistuu myös kiteessä ja täyttää koko avaruuden. Tällaisen yksikkökopin sisällä on kuitenkin enemmän atomeita, joten yhtälö (1) antaa täsmälleen samat atomien paikat.

Sinkkivälkehila ja timanttihila ovat puolijohteissa yleisiä kidehiloja, jotka ovat hyvin yksinkertaisia. Niiden yksikkökoppina on kuutio. Tämän kuution sivua eli hilavektoreiden pituutta kutsutaan hilavakioksi. Sinkkivälkehila koostuu kahdesta erilaisesta atomista. Timanttihila on muuten samanlainen, mutta siinä nämä kaksi atomia ovat samoja. Kolmas puolijohteissa yleinen kidehila on wurtsiittihila, jonka rakenne näyttää tietystä suunnasta katsottuna kuusikulmaiselta. Tämänkin hilan yksikkökoppi voidaan kuitenkin esittää kuusikulmaiselta näyttävästä rakenteestaan huolimatta suuntaissärmiönä.

Kuvassa 1 on esitetty sinkkivälkehilan rakenne. Kuvassa atomeita on merkitty harmailla ja mustilla palloilla. Kuvassa harmaat atomit ovat yksikkökopin kulmissa ja yksikkökopin tahkojen keskellä. Mustat atomit ovat sijoittuneet samalla tavalla, mutta mustien atomien hilaa on siirretty jokaisen hilavektorin suuntaan neljänneshilavektorin verran. Yksikkökoppi olisi tietenkin voitu valita myös niin, että mustat atomit olisivat yksikkökopin tahkoilla ja kulmissa ja harmaat atomit sisällä. Sekä mustia että harmaita atomeita on yksikkökopissa neljä. Kuvaan on piirretty 14 harmaata atomia, mutta niistä vain neljä kuuluu tähän yksikkökoppiin. Koska yksikkökopit toistuvat kaikissa avaruuden ulottuvuuksissa, kahdeksan harmaata atomia on jokainen kahdeksan eri yksikkökopin kulmassa. On valittava käytäntö, joka määrittää, mihin näistä kahdeksasta yksikkökopista kulmassa oleva atomi kuuluu. Vastaavasti tahkon keskellä olevat harmaat atomit kuuluvat vain toiseen niistä yksikkökopeista, joiden reunalla ne ovat.

Koska atomit ovat sijoittuneet toistuvaan rakenteeseen, kiteen mikroskooppiset ominaisuudet ovat jaksollisia paikkamuuttujan funktioita. Röntgendiffraktion kannalta kiinnostavin ominaisuus on sähköinen susceptiivisuus $\chi(\mathbf{r})$, joka on skalaariarvoinen funktio. Sähköinen susceptiivisuus kuvaa aineen ja sähkökentän välistä vuorovaiku-



Kuva 1: Sinkkivälkehilan rakenne. Isoilla tummanharmailla ja pienillä vaaleanharmailla palloilla kuvataan atomeita. Atomien sidokset on merkitty paksuilla viivoilla. Sidoksia atomeihin, jotka eivät näy kuvassa, ei ole merkitty. Yksi atomi on aina sitoutunut neljään erityyppiseen atomiin. Kuvassa on yhden yksikkökopin sisällä tai reunalla olevat atomit. Yksikkökoppi on ohuilla viivoilla rajattu alue.

tusta. Röntgensäteilyn taajuuksilla magneettikentän ja aineen välinen vuorovaikutus on niin heikko, ettei sitä tarvitse ottaa huomioon. Funktion $\chi(\mathbf{r})$ jaksoja ovat hilavektorit \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 yhtälön (2) mukaisesti.

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r} + h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3), \quad \forall h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2)$$

Yksiulotteinen jaksollinen funktio $f(x)$ voidaan esittää Fourier-sarjan avulla kompleksisten eksponenttifunktioiden äärettömänä summana yhtälön (3) mukaisesti. Yhtälössä H on reaalityyppinen luku, joka käy läpi kaikki arvot, jolla yksiulotteisen funktion jakso a on myös kompleksisen eksponenttifunktion jakso. Tämä ehto voidaan esittää yhtälönä (4). Fourier-kertoimet f_H lasketaan yhtälöstä (5), jossa integraali otetaan yhden jakson yli ja jossa l on jakson pituus.

$$f(x) = \sum_H f_H \exp(iHx) \quad (3)$$

$$\exp(iHha) = 1, \quad \forall h \in \mathbb{Z} \quad (4)$$

$$f_H = \frac{1}{l} \int f(x) \exp(-iHx) dx \quad (5)$$

Fourier-sarja on yleistettävissä kolmeen ulottuvuuteen, jolloin funktio $\chi(\mathbf{r})$ voidaan myös esittää Fourier-sarjana. Kolmiulotteisessa Fourier-sarjassa skalaari H korvataan vektorilla \mathbf{h} , ja kompleksisessa eksponenttifunktiossa reaalilukujen tulo korvataan skalaaritulolla. Funktio $\chi(\mathbf{r})$ saadaan summasta (6), jossa \mathbf{h} käy läpi yhtälön (7) mukaiset arvot. Sarjan kertoimet $\chi_{\mathbf{h}}$ saadaan yhtälöstä (8), jossa tilavuusintegraali lasketaan yksikkökopin yli ja jossa V on tämän yksikkökopin tilavuus.

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \chi_{\mathbf{h}} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\exp(i\mathbf{h} \cdot (h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3)) = 1, \quad \forall h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (7)$$

$$\chi_{\mathbf{h}} = \frac{1}{V} \iiint \chi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) dV \quad (8)$$

Ongelmaksi jää niiden vektorin \mathbf{h} arvojen selvittäminen, joilla ehto (7) pätee. Tätä vektorien \mathbf{h} joukkoa kutsutaan käänteishilaksi. Kompleksinen eksponenttifunktio saa arvon 1 vain, kun sen argumentti on 2π :n moninkerta. Skalaaritulo ja hilavektorien kokonaislukukertoiminen lineaarikombinaatio voidaan kirjoittaa matriisimuotoon

$$\mathbf{h}^T [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] [hkl]^T = 2\pi m, \quad m \in \mathbb{Z}, \forall h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (9)$$

joka toteutuu jos ja vain jos käänteishilan vektorin transpoosin ja hilavektorimatriisin matriisitulon rivit ovat 2π :n moninkertoja. Ehto saadaan siis muotoon

$$\mathbf{h}^T [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] = 2\pi [n_1 n_2 n_3], \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (10)$$

josta voidaan ratkaista \mathbf{h} , jolle saadaan yhtälö

$$\mathbf{h} = 2\pi ([\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]^{-1})^T [n_1 n_2 n_3]^T, \quad (11)$$

mikä osoittaa, että käänteishila on matemaattiselta olemukseltaan samanlainen kuin hila, eli käänteishilan vektorit ovat kolmen vektorin kokonaislukukertoimisia lineaarikombinaatioita. Näitä vektoreita kutsutaan käänteishilavektoreiksi \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 ja \mathbf{b}_3 , ja ne saadaan yhtälöstä

$$[\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3] = 2\pi ([\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]^{-1})^T. \quad (12)$$

Yhtälöstä (12) saadaan hilavektorien ja käänteishilavektorien pistetulokaavat (13–14).

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi \quad (13)$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 0, \quad i \neq j \quad (14)$$

Käänteishila on käyttökelpoinen työkalu kaikkialla, missä tarvitaan sellainen vektori, jonka pistetulo paikkavektorin kanssa antaa yksiköttömän luvun. Fourier-sarjan

lisäksi tällaista vektoria tarvitaan tasojen esittämiseen. Avaruuden taso on yksinkertaisinta esittää normaalivektorinsa avulla, jolloin tason yhtälö on muotoa $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = C$, C vakio. Kide halkeaa yleensä sellaisten tasojen suuntaisesti, joissa atomit ovat sijoittuneet mahdollisimman yksinkertaisesti. Nämä tasot leikkaavat yksikkökopin kohdissa \mathbf{a}_1/h , \mathbf{a}_2/k ja \mathbf{a}_3/l , joissa h , k ja l ovat pieniä kokonaislukuja. Hila-vektorien ja käänteishilavektorien pistetuloaavoista (13–14) nähdään, että tällaisen tason normaalivektori on $\mathbf{h} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, kun valitaan $C = 2\pi$. Jos näitä samansuuntaisia tasoja kuvitellaan olevan avaruudessa tasavälein, siten että yksi taso on origossa ($C = 0$) ja toinen on tämä äsken kuvattu taso ($C = 2\pi$), näiden tasojen väliselle etäisyydelle saadaan yhtälö

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{h}|}, \quad (15)$$

josta saadaan käänteishilavektorin pituudelle laskentakaava

$$|\mathbf{h}| = \frac{2\pi}{d}. \quad (16)$$

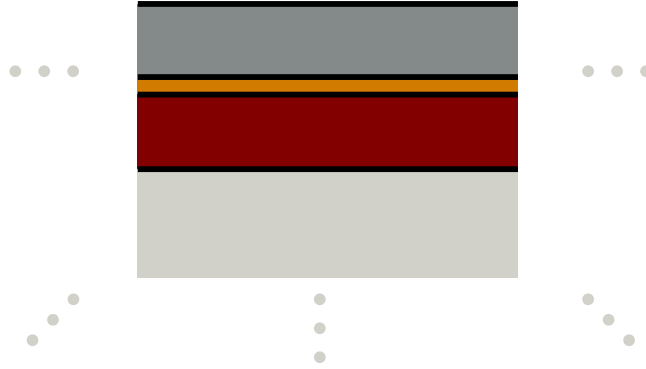
Tasojen suunnat ilmoitetaan yleensä Millerin indeksien avulla, joita merkitään (hkl) . Tämä tarkoittaa tasoa, jonka normaalivektori on $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Jos indeksin yläpuolella on viiva, se tarkoittaa että kyseinen indeksi on negatiivinen. Tason normaalivektori voidaan kertoa mielivaltaisella vakiolla, joten esimerkiksi (111) ja (222) tarkoittavat täsmälleen samaa tasoa. Samaa merkintää käytetään tosin myös muissa yhteyksissä, joissa tarvitaan käänteishilan vektoreita. Esimerkiksi röntgendiffraktion eri diffraktiokulmia vastaavat tasot voidaan esittää kätevästi Millerin indekseillä. Tällöin kuitenkin vektoreihin (111) ja (222) liittyvää diffraktiota ei havaita samalla kulmalla, koska röntgendiffraktiossa käänteishilavektorin suunnan lisäksi pituudella on merkitystä.

2.2 Epitaktiset kerrosrakenteet

Epitaksia on ohuiden puolijohdekerrosten kasvatusmenetelmä, jossa alustakiteen eli substraatin päälle kasvatetun kerroksen kiderakenne on jatkoa substraatin kiderakenteelle. Epitaksia voidaan jakaa homo- ja heteroepitaksiin. Homoepitaksiassa kasvatetaan substraatin päälle samaa puolijohdetta kuin mistä substraatti koostuu. Heteroepitaksialla tarkoitetaan epitaksiin, jossa substraatti ja kerros ovat eri puolijohteita. Epitaktisia kerroksia voidaan kasvattaa myös useita päällekkäin.

Tässä työssä tarkastellaan kuvan 2 kaltaisten rakenteiden karakterisointia röntgenmittauksilla. Paksun substraatin päälle on kasvatettu N homogeenista kerrosta, joilla jokaisella on oma koostumus. Rakenne oletetaan äärettömän leveäksi, ja substraatti oletetaan äärettömän paksuksi. Kerrosten väliset rajapinnat oletetaan yhdensuuntaisiksi. Röntgendiffraktiomittauksen tulosten analysoinnissa kerrosten oletetaan olevan aina epitaktisia.

Seuraavaksi käsitellään substraatin päälle kasvatetun yhden heteroepitaktisen kerroksen elastiikkaa. Käsitely on yleistettävissä monikerroksiseen rakenteeseen, mutta

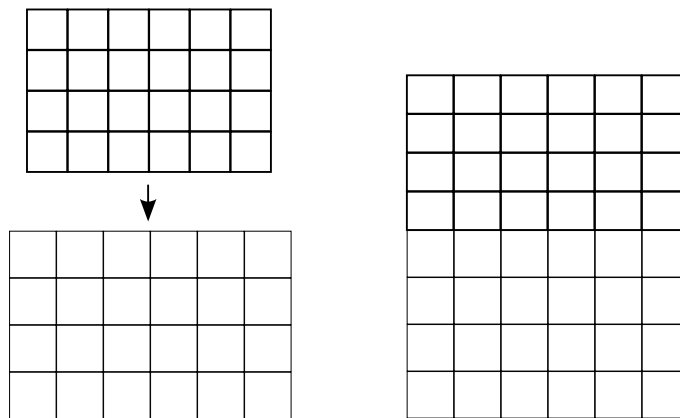


Kuva 2: Monikerrosrakenteen malli. Pohjimmaisoin kerros eli substraatti oletetaan äärettömän paksuksi, ja kaikki kerrokset oletetaan äärettömän leveiksi ja syviksi. Ylimmäisen kerroksen yläpuolella on ilmaa.

tällöin käsittelyssä käytettävät substraatin x - ja y -suuntaiset hilavakiot on korvattava kerroksen alapuolella olevan toisen kerroksen hilavakioilla.

Heteroepitaksiassa ohutkerroksen ja substraatin hilavakiot ovat erisuuruisia. Koska heteroepitaktisen ohutkerroksen kiderakenne on jatkoa substraatin kiderakenteelle, substraatin ja ohutkerroksen liitos saa ohutkerroksen jännittyneeseen tilaan. Ohutkerros venyy niin, että sen pinnan suuntainen hilavakio on sama kuin substraatilla. Substraatti ei veny, koska se on paljon ohutkerrosta paksumpi. Kuvassa 3 on havainnollistettu kerroksen venymistä. Tässä kuvassa ohutkerros venyy vaakasuunnassa (ja syvyyssuunnassa).

Venymistä pinnan suunnassa vastaa vastakkaisuuntainen venyminen kohtisuoraan. Tämä kohtisuora venyminen saadaan laskettua ohutkerroksen elastisista vakioista. Pystysuunnassa tiedetään, että jännitystä σ_{zz} ei ole. Pystysuuntainen venymä ϵ_{zz}



Kuva 3: Epitaktinen kerros venyy pinnan suuntaisesti, mihin liittyy vastakkaisuuntainen venymä kohtisuoraan pintaa vasten.

halutaan selville. Pinnan suuntaiset venymät ϵ_{xx} ja ϵ_{yy} saadaan laskettua ohutkerroksen todellisesta ja jännittymättömästä hilavakiosta. Leikkausjännitystä tai leikkausvenymää ei ole.

Venymät x -suunnassa määritellään

$$\epsilon_{xx} = \frac{d_x - d_{x,0}}{d_{x,0}}, \quad (17)$$

missä d_x on todellinen hilavakio x -suunnassa ja $d_{x,0}$ on hilavakio tässä suunnassa venymättömässä tilassa. Vastaava yhtälö pätee tietysti muihinkin suuntiin. Idealisella kerroksella d_x ja d_y ovat ohutkerrokselle samat kuin substraatille. [1, s. 18]

Epäideaalinen kerros ei ole välttämättä täysin venynyt x - ja y -suunnissa niin, että sen hilavakio olisi sama kuin substraatilla. Tällaisen kerroksen epäideaalisuutta voidaan kuvata relaksaatiolla, joka määritellään yhtälöllä

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{xx,ideal}(1 - R_x), \quad (18)$$

jossa $\epsilon_{xx,ideal}$ on ideaalisen kerroksen venymä, ϵ_{xx} on kerroksen oikea venymä ja R_x on relaksaatio x -suunnassa. Myös y -suunnan relaksaatio määritellään vastaavasti. [1, s. 18]

Venymä z -suunnassa saadaan laskettua x - ja y -suuntaisten venymien avulla lineaarisen elastiikan laeista, joista voidaan johtaa yhtälö

$$\epsilon_{zz} = \frac{-\nu}{1 - \nu}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}), \quad (19)$$

jossa ν on aineen Poissonin vakio kasvatussuuntaan. Vakio voi riippua suunnasta. [1, s. 16]

Kun venymä z -suunnassa tiedetään, yhtälöstä (17) voidaan ratkaista z -suuntainen hilavakio, jolle saadaan yhtälö

$$d_z = d_{z,0}(1 + \epsilon_{zz}). \quad (20)$$

Useasta yhdisteestä koostuvan kerroksen hilavakio voidaan laskea Vegardin laista. Tämän lineaarisen lain mukaan moniyhdistekerroksen hilavakio on yhdisteiden suhteellisilla pitoisuuksilla painotettu keskiarvo niiden hilavakioista. Poikkeama lineaarisuudesta on yleensä pieni ja hankala mitata. Jos yhdisteiden suhteelliset pitoisuudet ovat p_i ja hilavakiot d_i , moniyhdistekerroksen hilavakio on siis [1, s. 204]

$$d = \sum_i p_i d_i. \quad (21)$$

Myös Poissonin luvulle käytetään vastaavaa lineaarista lakia

$$\nu = \sum_i p_i \nu_i. \quad (22)$$

2.3 Aineen vuorovaikutus röntgensäteilyn kanssa

Aineen susceptiivisuuden laskeminen röntgentaajuuksilla perustuu yksinkertaiseen atomimalliin, jossa atomin positiivisesti varautuneen ytimen ympärillä on elektronipilveä kuvaava yhtäsuuri negatiivinen varausjakauma. Jos atomi ei ole sähkökentässä, varausjakauman keskiarvo on atomiytimen kohdalla, joten atomilla ei ole dipolimomenttia. Kun atomi asetetaan sähkökenttään, elektronipilvi siirtyy siten, että varausjakauman keskiarvo ei enää ole atomiytimen kohdalla. Syntyy ulkoista kenttää vastustava dipolimomentti.

Atomia mallinnetaan lineaarisella toisen kertaluvun differentiaaliyhtälöllä. Yhtälö perustuu klassiseen fysiikkaan ja on siten tarkkaan ottaen virheellinen, mutta auttaa ymmärtämään, mistä susceptiivisuus johtuu [3, s. 165]. Varausjakaumaan kohdistuva nettovoima oletetaan lineaariseksi poikkeaman funktioksi, mikä pätee pienillä poikkeamilla. Mukaan otetaan myös varausjakauman siirtymisnopeuteen verrannollinen vaimennustermi. Jos elektronipilvessä on vain yksi elektroni, liikeyhtälö on

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -2m_e \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} - m_e \omega_0^2 \mathbf{x} - e\mathbf{E}, \quad (23)$$

missä m_e on elektronin massa, e on alkeisvaraus, $2m_e \gamma$ on vaimennustermi, josta kaksi kertaa elektronin massa on otettu omaksi tekijäkseen, $m_e \omega_0^2$ on elektronipilveen kohdistuvan nettovoiman ja poikkeaman verrannollisuuskerroin, josta elektronin massa on otettu tekijäksi ja loput esitetään neliönä, \mathbf{E} on sähkökenttä ja \mathbf{x} on varausjakauman poikkeama normaalitilasta.

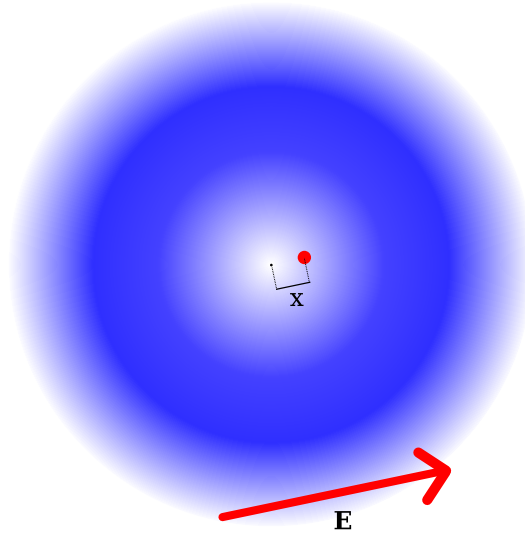
Koska sähkömagneettisessa säteilyssä kenttä värähtelee sinimuotoisesti, yhtälöön (23) sijoitetaan $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$. Aikaharmonisia kenttiä käyttämällä kentän ja poikkeaman vaihe-eroa on helpompi käsitellä, koska tällöin \mathbf{x} on verrannollinen \mathbf{E} :hen. Sinimuotoinen kenttä voidaan tietysti esittää kahden aikaharmonisen kentän summana, jossa yhden eksponenttifunktion taajuus on positiivinen ja toisen negatiivinen. Ratkaisuksi saadaan [1, s. 35]

$$\mathbf{x} = -\frac{e}{m_e(\omega_0^2 + 2i\gamma\omega - \omega^2)} \mathbf{E}. \quad (24)$$

Röntgensäteillä taajuus ω on suuri, joten ratkaisun (24) nimittäjän voidaan approksimoida olevan $-m_e \omega^2$. Approksimaatio aiheuttaa pienen virheen reaaliosaan ja unohtaa kokonaan imaginääriosan. Approksimaation tekemällä elektronin polarisaatioksi $\mathbf{P} = -\mathbf{x}e\rho_e(\mathbf{r})$ saadaan

$$\mathbf{P} = -\frac{e^2}{m_e \omega^2} \rho_e(\mathbf{r}) \mathbf{E} = -\frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 m_e c^2} \rho_e(\mathbf{r}) \mathbf{E}, \quad (25)$$

jossa λ on röntgensäteilyn aallonpituus, c on valon nopeus ja $\rho_e(\mathbf{r})$ on elektronitiheys. Yhtälö (25) pätee tietysti myös protoneille, mutta koska protonin massa on noin 1800-kertainen elektronin massaan nähden, riittää että pelkästään elektronit otetaan huomioon kokonaispolarisaatiota laskettaessa [1, s. 37].



Kuva 4: Atomimalli. Positiivisesti varautuneen ytimen (punainen pallo) ympärillä on negatiivisesti varautunut elektronipilvi. Tavallisesti elektronipilven varausjakauksen keskipiste on ytimen kohdalla, mutta sähkökenttä \mathbf{E} siirtää varausjakauman keskipistettä etäisyydelle \mathbf{x} atomiytimestä, mikä indusoi atomiin dipolin.

Sähköinen susceptiivisuus χ on polarisaation ja sähkökentän yksikötön verrannollisuuskerroin, jonka määritelmänä on yhtälö $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$. Yhtälöstä (25) saadaan susceptiivisuudelle yhtälö

$$\chi = -\frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2} \rho_e(\mathbf{r}) = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi} \rho_e(\mathbf{r}), \quad (26)$$

jossa

$$r_e = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2,81794 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (27)$$

on luonnonvakio, jota kutsutaan klassiseksi elektronin säteeksi. Sama yhtälö on lähteessä [1, s. 37], mutta siinä käytetään SI-järjestelmän sijasta CGS-järjestelmää.

Olettaen, että atomit ovat pistemäisiä, elektronitiheydelle saadaan esitys

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} Z_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}), \quad (28)$$

jossa $Z_{\mathbf{r}}$ on paikassa \mathbf{r} olevan atomin elektronien määrä ja $\delta(\mathbf{r})$ on kolmiulotteinen Diracin deltafunktio. Yhtälöt (26) ja (28) voidaan yhdistää ja sijoittaa luvussa (2.1) esitettyyn Fourier-integraaliin yksikkökopin yli (8). Susceptiivisuuden Fourier-kertoimiksi saadaan

$$\chi_{\mathbf{h}} = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} \sum_{\mathbf{r}} Z_{\mathbf{r}} \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}), \quad (29)$$

jossa summa lasketaan kaikkien yksikkökoppiin kuuluvien atomien yli.

Todellisuudessa $\chi_{\mathbf{h}}$ on kuitenkin hieman monimutkaisempi. Yhtälön (24) nimittäjää approksimoitiin, mikä jättää susceptiivisuuden imaginääriosan huomiotta ja muuttaa reaali-osaa hieman. Tämän approksimaation tarkkuus riippuu röntgensäteiden taajuudesta. Tietyillä taajuuksilla approksimaatio ei päde lainkaan, mitä kutsutaan anomaaliseksi dispersioksi[3, s. 165]. Atomit eivät myöskään ole pistemäisiä, vaan atomiytimen ympärillä on elektronipilvi, jolla on tietty varausjakauma. Varausjakauma riippuu myös lämpötilasta. Pistevarausapproksimaation tarkkuus riippuu käänteishilan vektorista \mathbf{h} . Fourier-sarjassa suuret käänteishilan vektorit vastaavat pieniä paikkaresoluutioita, joten suurilla käänteishilan vektoreilla pistevarausapproksimaatio on epätarkka. Lisäksi on huomioitava, että malli jolla yhtälö (24) johdettiin perustuu klassiseen fysiikkaan.

Nämä ilmiöt voidaan ottaa huomioon korvaamalla atomiluku $Z_{\mathbf{r}}$ sirontakertoimella $F_{\mathbf{r}}(\omega)$, joka kerrotaan lämpötilariippuvuuden huomioivalla Debye-Waller-kertoimella. Sirontakertoimen elektronien varausjakaumasta riippuvaa osuutta laskettaessa yhtälön (8) Fourier-integraali kiteen kokonaiselektronitiheydestä yksikkökopin yli muunnetaan yhden yksikkökopin sisältämien atomien elektronitiheyden Fourier-muunnokseksi koko avaruuden yli. Yksittäisen atomin elektronitiheyden Fourier-muunnosta $f(\mathbf{h})$ kutsutaan atomin muotokertoimeksi[3, s. 147]. Sirontakertoimeen lisätään myös taajuus- eli aallonpituusriippuvaiset atomikohtaiset termit, joita kutsutaan Hönlin korjaustermeiksi[3, s. 165].

Lähteessä [4] atomien muotokertoimet eli Fourier-muunnokset $f(\mathbf{h})$ on parametrisoitu approksimoimalla niitä funktioilla

$$f(s) = \sum_{i=1}^5 a_i \exp(-b_i s^2) + c, \quad (30)$$

jossa parametri $s = |\mathbf{h}|/(4\pi) = \sin(\theta_B)/\lambda$. Lähteessä [4] käytetään jälkimmäistä muotoa parametrille s , mutta luvussa 2.4 johdetun Braggin lain avulla voidaan molemmat muodot osoittaa samoiksi. Atomikohtaiset parametrit a_i , b_i ja c määrittävät siis atomin elektronitiheyden Fourier-muunnoksen.

Lähteessä [5] on taulukoitu sirontakertoimen reaali- ja imaginääriosien $f_1(\lambda)$ ja $f_2(\lambda)$ vakiokomponentit. Koska Hönlin korjaustermien riippuvuus diffraktiokulmasta eli käänteishilan vektorista on hyvin pieni[3, s. 166], lähteen [5] arvoja voidaan käyttää myös röntgendiffraktiossa tarvittavien susceptiivisuuden muiden Fourier-komponenttien laskennassa. Koska vakiokertoimelle $s = 0$, voidaan sirontakerroin ilmaista kahdella eri tavalla

$$F(\lambda) = f(0) + f'(\lambda) + if''(\lambda) = f_1(\lambda) + if_2(\lambda), \quad (31)$$

joista saadaan kaavat lähteen [5] taulukkoarvojen muuntamiseksi Hönlin korjaustermeiksi

$$f'(\lambda) = f_1(\lambda) - f(0) \quad (32)$$

$$f''(\lambda) = f_2(\lambda). \quad (33)$$

Elektronien lämpöliike muuttaa varausjakaumaa, mikä otetaan huomioon kertomalla sirontakerroin $F(\lambda)$ Debye-Waller-lämpötilakertoimella $\exp(-Bs^2)$, jossa s on määritelty samalla tavalla kuin muotokertoimen laskennassa. Debye-Waller-lämpötilakerroin perustuu oletukseen, että varausjakauma leviää pallosymmetrisen gaussisen jakauman mukaisesti[3, s. 149]. Tässä B on Debye-Waller- B -kerroin, jonka arvoja on taulukoitu lähteessä [6]. Jos B -kertoimia ei ole taulukossa, ne voidaan laskea Debyen lämpötilasta[6]. Debyen B -kertoimia ei tunneta kaikille alkuaineille, ja ne riippuvat atomin lisäksi siitä kiteestä, jossa atomi on[6]. Tämä johtuu siitä, että atomin lämpöliike riippuu sen ympärillä olevista atomeista[3, s. 148]. Jos alkuaineelle on taulukoitu useita B -kertoimia erilaisille kiteille, arvoista käytetään keskiarvoa, mitä ehdotetaan lähteessä [7].

Jos aine on seos, yhdellä paikalla voi olla yksi useammasta atomista. Esimerkiksi $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ on III- ja V-ryhmien atomeista koostuva puolijohde, jonka kidehila on sinkkivälkehila. Tämän aineen kiderakenteessa III-ryhmän atomin paikalla on todennäköisyydellä $p = 0,2$ alumiiniatomi ja todennäköisyydellä $p = 0,8$ galliumatomi. Todennäköisyyttä p kutsutaan okkupaatioluvuksi[3, s. 87]. Suskeptiivisuusyhtälössä (29) otetaan summaan sekä gallium- että alumiiniatomit, mutta nämä termit kerrotaan galliumin ja alumiinin okkupaatioluvuilla.

Lopullinen laskentakaava susceptiivisuudelle on siis

$$\chi_{\mathbf{h}} = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} \sum_{\mathbf{r}} p_{\mathbf{r}} (f_{\mathbf{r}}(s) + f'_{\mathbf{r}}(\lambda) + f''_{\mathbf{r}}(\lambda)) \exp(-Bs^2) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}), \quad (34)$$

jossa summa lasketaan kaikkien yksikkökopin atomeiden yli, V on yksikkökopin tilavuus, \mathbf{r} on atomin paikka, $p_{\mathbf{r}}$ on okkupaatioluku, r_e on klassinen elektronin säde, λ on röntgensäteilyn aallonpituus ja $s = |\mathbf{h}|/(4\pi)$. Yksikkökopin tilavuudessa V ja käänteishilavektorin pituudessa $|\mathbf{h}|$ on otettava huomioon yksikkökopin venyminen (luku 2.2). Käytännössä käänteishilavektorin pituus on yksinkertaisinta laskea kaavalla (16). Pistetulo $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ lasketaan esittämällä atomin paikka \mathbf{r} hilavektorien reaalikertoimisena lineaarikombinaationa, esittämällä \mathbf{h} käänteishilavektorien kokonaislukukertoimisena lineaarikombinaationa ja käyttämällä pistetulokaavoja (13–14). Lähteessä [5] taulukoitujen arvojen perusteella saadaan atomikohtaiset aallonpituusriippuvat Hönlin korjaustermit $f'_{\mathbf{r}}(\lambda)$ ja $f''_{\mathbf{r}}(\lambda)$, jotka lasketaan kaavoista (32–33). Muotokeroinfunktio $f_{\mathbf{r}}(s)$ on määritelty yhtälössä (30), jonka atomikohtaiset taulukkoarvot a_i , b_i ja c saadaan lähteestä [4]. B on Debye-Waller- B -kerroin, joka otetaan joko suoraan taulukosta tai lasketaan taulukoidun Debyen lämpötilan avulla[6].

2.4 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (XRD) on ilmiö, jossa kiderakenteessa olevat säännöllisesti järjestäytyneet atomit sirottavat säteilyä joka puolelle palloaaltona, joka interferoi tietyissä suunnissa vahvistavasti. Näitä suuntia kutsutaan diffraktiosuunniksi. Diffraktioilmiötä voidaan kuvata kahdella diffraktioteorialla, jotka ovat kinemaattinen diffraktioteoria ja dynaaminen diffraktioteoria. Kinemaattisessa diffraktioteoriassa olete-

taan, että kiteeseen saapuu tasoaalto, jonka intensiteetti pysyy vakiona. Näinhän ei tietenkään oikeasti ole, sillä atomien sirottaman säteilyn interferenssi vaikuttaa myös kiteeseen saapuvaan tasoaaltoon. Dynaamisessa diffraktioteoriassa sirontailmiötä käsitellään sähköisen suskeptiivisuuden avulla, ja diffraktioilmiö saadaan Maxwellin yhtälöiden ratkaisusta. Kinemaattinen diffraktioteoria on tärkeä ymmärtää, koska myös dynaamisessa diffraktioteoriassa tarvitaan kinemaattiseen diffraktioteoriaan liittyviä käsitteitä.

Oletetaan kinemaattisen diffraktioteorian mukaisesti, että kiteeseen saapuu aikaharmoninen tasoaalto

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{A}_0 \exp(-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) = \mathbf{E}_{0,0} \exp(i\omega t), \quad (35)$$

jonka aikariippuvuus piilotetaan käsittelemällä aikaharmonisen kentän kerrointa. \mathbf{k}_0 on säteilyn aaltovektori ja \mathbf{A}_0 on sähkökentän värähtelyamplitudi. Kiteestä diffraktoituu tiettyihin suuntiin aikaharmonisia tasoaaltoja, joiden kertoimet ovat

$$\mathbf{E}_{1,0} = \mathbf{A}_1 \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}), \quad (36)$$

jossa aaltovektoreiden pituudet ovat samat, eli $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_0|$, koska säteilyn taajuus ei muutu.

Oletetaan, että jokainen hilapiste heijastaa säteilyä tietyllä heijastuskertoimella k siten, että $|\mathbf{E}_{j,1}| = k|\mathbf{E}_0|$, jossa $\mathbf{E}_{j,1}$ on kyseisestä hilapisteestä r_j sironneen säteilyn osuus lähtevästä tasoallost. Diffraktio tapahtuu, kun kaikista hilapisteistä sironnut säteily on samassa vaiheessa tarkasteltuna esimerkiksi pisteessä $\mathbf{r} = 0$. Kun otetaan huomioon tulevan tasoalton vaihesiirto origosta pisteeseen \mathbf{r}_j , heijastuskerroin ja lähtevän säteilyn vaihesiirto takaisin origoon, saadaan aikaharmonisen sirontakentän kertoimeksi origossa

$$\mathbf{E}_{j,1,0} = \hat{\mathbf{u}}|\mathbf{A}_0| \exp(-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_j)k \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j) = \hat{\mathbf{u}}|\mathbf{A}_0|k \exp(i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j), \quad (37)$$

jossa $\hat{\mathbf{u}}$ on yksikkövektori, joka määrittää sähkökentän suunnan.

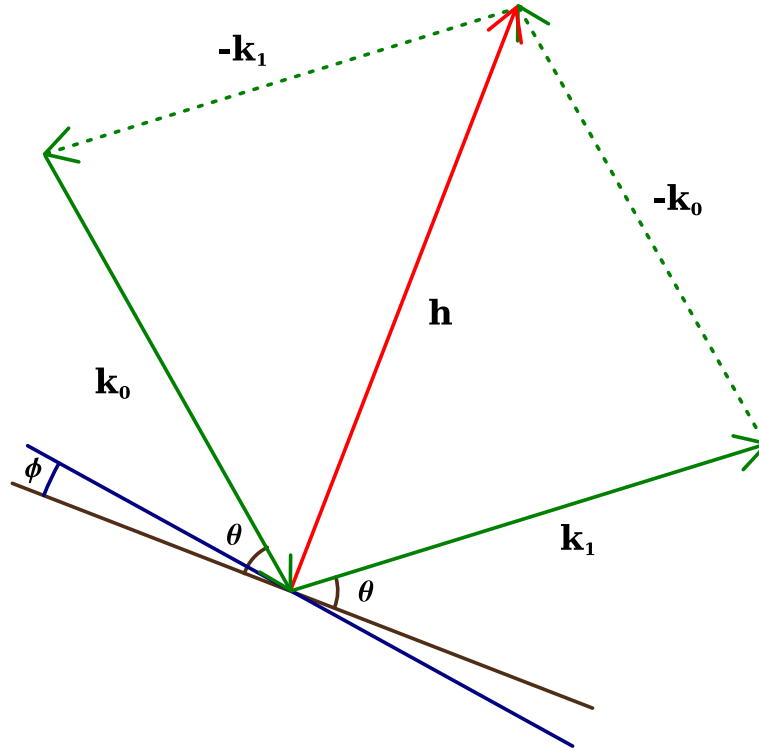
Jotta säteet olisivat samassa vaiheessa, eksponenttitekijän täytyy olla hilapisteestä \mathbf{r}_j riippumaton vakio. Koska myös paikassa $2\mathbf{r}_j$ on hilapiste, vakion täytyy lisäksi olla 1. Ehto diffraktiolle on siis

$$\exp(i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j) = 1 \quad \forall \mathbf{r}_j, \quad (38)$$

mikä on suoraan käänteishilan määritelmä — ehto toteutuu kaikilla hilapisteillä \mathbf{r}_j jos ja vain jos $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ on jokin käänteishilan vektori \mathbf{h} . Kuten aiemmin todettiin, lisäehtona vektorien \mathbf{k}_1 ja \mathbf{k}_0 pituuksien on oltava yhtäsuuret. Kuvassa 5 havainnollistetaan diffraktiota. Tulevan ja lähtevän aaltovektorin kulmat suhteessa diffraktio- tasoon ovat samat. Tälle kulmalle käytetään merkintää θ . Diffraktioilmiö havaitaan, kun $\theta = \theta_B$, jossa θ_B on Braggin kulma.

Kuvasta 5 saadaan diffraktiokulma θ_B trigonometrian avulla. Yhtälö diffraktiokulman sinille on

$$\sin \theta_B = \frac{|\mathbf{h}|}{2|\mathbf{k}_0|}, \quad (39)$$



Kuva 5: Röntgendiffraktioon liittyvät tasot, kulmat ja vektorit. Vihreät vektorit \mathbf{k}_0 ja \mathbf{k}_1 ovat tulevan ja lähtevän säteen aaltovektorit. Myös vektorien vastavektorit ovat kuvassa. Vektori $\mathbf{h} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ on käänteishilan vektori. Ruskea taso on diffraktiotaso, eli taso jonka normaalivektori \mathbf{h} on. Säteiden tulo- ja lähtökulmat suhteessa diffraktiotasoon ovat samat, ja niitä merkitään θ :lla. Näytteen pinnan ja diffraktiotason välinen kulma on ϕ .

johon voidaan sijoittaa käänteishilan vektorin pituus $|\mathbf{h}| = \frac{2\pi}{d}$ ja aaltovektorin pituus $|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Yhtälö muuttuu lopulta muotoon

$$2d \sin \theta_B = \lambda, \quad (40)$$

missä λ on aallonpituus, d on heijastavien tasojen välinen etäisyys ja θ_B on Braggin kulma. Yhtälöä (40) kutsutaan Braggin laiksi. Braggin laissa heijastavat tasot ovat täysin käänteishilan vektorin avulla määriteltyjä, joten Braggin laki pätee, vaikka tasojen etäisyys jaettaisiin millä tahansa kokonaisluvulla n , sillä myös $n\mathbf{h}$ on käänteishilan vektori.

Dynaaminen diffraktioteoria perustuu Maxwellin yhtälöihin, jotka ovat väliaineessa

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (41)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{free}} + \frac{d\mathbf{D}}{dt} \quad (42)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (43)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{free}}, \quad (44)$$

ja materiaalista riippuviin konstitutiivisiin yhtälöihin

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} = \epsilon_0(1 + \chi)\mathbf{E} \quad (45)$$

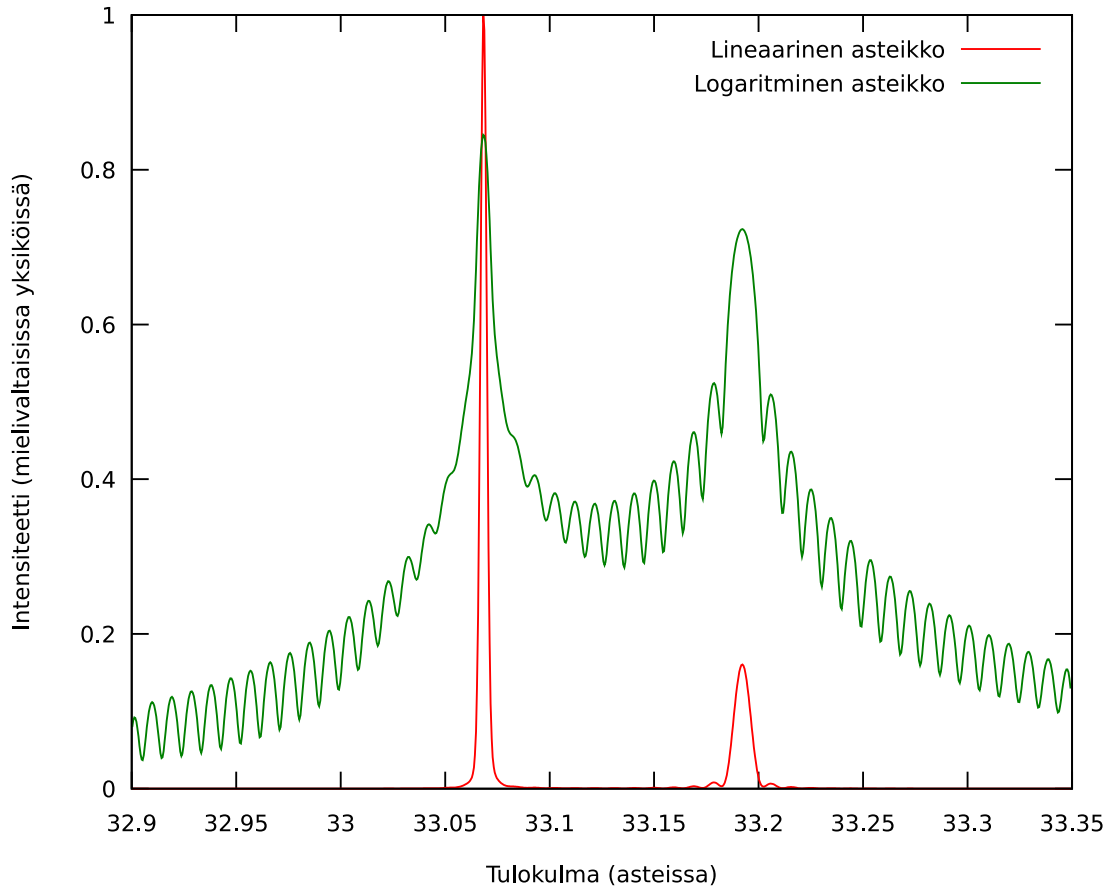
$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H}, \quad (46)$$

joissa \mathbf{E} on sähkökentän voimakkuus ja \mathbf{B} on magneettivuon tiheys. Nämä ovat fyysikaalisia sähkö- ja magneettikenttiä, jotka aiheuttavat sähkövaraukseen Lorentzin voiman. Väliaineessa yhtälöiden ratkaisemista helpottaa, jos käyttää näiden kenttien lisäksi kenttiä \mathbf{D} ja \mathbf{H} , jotka ovat sähkövuon tiheys ja magneettikentän voimakkuus. \mathbf{J}_{free} on vapaa virrantiheys, jossa ei ole otettu huomioon polarisaation muutoksesta ja magnetisoitumisesta johtuvia virrantiheyksiä. ρ_{free} on vapaa varaustiheys, jossa ei ole otettu huomioon polarisaatiovaraustiheyttä. ϵ_0 ja μ_0 ovat tyhjiön permittiivisyys ja permeabiliteetti, jotka ovat luonnonvakioita. χ on sähköinen susceptiivisuus, joka kuvaa väliaineen polarisoitumista sähkökentän vaikutuksesta. χ_m on magneettinen susceptiivisuus, joka kuvaa väliaineen magnetisoitumista magneettikentän vaikutuksesta.

Röntgendiffraktiossa vapaata varaustiheyttä ρ_{free} ei ole, koska kaikki varaustiheys johtuu polarisaatiosta. Röntgentaajuuksilla magneettinen susceptiivisuus $\chi_m = 0$, eli väliaineen ja kenttien vuorovaikutus röntgensäteillä on puhtaasti sähköinen. Myöskään vapaata virrantiheyttä \mathbf{J}_{free} ei ole, koska kaikki virrantiheys johtuu polarisaation aikamuutoksesta. χ on kiteisellä aineella paikan funktio $\chi(\mathbf{r})$, joka voidaan esittää Fourier-sarjan avulla (luvut 2.1 ja 2.3).

Tässä työssä tarkastellaan diffraktiota epitaktisista monikerrosrakenteista, joissa diffraktio mitataan käänteishilavektorista, joka on kohtisuorassa näytteen pintaa vastaan. Esimerkiksi jos näytteen pinnan Millerin indeksi on (100), diffraktio voisi tapahtua käänteishilavektoreista (100), (200), (300), (400) ja yleisesti $(n00)$, jossa n on mikä tahansa kokonaisluku. Sinkkivälke- ja timanttihiloilla kuitenkin yksikkökopin sisäisestä rakenteesta johtuen diffraktioiden (100), (200) ja (300) intensiteetti on nolla tai hyvin pieni, joten näillä kiderakenteilla käytetään vektoria (400). Näytteiden epäideaalisuudesta johtuen käänteishilavektori ei itse asiassa ole aivan tarkalleen kohtisuorassa pintaa vasten, vaan se poikkeaa kohtisuoruudesta pienen kulman ϕ verran. Näytteeseen kohdistetaan röntgensäteitä kulmassa $\theta - \phi$ pinnan kanssa. Diffraktoitunut säteily mitataan kulmassa $\theta + \phi$. Tällöin tulo- ja lähtökulmat käänteishilan vektorin suhteen ovat samat, mikä on diffraktion edellytys.

Diffraktiointensiteettiä mitataan kulman θ funktiona. Jos näytteessä on useita kerroksia, jokaisella kerroksella on oma Braggin kulmansa. Kun θ on tarkalleen yhtäsuuri kuin jonkin kerroksen Braggin kulma, diffraktiointensiteetti on voimakas. Näiden



Kuva 6: Yksinkertaisen rakenteen simuloitu diffraktiointensiteetti lineaarisella ja logaritmisella asteikolla. Linearisella asteikolla voimakkaat diffraktiopiikit peittävät alleen aaltoilun, josta saadaan paksuusinformaatio. Logaritmisella asteikolla aaltoilu erottuu hyvin.

kulmien lähistöllä diffraktiointensiteetti on huomattavasti pienempi, mutta sisältää paljon tärkeää tietoa näytteen rakenteesta. Diffraktiointensiteetissä havaitaan aaltoilua kulman funktiona, mistä saadaan selville kerrosten paksuudet. Aaltoilu havaitaan parhaiten logaritmisella asteikolla, minkä vuoksi kuvaajia on tapana käsitellä tällä asteikolla (kuva 6). Braggin kulmista saadaan selville näytteiden koostumus, koska Braggin kulma riippuu heijastavien tasojen välisestä etäisyydestä, joka on verrannollinen hilavakioon. Hilavakio riippuu kerroksen koostumuksesta Vegardin lain mukaisesti, ja myös kerroksen venyminen muuttaa hilavakioita eri suunnissa.

Yhtälöitä diffraktiointensiteetin laskentaan ei johdeta tässä, vaan yhtälöt ja niiden ratkaisut esitetään tässä ainoastaan lyhyesti. Tarkempaa tietoa dynaamisesta diffraktioteoriasta saa röntgendiffraktiokirjallisuudesta [1]. Tässä työssä lasketaan intensiteetti rekursiokaavoilla, jotka on johdettu artikkelissa [2]. Maxwellin yhtälöistä voidaan johtaa röntgendiffraktiolle Takagi-Taupin-yhtälö olettaen, että vain sähköisen susceptiivisuuden vakiokomponentilla χ_0 ja Braggin kulmaa vastaavan kää-

teishilavektorin Fourier-komponenteilla $\chi_{\mathbf{h}}$ ja $\chi_{\bar{\mathbf{h}}}$ on merkitystä diffraktiointensiteettiin. Tulevan ja lähtevän säteen amplitudien muutosta syvyyden funktiona kuvaava Takagi-Taupin-yhtälö on

$$-i \frac{dX}{dT} = X^2 - 2\eta X + 1, \quad (47)$$

jossa

$$X = \sqrt{\frac{\chi_{\mathbf{h}}}{\chi_{\bar{\mathbf{h}}}}} \sqrt{\left| \frac{\gamma_H}{\gamma_0} \right|} \frac{D_H}{D_0} \quad (48)$$

$$\eta = \frac{-b(\theta - \theta_B) \sin(2\theta_B) + \frac{1}{2}\chi_0(1 - b)}{\sqrt{|b|} C \sqrt{\chi_{\mathbf{h}} \chi_{\bar{\mathbf{h}}}}} \quad (49)$$

$$T = \frac{\pi C t \sqrt{\chi_{\mathbf{h}} \chi_{\bar{\mathbf{h}}}}}{\lambda \sqrt{|\gamma_0 \gamma_H|}} \quad (50)$$

$$b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H} \quad (51)$$

$$\gamma_0 = \sin(\theta_B - \phi) \quad (52)$$

$$\gamma_H = -\sin(\theta_B + \phi), \quad (53)$$

joissa θ on säteiden tulokulma suhteessa heijastaviin tasoihin, θ_B on hilavektoria \mathbf{h} vastaava Braggin kulma, ϕ on heijastavien tasojen ja pinnan välinen kulma, $\chi_{\mathbf{h}}$ ja $\chi_{\bar{\mathbf{h}}}$ ovat näitä hilavektoreita vastaavat suskeptiivisuuden Fourier-sarjan komponentit, χ_0 on suskeptiivisuuden vakiokomponentti, C on polarisaatiokerroin joka on 1 σ -polarisaatiolle ja $|\cos 2\theta_B|$ π -polarisaatiolle, λ on aallonpituus, γ_0 ja γ_H ovat Braggin kulmalla tulevan ja lähtevän säteen suuntakulmien kosinit mitattuna pinnannormaalista, b on heijastuksen asymmetrisyyttä kuvaava luku joka on noin -1 , η on tulokulman ja Braggin kulman erotuksesta riippuva poikkeamaparametri, T on syvyyden t avulla määritelty suure ja X on tulevan ja lähtevän säteiden amplitudien D_H ja D_0 suhteen avulla määritelty suure. Suureet η , T ja X ovat määritelty siten, että yhtälöstä tulisi mahdollisimman yksinkertainen. Suskeptiivisuuden Fourier-komponentit lasketaan kaavalla (34), ja Braggin kulma saadaan yhtälöstä (40), jossa on otettava huomioon yksikkökopin venyminen (luku 2.2).

Yhtälö voidaan ratkaista separoimalla ja integroimalla. Jos X on kerroksen pohjassa X_0 ja kerroksen pinnalla X_t , ja kerros on homogeeninen (η vakio), saadaan X_t rekursiokaavan avulla

$$X_t = \eta + \sqrt{\eta^2 - 1} \frac{S_1 + S_2}{S_1 - S_2}, \quad (54)$$

jossa

$$S_1 = (X_0 - \eta + \sqrt{\eta^2 - 1}) \exp(-iT \sqrt{\eta^2 - 1}) \quad (55)$$

$$S_2 = (X_0 - \eta - \sqrt{\eta^2 - 1}) \exp(iT \sqrt{\eta^2 - 1}). \quad (56)$$

Ratkaisukaavoissa (54-56) suure T määritellään muuten saman yhtälön avulla kuin aiemmin, mutta tässä yhtälössä t :llä on nyt erilainen rooli. Aiemmin t oli syvyysparametri ja T tästä parametrusta riippuva suure, jonka suhteen derivoitiin. Nyt t on kerroksen paksuus.

Pohjimmaisena kerroksena on huomattavasti muita kerroksia paksumpi substraatti. Substraatti oletetaan tässä äärettömän paksuksi kerrokseksi, jolle voidaan rekursio-kaavan raja-arvosta johtaa Darwin-Prins-yhtälö

$$X_\infty = \eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1}, \quad (57)$$

jossa merkki valitaan vastakkaiseksi kuin poikkeamaparametrin η reaaliosan merkki.

Säteen heijastuvuus päällimmäisen kerroksen pinnalla saadaan suureen X määritelmästä. Heijastuvuus ilmaistaan intensiteetille eikä kenttävoimakkuudelle. Polarisoitumattoman säteen intensiteetti on σ - ja π -polarisointuneiden säteiden intensiteettien keskiarvo. Heijastuvuus ei ole suoraan kenttien amplitudien suhteen neliö, koska siinä on otettava huomioon asymmetriaparametri b , joka muuttaa säteen poikkileikkauksen suuruutta. Heijastuvuus on[2]

$$P = \left| \sqrt{\frac{\chi_{\mathbf{h}}}{\chi_{\bar{\mathbf{h}}}}} \right| |X|^2. \quad (58)$$

3 Tutkimusongelma ja -menetelmät

3.1 Käänteisongelma

Jos näytteen rakenne tunnetaan, on helppo laskea röntgensäteilyn diffraktiointensiteetti. Diffraktiointensiteetti lasketaan käyttäen luvussa 2.4 esitettyä dynaamista diffraktioteoriaa.

Näytteelle on rakennettava kerrosmalli, jonka kerrosten muuttujia ovat röntgendiffraktion tapauksessa jokaisen kerroksen paksuus, koostumus ja relaksaatio. Malliin kuuluu myös pinnan ja heijastavien tasojen välinen kulma. Lisäksi tulevan röntgensäteilyn intensiteetti ja taustasäteilyn intensiteetti otetaan malliin mukaan.

Merkitään mallin muuttujia x_1, x_2, \dots, x_n . On siis olemassa funktio I , jolle annetaan mallin muuttujat ja tulokulma ja joka laskee lähtevän säteilyn intensiteetin näistä. Lisäksi tämän funktion arvo voidaan laskea helposti. Merkitään tulokulmia α_k :lla. Jokaista tulokulmaa kohti saadaan laskettua lähtevän säteilyn intensiteetti $I_{sim,k}$ yhtälöstä (59).

$$I_{sim,k} = I(\alpha_k, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (59)$$

Diffraktiomittauksissa kuitenkin intensiteetit ovat mitattuja suureita, ja näiden tietojen avulla pitäisi saada laskettua muuttujien x_i arvot. Jos funktio on riittävän yksinkertainen, voitaisiin löytää menetelmä, jolla riittävän monella tulokulmalla mitatuista intensiteeteistä voitaisiin laskea muuttujien arvot. Intuitiivisesti n tulokulman arvoa riittäisi, koska n tuntematonta vaatii yleensä n yhtälöä ratketakseen yksikäsitteisesti.

Yhtälön ratkaisemiseen perustuvassa menetelmässä on kuitenkin useita ongelmia. Röntgendiffraktion mallinnukseen käytettävät yhtälöt ovat epälineaarisia, joten niillä ei ole välttämättä yksikäsitteistä ratkaisua. Jos ratkaisu on, se olisi etsittävä numeerisella iteraatiolla, mikä vaatisi alkuarvauksen. Useat numeeriset ratkaisumenetelmät toimivat varmuudella vain, jos alkuarvaus on riittävän lähellä ratkaisua. Jos ratkaisu löydettäisiin, siihen ei voitaisi luottaa, koska jouduttaisiin olettamaan, että kerrosmalli on oikea. Yhtälöryhmä myös saattaa olla sellainen, että pienikin kohina mittausdatassa tai epäideaalisuus näytteessä tai mittausolosuhteissa vääristää mittaustuloksia liikaa.

Käytännössä mittauksissa käytetään ylimääräytyvää yhtälöryhmää, jossa on yhtälöitä huomattavasti enemmän kuin tuntemattomia. Yhtälöt ovat muotoa (59), mutta niissä tietysti käytetään mitattuja intensiteettejä $I_{meas,k}$. Tällöin voidaan luottaa mitattuihin muuttujien arvoihin enemmän, koska satunnaisesti valitulla virheellisellä mallilla laskettuja intensiteettejä ei todennäköisesti saada vastaamaan mitattuja intensiteettejä. Jos yhtälöitä on yhtä monta kuin tuntemattomia, mille tahansa mallille löydetään ratkaisu riippumatta mallin totuudenmukaisuudesta. Röntgendiffraktiokäyrät eivät kuitenkaan sisällä kaikkea mahdollista tietoa näytteestä, joten virheellisen mallin voi saada sopimaan mittaustuloksiin.

Ylimääräytyvällä yhtälöryhmällä ei ole ratkaisua kuin äärimmäisen harvinaisissa poikkeustapauksissa muun muassa mittausten kohinasta ja näytteiden epäideaalisuudesta johtuen. Voidaan kuitenkin etsiä muuttujien x_i arvot, jolla lasketut intensiteetit vastaavat kokonaisuutena mahdollisimman hyvin mitattuja intensiteettejä. Graafisesti tämä voidaan esittää lasketun intensiteettikäyrän sovituksena mitattuun käyrään. Käyrän sovitukseen tarvitaan kelpoisuusfunktio, joka mittaa mitatun käyrän ja lasketun käyrän eroa. Funktio mittaa itse asiassa käänteistä kelpoisuutta, sillä pienillä kelpoisuusfunktioiden arvoilla mitatut intensiteetit eroavat vain vähän lasketuista intensiteeteistä, eli kelpoisuus on hyvä. Kelpoisuusfunktio laskee siis mitattujen ja laskettujen intensiteettien perusteella näiden intensiteettien eroavaisuuden, jota kuvataan reaaliluvulla. Kelpoisuusfunktion globaalista minimistä saadaan lopulliset mitatut arvot muuttujille x_i , eli näytteen rakenteen selvittämiseksi on ratkaistava globaali optimointiongelma.

Kelpoisuusfunktiona tässä työssä käytetään logaritmistien intensiteettien erotuksien neliösummaa (yhtälö 60). Erotuksien neliösumma on perinteisesti käyrän sovituksessa käytetty kelpoisuusfunktio. Sovitus tehdään logaritmisella asteikolla, koska tällaisella asteikolla diffraktioilmiön eri yksityiskohdat tulevat parhaiten näkyviin (luku 2.4). Logaritmisestä asteikosta on myös huonoja ominaisuuksia, sillä logaritminen asteikko voimistaa kohinaa asteikon alapäässä.

$$F = \sum_k (\log I_{meas,k} - \log I_{sim,k})^2 \quad (60)$$

3.2 Optimointialgoritmit

Käänteisongelma ratkaistaan differentiaalievoluutiolla (DE, *differential evolution*), joka on tehokas globaali optimointialgoritmi monimuuttujaisille funktioille. Differentiaalievoluutiota on käytetty paljon useisiin käytännön optimointiongelmiin, joissa sen on havaittu toimivan hyvin tehokkaasti. Differentiaalievoluutiota on käytetty aiemmin myös röntgendiffraktiodatan analysoinnissa[8]. Sovitusalgoritmi on kirjoitettu toimimaan Matlabilla ja GNU Octavella.

Differentiaalievoluutio perustuu ainoastaan kelpoisuusfunktion arvon laskemiseen toisin kuin monet muut algoritmit, kuten Newtonin iteraatio ja gradienttilaskutuminen, jotka tarvitsevat myös optimoitavan funktion derivaattoja. Differentiaalievoluutio ei siis vaadi kelpoisuusfunktiolta derivoituvuutta eikä edes jatkuvuutta. Kelpoisuusfunktion arvoa käytetään ainoastaan vertailussa toisiin kelpoisuusfunktioiden arvoihin, joten jos kelpoisuusfunktio on $F(x_1, \dots, x_n)$ ja $f(x)$ on aidosti kasvava funktio, niin myös $f(F(x_1, \dots, x_n))$ toimii täsmälleen yhtä hyvin kelpoisuusfunktiona. Differentiaalievoluutio on siis invariantti kelpoisuusfunktion absoluuttiselle arvolle, ja ainoastaan suuruusjärjestyksellä on merkitystä optimointiin. Tällainen invariantti on hyödyllinen, sillä se vähentää tarvetta kelpoisuusfunktion huolelliseen valintaan. Toisaalta se vähentää mahdollisuutta optimoida kelpoisuusfunktio sellaiseksi, että differentiaalievoluutio konvergoituu mahdollisimman hyvin tietyllä ongelmalla. Voidaan siis todeta, että differentiaalievoluutio on hyvä yleiskäyttöisenä opti-

mointialgoritmina, jota kannattaa kokeilla tiettyyn globaaliin optimointiongelmaan ensimmäisenä optimointialgoritmina. Muita vaihtoehtoisia globaaleja optimointialgoritmeja ovat esimerkiksi Monte Carlo -menetelmä ja simuloitu jäähdytys, mutta ne ovat tehottomia, koska ne eivät ota huomioon kelpoisuusfunktion geometriaa[8]. Differentiaalievoluution lisäksi on olemassa myös muita evoluutiopohjaisia optimointialgoritmeja.

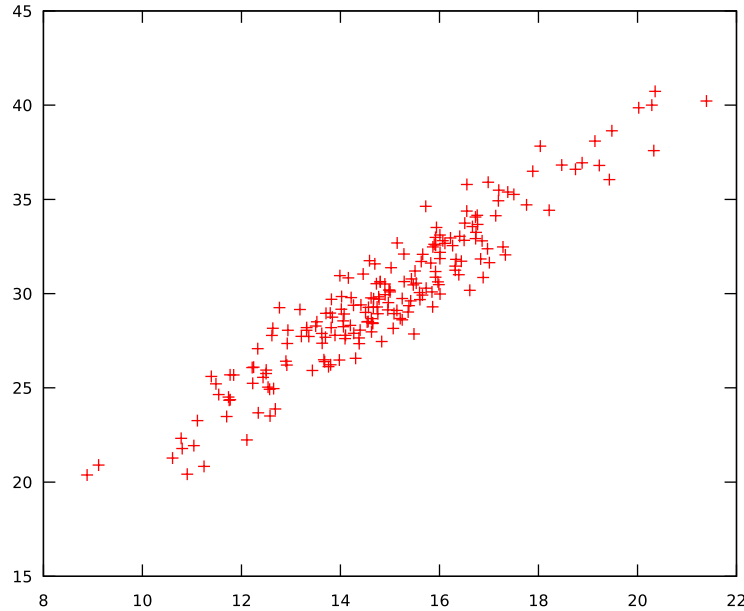
Differentiaalievoluution perusidea on samankaltainen kuin biologisella evoluutiolla. Differentiaalievoluutiossa optimointiparametrien (x_1, \dots, x_n) arvoja kutsutaan yksilöksi. Yksittäistä optimointiparametria kutsutaan geeniksi. Optimoinnin aikana ylläpidetään populaatiota, jossa yksilöitä on vakiomäärä N . Tarkoituksena on maksimoida jokaisen populaation yksilön kelpoisuus, eli minimoida kelpoisuusfunktion arvo. Populaation kelpoisuus maksimoidaan mutaatiolla, risteytyksellä ja valinnalla. Mutaatiolla ja risteytyksellä muodostetaan uusia yksilöitä, ja valinnalla rajoitetaan kasvaneen populaation kokoa niin, että se pysyy vakiona N . Mutaation ensisijaisena tarkoituksena on löytää uusia geenejä, jotka saattavat parantaa kelpoisuutta. Suurin osa mutaatioista tietenkin heikentää kelpoisuutta, mutta ilman mutaatiota uusia geenejä ei löydetäisi. Risteytyksen tarkoituksena on muodostaa uusi yksilö, jolla on kahden vanhan yksilön hyvät geenit, mutta ei huonoja. Suurin osa risteytyksistä tietysti ei paranna kelpoisuutta merkittävästi, sillä risteytys saattaa ihan yhtä hyvin valita uuteen yksilöön kahden vanhan yksilön huonot geenit. Geeneillä saattaa vieläpä olla geenienvälisiä vuorovaikutuksia, jolloin esimerkiksi (a_1, b_1) ja (a_2, b_2) saattavat olla hyviä yksilöitä, mutta (a_1, b_2) ja (a_2, b_1) huonoja. Ilman risteytystä ei kuitenkaan löydetäisi yhtä nopeasti yksilöitä, jolla kaikki geenit ovat hyviä. Valinta lopulta poistaa uudesta populaatiosta huonot yksilöt ja jättää hyvät jäljelle. Kun mutaatiota, risteytystä ja valintaa kohdistaa populaatioon riittävän monta kertaa, populaatio lopulta konvergoituu, ja löydetään jokin kelpoisuusfunktion minimi. Mitään takeita ei ole siitä, että tämä minimi olisi globaali minimi, mutta käytännössä on havaittu differentiaalievoluution löytävän globaalin minimin kohtuullisen monimutkaisillakin funktioilla.

Yksilöitä ja populaatioita voidaan havainnollistaa kuvan 7 kaltaisilla diagrammeilla. Differentiaalievoluutio vaatii, että geenit ovat reaalityypisiä. Kuvassa 7 yksilöä vastaa piste, jonka x-koordinaatti on sama kuin yksilön ensimmäinen geeni ja y-koordinaatti sama kuin toinen geeni. Populaatio koostuu useasta yksilöstä eli useasta pisteestä. Diagrammeilla havainnollistetaan vain kaksigeenisii yksilöitä, koska kaksikulotteisella paperilla ei voida järkevästi havainnollistaa kolmatta geeniä. Differentiaalievoluutio toimii tietysti riippumatta geenien lukumäärästä. Jos geenejä kuitenkin on paljon, optimointi kestää kauan.

Mutaatiossa kaikkia yksilön geenejä muutetaan satunnaisesti. Jos mutatoitava yksilö (x_i, y_i) tulkitaan vektoriksi $\mathbf{u}_{i,\text{mut}}$, mutaatio voidaan tulkita siten, että yksilöön lisätään satunnainen mutaatiovektori \mathbf{w}_i josta saadaan mutatoitu vektori $\mathbf{u}_{i,\text{mut}}'$ eli

$$\mathbf{u}_{i,\text{mut}}' = \mathbf{u}_{i,\text{mut}} + \mathbf{w}_i. \quad (61)$$

Mutaatiovektoria \mathbf{w}_i ei saa tietenkään valita miten tahansa. Kuvassa 8 havainnollistetaan asiaa. Koska populaation yksilöt ovat asettuneet likimain ellipsin muotoiselle

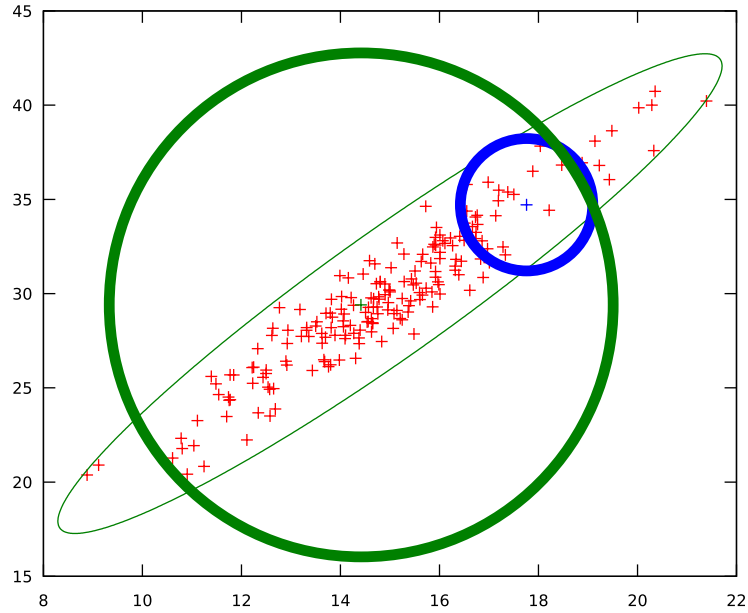


Kuva 7: Kaksigeenisten yksilöiden populaatiodiagrammi, jossa yksilöt esitetään punaisina pisteinä.

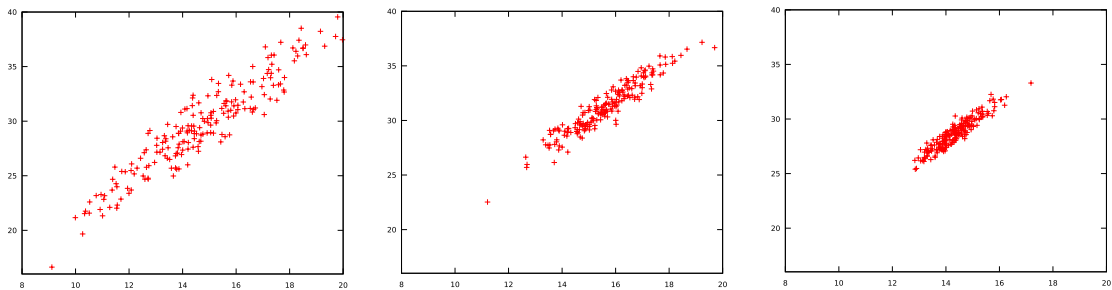
alueelle, kelpoisuusfunktio on sellainen, että tällä alueella on tietyssä mielessä hyviä yksilöitä. Uusia yksilöitä pitäisi siis etsiä tämän ellipsin sisäpuolelta tai läheltä. Lisäksi on edullista, että mutaatio tekee riittävän suuria muutoksia joka suunnassa.

Mutaatiovektori voitaisiin valita satunnaisesti esimerkiksi m -ulotteisen hyperpallon sisältä. Tässä tapauksessa hyperpallo olisi ympyrä. Havaitaan kuitenkin, että hyperpallovalinta ei sovi kuvan populaatioon. Jos hyperpallon säde on pieni, osa ellipsistä jää mutaatiomahdollisuuksien ulkopuolelle. Tämä hidastaa konvergenssia, koska hyvä yksilö voi jäädä löytymättä. Jos taas hyperpallon säde on suuri, riittävän suuri osa ellipsiä on mutaatiomahdollisuuksien sisäpuolella, mutta mutaatio yrittää etsiä hyviä yksilöitä myös ellipsin ulkopuolelta. Tämäkin hidastaa konvergenssia, koska mutaatio löytää paljon huonoja yksilöitä. Mutaatiovektori pitäisi siis valita sellaisen kuvion sisältä, joka on samanmuotoinen kuin yksilöiden jakauma. Tällöin koko hyvien parametrien alue etsitään mahdollisimman tehokkaasti jokaisessa suunnassa. Lisäksi populaation konvergoituessa kohti minimiä tarvittavien mutaatioiden voimakkuus pienenee (kuva 9). Mutaatioiden suuruusluokan on siis muututtava samalla, kun populaatiodiversiteetin suuruusluokka muuttuu. Yksi monimutkainen tapa valita sopiva satunnainen mutaatiovektori on laskea tilastollisia tunnuslukuja populaatiosta ja muodostaa niiden avulla jakauma, joka muistuttaa populaation yksilöjakaumaa. Esimerkiksi jakaumaksi voitaisiin valita m -ulotteinen normaalijakauma, jonka kovarianssimatriisi ja keskiarvovektori laskettaisiin populaation kovarianssista ja keskiarvosta. Se on kuitenkin hidasta ja vaikeaa.

Differentiaalievoluution merkittävin ero muihin evoluutiopohjaisiin algoritmeihin on,



Kuva 8: Populaation yksilöiden jakauma on vihreän ellipsin muotoinen. Mutaation pitäisi pystyä tuottamaan mikä tahansa piste tämän ellipsin sisäpuolelta, mutta ei ulkopuolelta. Hyperpallomutaatio ei sovi kuvan populaatioon, sillä sininen ympyrä on isoakselin suunnassa liian pieni, mutta vihreä ympyrä on pikkuakselin suunnassa liian suuri.

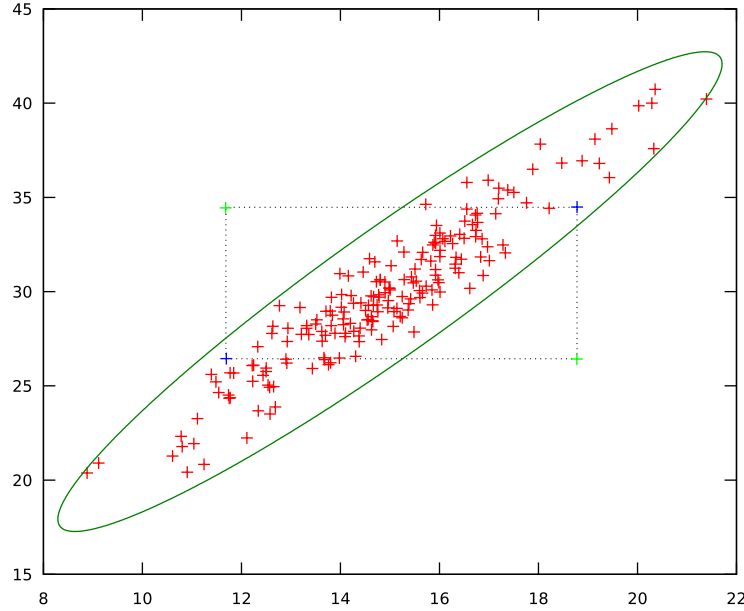


Kuva 9: Optimointi siirtää yksilöitä lähemmäs optimia, joten populaatiodiversiteetti pienenee optimoinnin aikana.

että mutaatiovektori lasketaan valitsemalla populaatiosta kaksi satunnaista yksilövektoria \mathbf{v}_{i,r_1} ja \mathbf{v}_{i,r_2} ja laskemalla niiden vektorierotus $\mathbf{v}_{i,r_1} - \mathbf{v}_{i,r_2}$. Mutaatiovektori \mathbf{w}_i saadaan skaalaamalla tämä vektorierotus, eli

$$\mathbf{w}_i = k_m(\mathbf{v}_{i,r_1} - \mathbf{v}_{i,r_2}), \quad (62)$$

missä k_m on skaalauskerroin eli mutaatiovakio. Röntgendifraktiodataa on aiemmin sovitettu[8] arvolla $k_m = 0,7$, joten tätä arvoa käytetään tässä työssä toteutetus-



Kuva 10: Kahden sinisen yksilön risteytys alkuperäisessä koordinaatistossa tuottaa joko jommankumman alkuperäisen yksilön tai jommankumman vihreän yksilön, jotka ovat selvästi populaatiojakauman ulkopuolella.

sa optimointialgoritmissa. Vektorierotus on jokaisessa suunnassa suunnilleen samaa suuruusluokkaa kuin populaatiodiversiteetti tässä suunnassa.

Risteytys yksilöille \mathbf{u}_1 ja \mathbf{u}_2 tehdään valitsemalla jokainen geeni erikseen satunnaisesti joko yksilöstä \mathbf{u}_1 tai \mathbf{u}_2 . Todennäköisyys, että tietty geeni valitaan yksilöstä \mathbf{u}_2 on $k_c \in [0,1]$. Jos siis k_c on pieni, painotetaan yksilöä \mathbf{u}_1 , ja jos se on suuri, painotetaan yksilöä \mathbf{u}_2 . Yksilöitä painotetaan symmetrisesti kun $k_c = 0,5$. Tässä työssä käytetään yksinkertaisuuden vuoksi arvoa $k_c = 0,5$. Alkuperäinen DE käytti erilaisista risteytystä[9], mutta DE:n tekijät toteuttivat myöhemmin myös tässä käytetyn risteytysmenetelmän[10], jossa tosin varmistettiin, että vähintään yksi geeni tulee yksilöstä \mathbf{u}_2 . Ohjelmointiteknisistä syistä tämä merkitykseltään vähäinen tarkistus jätettiin tekemättä tässä työssä, sillä se monimutkaistaa ja hidastaa risteytyksen vektorisoitua Matlab-ohjelmakoodia, jossa ehtolauseiden määrä halutaan pitää niin pienenä kuin mahdollista.

Tietyn muotoisilla yksilöjakaumilla risteytystä vaivaa sama ongelma kuin yksinkertaista hyperpallomutaatiota. Kuvan 10 mukaisella yksilöjakaumalla risteytys joko luo uuden yksilön, joka on selvästi yksilöjakauman ulkopuolella, tai sitten risteytys antaa jommankumman alkuperäisistä yksilöistä. Risteytys ei siis toimi niin kuin sen on tarkoitus toimia, eli luoda yksilö, joka muistuttaa muita populaation yksilöitä, mutta jonka geenit eivät ole tarkasti samat kuin millään muulla yksilöllä. Tässä tapauksessa geenien välillä on vuorovaikutuksia, jonka seurauksena yhden geenin muuttaminen heikentää selvästi yksilön kelpoisuutta, ellei toista geeniä muuteta

samalla. Ongelma johtuu lähinnä geenien koodaustavasta. Koordinaatistokierrolla saadaan uusi koordinaatisto, jossa geenien välillä ei enää ole vuorovaikutuksia, ja risteytys tässä koordinaatistossa toimii niin kuin risteytyksen pitääkin toimia.

Röntgenheijastusdataan sovituksessa on aiemmin havaittu tällaisia geenienvälisiä vuorovaikutuksia, jotka on ratkaistu monimutkaisemmalla optimointialgoritmilla, jossa käytetään pääkomponenttianalyysiin (PCA, *principal component analysis*) perustuvaa koordinaatistorotaatiota[11], joka on myöhemmin yleistetty myös tehokkaammalla mutta hitaammalla ja monimutkaisemmalla riippumattomien komponenttien analyysillä (ICA, *independent component analysis*) [12]. Koska ongelma on lähinnä huonosti optimoitavaan funktioon soveltuvassa risteytysoperaattorissa, eikä siinä optimointialgoritmissa, jossa risteytysoperaattoria käytetään, koordinaatistorotaatio sopii myös käytettäväksi differentiaalievoluution risteytysoperaattorissa. Tässä käytetään yksinkertaisuuden vuoksi pääkomponenttianalyysia.

Kierretty koordinaatisto valitaan siten, että kovarianssimatriisi on diagonaalimatriisi. Tällöin varsinaista kovarianssia eli geenienvälistä lineaarista riippuvuutta ei ole, koska kovarianssimatriisin diagonaalelementit kertovat yksittäisen geenin varianssin populaatiossa. Jos n -geeniä yksilöitä esitetään $1 \times n$ -vaakavektoreina, ja m -yksilöinen populaatio esitetään $m \times n$ -matriisina \mathbf{P} ja oletetaan, että jokaisen geenin keskiarvo populaatiossa on 0, kovarianssimatriisi määritellään

$$\mathbf{C} = \text{Cov}(\mathbf{P}) = \frac{1}{m-1} \mathbf{P}^T \mathbf{P}, \quad (63)$$

ja on määritelmänsä perusteella symmetrinen ($\mathbf{C}^T = \mathbf{C}$). Jos jonkin geenin keskiarvo populaatiossa ei ole 0, yhtälössä (63) esiintyvän populaatiomatriisin \mathbf{P} geneistä on vähennettävä niiden populaatiokeskiarvo, jolloin populaatiokeskiarvoiksi saadaan 0.

Jos nyt koordinaatistoa kierretään rotaatiomatriisilla \mathbf{T} , uusi populaatio on $\mathbf{P}\mathbf{T}$. Tässä populaatio kerrotaan rotaatiomatriisilla oikealta, koska yksilöt ovat vaakavektoreita. Uusi kovarianssimatriisi, jonka halutaan olevan yhtäsuuri kuin eräs diagonaalimatriisi $\mathbf{\Lambda}$, on

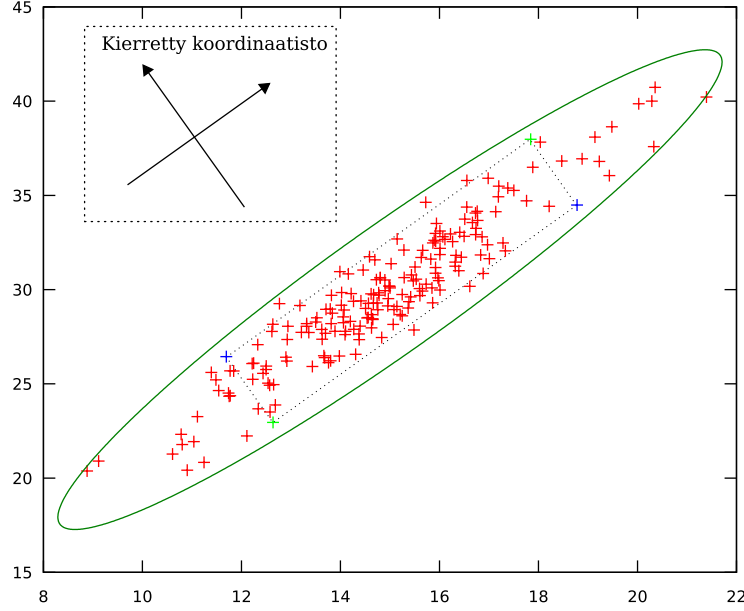
$$\text{Cov}(\mathbf{P}\mathbf{T}) = \frac{1}{m-1} \mathbf{T}^T \mathbf{P}^T \mathbf{P} \mathbf{T} = \mathbf{T}^T \mathbf{C} \mathbf{T} = \mathbf{\Lambda}. \quad (64)$$

Koska \mathbf{T} on rotaatiomatriisi ($\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^T$), yhtälö (64) saadaan muotoon

$$\mathbf{C} \mathbf{T} = \mathbf{T} \mathbf{\Lambda}, \quad (65)$$

mikä on matriisin \mathbf{C} ominaisarvo-ongelma. Symmetrisellä reaalmatriisilla ominaisarvot ovat reaalisia, ja niitä vastaavat reaaliset ominaisvektorit ovat ortogonaaliset ja ne voidaan normalisoida. On siis olemassa koordinaatisto, jossa kovarianssimatriisi saadaan diagonaaliseksi. Tarvittavan rotaatiomatriisin \mathbf{T} sarakkeet ovat normalisoituja matriisin \mathbf{C} ominaisvektoreita. Kuvattua menetelmää kutsutaan pääkomponenttianalyysiksi.

Risteytys tehdään siten, että risteytettäviä yksilöitä \mathbf{u}_1 ja \mathbf{u}_2 kierretään koordinaatitirotaatiomatriisilla \mathbf{T} , jolloin kierretyt yksilöt ovat $\mathbf{u}_1 \mathbf{T}$ ja $\mathbf{u}_2 \mathbf{T}$. Tässä risteytettävät



Kuva 11: Kahden sinisen yksilön risteytys pääkomponenttianalyysillä kierretyssä koordinaatistossa tuottaa vain populaatiojakauman sisäpuolella olevia yksilöitä.

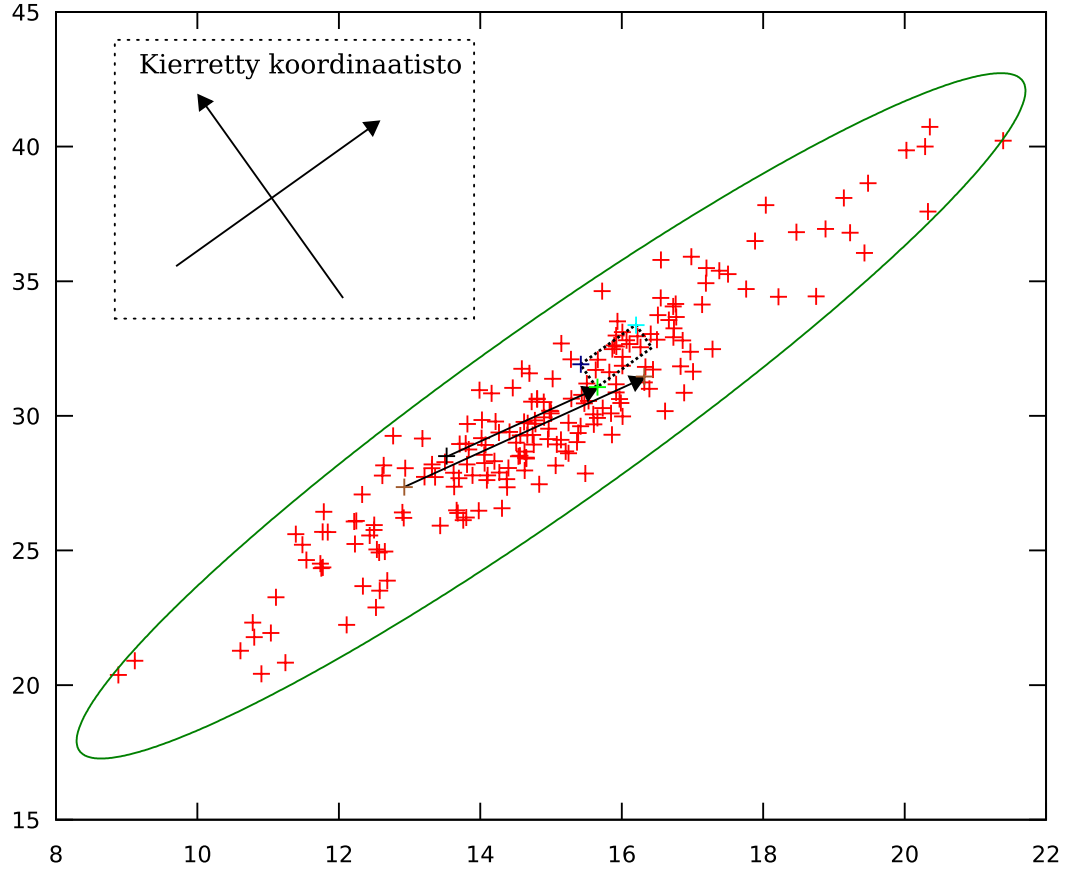
yksilöt on esitettävä vaakavektoreina, sillä muuten matriisituloja ei ole määritelty. Risteytys tehdään näille kierretyille yksilöille, jonka jälkeen risteytetty yksilö kierretään takaisin käänneistoraatiomatriisilla $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^T$. Kuvasta 11 havaitaan, että PCA-risteytytetyt yksilöt sijaitsevat populaatiojakauman sisällä, mikä osoittaa että pääkomponenttianalyysin käyttö risteytyksessä toimii.

Differentiaalievoluutiota käytetään luomalla ensin satunnainen populaatio, ja sitten suorittamalla iteraatiovaihetta niin monta kertaa, että populaatio on konvergoitunut minimiin. Jokaiselle geenille x_j määritellään rajat $[x_{j,\min}, x_{j,\max}]$. Rajat voivat olla joko fyysikaalisia (esimerkiksi kerroksen paksuus ei voi olla nollaa pienempi) tai voivat perustua aiempaan tietoon optimoitavasta ongelmasta. Satunnainen populaatio luodaan valitsemalla jokaisen yksilön jokainen geeni satunnaisesti sallittujen rajojen sisältä.

Differentiaalievoluutioalgoritmin yksi iteraatio on mutaatioiden, risteytysten ja valintojen yhdistelmä. Algoritmin käytössä on populaatio \mathbf{u}_i , $i \in 1..N$, jonka parasta yksilöä merkitään \mathbf{u}_b . Jotkin versiot differentiaalievoluutiosta käyttävät mutaatiota vain parhaaseen yksilöön, ja toiset käyttävät mutaatiota populaatiosta satunnaisesti valittuihin yksilöihin. Yleisesti kaikkien DE-versioiden mutatoitava yksilö on

$$\mathbf{u}_{i,\text{mut}} = \mathbf{v}_{i,r_3} + (\mathbf{u}_b - \mathbf{v}_{i,r_3})k_\lambda, \quad (66)$$

jossa k_λ on siirrosvakio, \mathbf{v}_{i,r_3} on populaatiosta satunnaisesti valittu yksilö ja \mathbf{u}_b on populaation paras yksilö. Siirrosvakion k_λ arvolla 1 käytetään vain parasta yksilöä, ja arvolla 0 käytetään vain satunnaista yksilöä. Tässä työssä valittiin $k_\lambda = 1$. Arvo voi tietysti olla näiden välissä, jolloin satunnaisesti valittua yksilöä siirretään



Kuva 12: Differentiaalievoluution iteraatio käsittelee populaation jokaista yksilöä. Tässä kuvataan, miten differentiaalievoluutio muuttaa populaation ensimmäistä, vaaleansinistä yksilöä. Populaatiosta valitaan kaksi satunnaista, ruskeaa yksilöä. Näiden skaalattu vektorierotus lisätään parhaaseen, mustaan yksilöön jolloin saadaan vihreä yksilö. Alkuperäinen, vaaleansininen yksilö ja vihreä yksilö risteytetään, jolloin saadaan uusi, tummansininen yksilö. Jos tummansininen yksilö on parempi kuin vaaleansininen, se korvaa vaaleansinisen.

parhaan yksilön suuntaan. Näitä mutatoitavia yksilöitä lasketaan yhtä monta kuin populaatiossa on yksilöitä, joten i saa kokonaislukuarvot $1..N$. Mutatoitavat yksilöt mutatoidaan kaavalla (61), jonka skaalattu vektorierotus \mathbf{w}_i lasketaan erikseen jokaiselle mutatoitavalle yksilölle kaavalla (62). Mutatoitu yksilö $\mathbf{u}_{i,\text{mut}}'$ risteytetään kierretyssä koordinaatistossa populaation i . yksilön \mathbf{u}_i kanssa, jolloin saadaan jokaista populaatioyksilöä \mathbf{u}_i kohden uusi risteytetty yksilö \mathbf{u}_i' . Kun kierretty koordinaatisto lasketaan pääkomponenttianalyysillä, on otettava huomioon liukulukulaskennan tarkkuus. Rajallinen tarkkuus on ongelmallinen, koska esimerkiksi kerroksen paksuuden SI-järjestelmässä kertova geeni on suuruusluokkaa 10^{-9} , mutta kerroksen koostumuksen kertova geeni on suuruusluokkaa 1. Pääkomponenttianalyysin ajaksi geenit normalisoidaan sallittujen rajojen $[x_{j,\text{min}}, x_{j,\text{max}}]$ avulla samaan suuruusluok-

kaan. Koska mutaatio saattaa siirtää mutatoitun yksilön jonkin geenin sallittujen rajojen ulkopuolelle, myös yksilöt \mathbf{u}_i' saattavat sisältää geenejä rajojen ulkopuolelta. Tämän takia vielä tarkistetaan, että kaikki geenit ovat sallittujen rajojen sisäpuolella. Jos jokin geeni ei ole näiden rajojen sisäpuolella, se korvataan valitsemalla sille arvo satunnaisesti rajojen sisältä. Jokaisen populaation yksilön \mathbf{u}_i kelpoisuutta verrataan yksilön \mathbf{u}_i' kelpoisuuteen, ja näistä yksilöistä parempi jää populaatioon seuraavalle iteraatiolle.

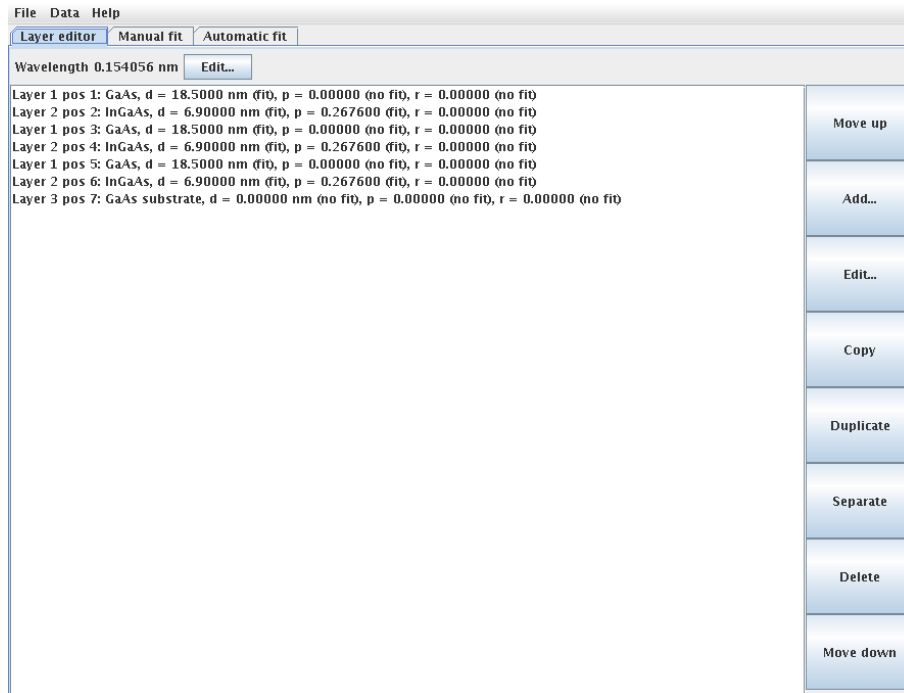
3.3 Sovitusohjelmat

Edellisissä luvuissa esitetyn teorian pohjalta kirjoitettiin tietokoneohjelma, joka pystyy laskemaan teoreettisia röntgendifraktiokuvaajia ja sovittamaan näitä kuvaajia mittaustuloksiin differentiaalievoluutiolla. Tietokoneohjelma kirjoitettiin Javalla ja Matlabilla. Ohjelman käyttöliittymä perustuu aiemmin kirjoitettuun röntgenheijastusohjelmaan. Käyttöliittymä on kehitetty käyttäjien palautteen perusteella mahdollisimman tehokkaaksi.

Matlab-osuus sisältää täydellisen röntgendifraktiokirjaston, joka pystyy laskemaan diffraktiointensiteetin epitaktisille kerrosrakenteille. Kirjasto on tehty mahdollisuuksien mukaan yleiskäyttöiseksi, joten sitä voi hyödyntää muutenkin röntgendifraktiotutkimuksen apuna. Matlabilla toteutettiin myös yleiskäyttöinen differentiaalievoluutiokirjasto optimointiongelmiin ratkaisuuksiin. DE-kirjasto ei ole mitenkään sidottu röntgendifraktioon, vaan sitä voi käyttää muihinkin optimointiongelmiin. DE-kirjastosta pyrittiin tekemään mahdollisimman nopea, mikä Matlabin kaltaisella ohjelmointikielellä edellyttää lähinnä yksinkertaisuutta. DE-algoritmin olennainen osuus on noin 40 koodiriviä pitkä. Lisäksi Matlab-osuus sisältää kaiken tarvittavan DE:n yhdistämiseen röntgendifraktiokäyrien sovittamiseen, eli kelpoisuusfunktion ja apufunktioita, jotka tekevät röntgendifraktiokäyrien sovittuksesta yksinkertaisempaa. Matlab-koodi toimii myös ilmaisella Matlab-kloonilla, GNU Octavella.

Tietokoneohjelmien käyttäjälle näkyvä toiminnallisuus tehtiin Javalla. Java valittiin käyttöliittymäkieleksi, koska se on alustariippumaton. Javalle on myös saatavilla erinomainen käyttöliittymäkirjasto Swing. Matlab valittiin röntgendifraktion ja optimointialgoritmin toteutuskieleksi, koska Matlabilla on helppo kirjoittaa paljon matemaattisia laskutoimituksia sisältäviä algoritmeja. Yleiskäyttöisenä ohjelmointikielenä Matlab on riittämätön. Röntgendifraktiokoodi jouduttiin kirjoittamaan Matlabin lisäksi myös Javalla, koska Matlab-koodin integrointi muihin ohjelmointikieliin on kömpelöä. Tämä johtuu siitä, että kommunikointi Matlab-tulkin kanssa tapahtuu tekstipohjaisten virtojen kautta, eikä Matlab esimerkiksi tue rinnakkaisohjelmointia.

Saman koodin toteutus kahteen kertaan aiheuttaa ylimääräistä painolastia ylläpidolle. Javan huono soveltuvuus numeeriseen laskentaan aiheuttaa myös ylimääräistä painolastia. Koko ohjelma olisi luultavasti kannattanut ohjelmoida sellaisella kielellä, joka sopii hyvin sekä numeeriseen laskentaan että yleiskäyttöiseen ohjelmointiin. C++ olisi ollut hyvä valinta, mutta hyviä C++-käyttöliittymäkirjastoja ei ole saa-



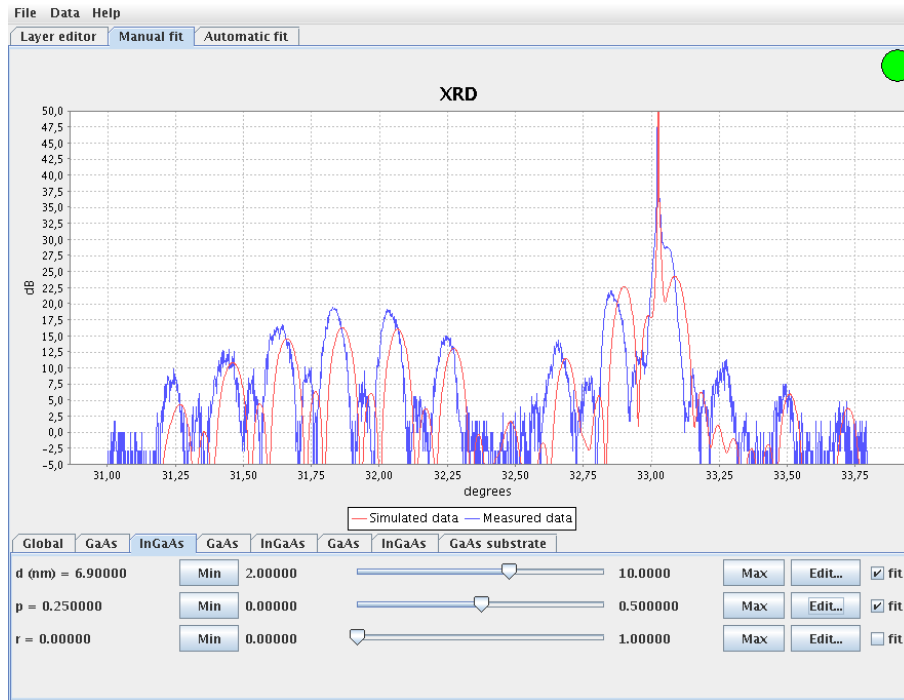
Kuva 13: Ohjelman kerrosmallieditori.

tavilla, ja C++ vaatii ohjelman kääntämisen lähdekoodista erikseen eri alustoille. Tietysti käyttöliittymän olisi voinut toteuttaa Javalla ja kaiken muun C++:lla, koska C++-koodin voi integroida Javaan huomattavasti paremmin kuin Matlab-koodin.

Ohjelman käyttöliittymä koostuu kolmesta eri välilehdestä. Nämä ovat kerrosmallieditori, manuaalinen sovitus ja automaattinen sovitus. Kerrosmallieditorilla muodostetaan malli, joka sisältää eri materiaaleista koostuvia ohutkerroksia päällekkäin. Välilehdellä määritellään jokaiselle kerrokselle kaikki ominaisuudet, joista tärkeimpiä ovat materiaalit, joista kerros koostuu. Manuaalisen sovituksen välilehdellä voi hienosäätää kerroksen sovitettavia parametreja ja katsoa, kuinka ne vaikuttavat diffraktiointensiteetin kuvaajaan. Kun kerrosmallin kaikki ominaisuudet ovat säädetty kuntoon, automaattisen sovituksen välilehdellä voi etsiä differentiaalievoluutiolla sovitusparametreille optimaaliset arvot.

Kuvassa 13 on välilehti, jolla rakennetaan kerrosmalli. Vasemmalla olevassa listassa ovat kaikki kerrosmalliin kuuluvat kerrokset päällekkäin. Pohjimmaisina kerros on substraatti, ja sen päällä on ohutkerroksia. Kerroksille määritellään nimi, materiaalit, ja sovitusparametrit eli paksuus, koostumus ja relaksaatio. Listassa ei näy materiaaleja, joten yleensä kerroksen nimessä pitäisi kuvata lyhyesti materiaalit, joista kerros koostuu. Sama looginen kerros voi toistua mallissa useammassa eri fyysisessä paikassa. Tällöin näiden eri paikoissa olevien fyysisten kerrosten ominaisuudet sovitetaan yhdessä.

Esimerkiksi kuvan 13 mallissa kerroksia ovat GaAs-substraatti, InGaAs ja GaAs. Näistä InGaAs ja GaAs toistuvat jaksollisesti kolmen periodin verran, ja niiden pak-

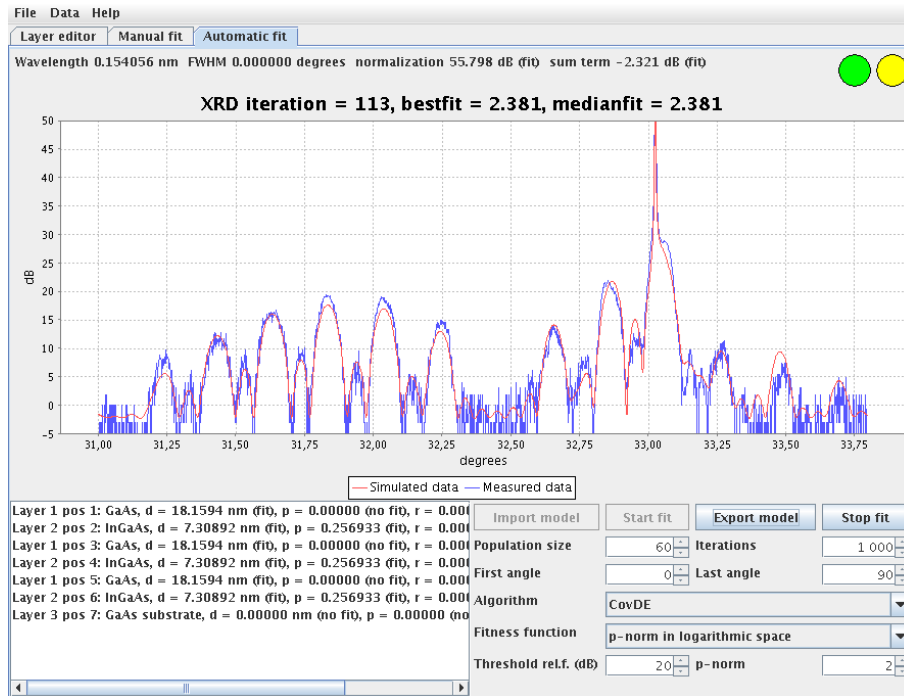


Kuva 14: Ohjelman manuaalisen sovituksen välilehti.

suudet ja koostumukset sovitetaan yhdessä. GaAs-kerroksen ja substraatin koostumus ovat jo tiedossa, joten niitä ei soviteta. Substraatin paksuus oletetaan aina äärettömäksi, joten sitäkään ei soviteta. Kaikkien kerrosten relaksaatio on määriteltynollaksi. Sovitettavia kerrosten ominaisuuksia ovat siis GaAs- ja InGaAs-paksuudet ja InGaAs-koostumus, eli niitä on kolme.

Kuvassa 14 on sovitusohjelman välilehti, jolla kerrosmallin ominaisuuksia voidaan hienosäätää automaattista sovitusta varten. Ylhäällä olevaan kuvaajaan on piirretty simuloitu ja mitattu intensiteetti. Pystyakselilla on ilmoitettu fotonimäärä sekunnissa desibeleinä. Fotonimäärä on verrannollinen intensiteettiin, joka on tehosuure. 10 desibelin lisäys siis vastaa intensiteetin kymmenkertaistumista. 0 dB vastaa yhtä fotonia sekunnissa. Mittausdatassa näkyy voimakasta fotonilaskentakohinaa lyhyestä mittausajasta johtuen. Kuvasta havaitaan, että yhtä mittauspistettä kohti intensiteettiä on mitattu laskemalla saapuvia fotoneja kahden sekunnin ajan, sillä mittausdata on diskreettiä, ja siinä esiintyvät pienimmät fotonitasot ovat noin -3 dB, 0 dB ja 2 dB, jotka vastaavat 0,5, 1 ja 1,5 fotonia sekunnissa.

Kerrosmallin ominaisuuksia voidaan muuttaa alhaalla olevista säätimistä. Kuvassa näkyy InGaAs-kerrokseen liittyvät liukusäätimet, joilla voidaan muuttaa kerrospaksuutta, koostumusta ja relaksaatiota, ja määritellä näille rajat, joiden sisäpuolelta optimaalisia arvoja etsitään. Arvot voi myös määritellä kiinteiksi, jolloin optimointialgoritmi ei muuta niitä yrittäessään sovittaa simuloitua käyrää mittausdataan. InGaAs-kerroksen relaksaatio on määriteltynollaksi, eikä optimointialgoritmi muuta sitä. Kuvaajan simuloitu käyrä on piirretty paksuuden arvolla 6,9 nm ja koostu-



Kuva 15: Ohjelman automaattisen sovituksen välilehti.

musparametrin p arvolla 0,25, mutta optimointialgoritmi etsii näiden arvoja väleiltä [2 nm, 10 nm] ja [0; 0,5].

Kuvassa 15 on röntgendifraktiosovitusohjelman automaattisen sovituksen välilehti. Simuloitua käyrää sovitetään juuri mittausdataan differentiaalievoluutioalgoritmilla. Kaikkien GaAs-kerroksien paksuudet ja $\text{In}_p\text{Ga}_{1-p}\text{As}$ -kerrosten paksuudet ja koostumukset ovat lukittu samoiksi. Populaation kooksi on määritelty 60, ja mutaatio-, risteytys- ja valintavaiheita iteroidaan enintään 1000 kertaa. Iteraatioita on suoritettu kuvassa vasta 113 kertaa, joiden jälkeen simuloitu käyrä vastaa jo hyvin mittausdataa. Parhaimman yksilön kelpoisuus, 2,381, on sama kuin mediaanikelpoisuus populaatiossa. Tämän voidaan tulkita tarkoittavan, että populaatiodiversiteetti on hävinnyt, eikä optimointialgoritmi saa simuloitua käyrää vastaamaan enää paremmin mittausdataa. Mitatut arvot näkyvät kerrosmallilistasta, jossa GaAs-kerrosten paksuus on 18,2 nm, $\text{In}_p\text{Ga}_{1-p}\text{As}$ -kerrosten paksuus on 7,3 nm, ja $\text{In}_p\text{Ga}_{1-p}\text{As}$ -kerrosten koostumuksen kertova parametri $p = 0,257$.

4 Tulokset

4.1 Simuloitujen käyrien vertailu

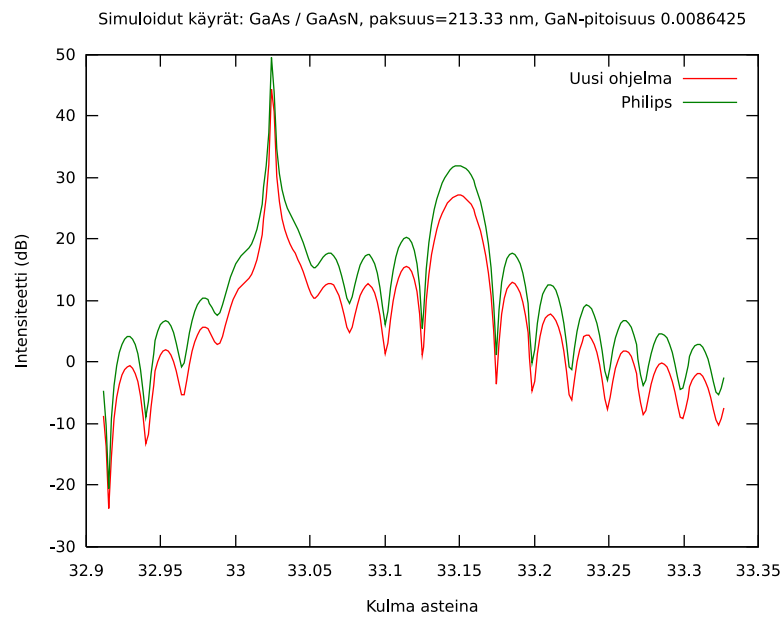
Sovitusohjelman kriittisin osa on intensiteetin simulointi. Jos intensiteetti lasketaan virheellisesti, ohjelma antaa vääriä mittaustuloksia. Jos taas muualla tietokoneohjelmassa on virhe, se vaikuttaa lähinnä ohjelman käytettävyyteen. Esimerkiksi virhe optimointialgoritmissa tekisi käyrän sovitukselta hidasta tai mahdotonta. Tällöin virhe ei olisi piilossa, vaan käyttäjälle olisi selvää, että mittaustuloksia ei saada ollekaan.

Tämän takia uudella ohjelmalla simuloituja intensiteettikuvaajia verrattiin Philipsin röntgendiffraktometrin ohjelmistolla simuloituihin kuvaajiin. Neljään aiemmin julkaistuun mittaukseen[13] liittyvät simulaatiot suoritettiin uudestaan uudella ohjelmalla. Näytteet ovat hyvin yksinkertaisia, yksittäisiä epitaktisia $\text{GaAs}_{1-p}\text{N}_p$ -kerroksia GaAs-substraatin päällä. $\text{GaAs}_{1-p}\text{N}_p$ -kerrosten koostumusparametrit $p < 0,01$ ja paksuudet ovat 210 nm–560 nm. Kerrokset ovat täysin jännittyneitä. Substraatti, jonka todellinen paksuus on 350 μm , oletetaan äärettömän paksuksi. Molempien yhdisteiden kiderakenne on sinkkivälkehila, ja näytteen pinta on likimain tason (100) suuntainen. Kulma tason (100) ja todellisen pinnan välillä on alle $0,5^\circ$. Diffraktio on mitattu käänteishilan vektorista (400).

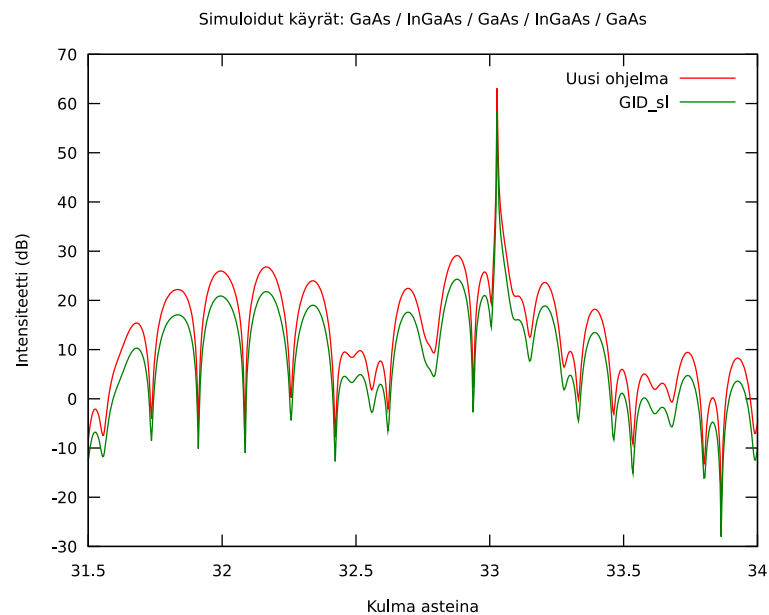
Uuden ohjelman materiaalitietokantaan asetettiin samat arvot kuin Philipsin ohjelmassa, jotta tiedettäisiin, että mahdollinen poikkeama Philipsin ohjelman ja uuden ohjelman välillä johtuu nimenomaan laskennan suorittavasta ohjelmakoodista eikä pienistä eroista materiaalitietokannan lukuarvoissa. Philipsin ohjelma käyttää GaAs:n hilavakiona arvoa 5,65368 Å ja sinkkivälkehilaan järjestäytyneen GaN:n hilavakiona arvoa 4,5034 Å. Philipsin ohjelmassa Poissonin luvut ovat GaAs:lle 0,311 ja GaN:lle 0,33. Suskeptiivisuuden laskentaan käytettäviä tietokantoja [4, 5, 6] ei muutettu vastaamaan Philipsin ohjelman arvoja, sillä susceptiivisuus ei vaikuta yhtä paljon kuvaajiin kuin Poissonin luku ja hilavakio.

Kuvassa 16 ovat molemmilla ohjelmilla simuloitut kuvaajat näytteelle A. Näytteen A kerroksen koostumus on $\text{GaAs}_{0,9913575}\text{N}_{0,0086425}$ ja paksuus 213,33 nm. Näytteen todellisen pinnan poikkeamaa pinnasta (100) ei ole otettu tässä kuvaajassa huomioon. Molemmat kuvaajat ovat hyvin tarkalleen samanlaiset. Myös näytteiden B–D kuvaajat (ei kuvassa) ovat molemmilla ohjelmilla simuloituna samanlaiset. Vertailu osoittaa, että ohjelma toimii ainakin yksikerroksisille rakenteille. Diffraktiointensiteetti monikerroksisista rakenteista lasketaan samalla algoritmilla, mutta yhtä vaihetta vain iteroidaan useamman kerran.

Monikerrosrakenteiden simulaation toimivuutta testattiin vertailemalla simuloituja kuvaajia GID_sl-ohjelmalla[14] suoritettuihin simulaatioihin. GID_sl käyttää tässä työssä käytetyistä iteraatiokaavoista poikkeavaa rekursiivista matriisialgoritmia[15]. Simulaatioissa käsitellään kuvitteellista näytettä, joka sisältää GaAs-substraatin päällä $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ -, GaAs-, $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ - ja GaAs-kerrokset (alimmasta ylimpään). GaAs-kerrosten paksuus on 20 nm ja InGaAs -kerrosten paksuus 10 nm. InGaAs



Kuva 16: Philipsin Smoothfit-ohjelmalla ja uudella ohjelmalla simuloidut intensiteetikuvaajat. Kuvaajat on siirretty selkeyden vuoksi pystysuunnassa eri korkeuksille.



Kuva 17: GID_sl-ohjelmalla ja uudella ohjelmalla simuloidut kuvaajat monikerrosrakenteelle. Kuvaajat on siirretty selkeyden vuoksi pystysuunnassa eri korkeuksille.

kerrokset ovat täysin jännittyneitä. Pintana on tarkalleen taso (100). Diffraktio simuloitiin käänteishilan vektorille (400). GaAs:n ja InAs:n hilavakioina olivat molemmissa ohjelmissa 5,6532 Å ja 6,0584 Å. Poissonin vakiot GaAs:lle ja InAs:lle olivat 0,3117 ja 0,352. Molemmilla ohjelmilla simuloidut kuvaajat ovat kuvassa 17. Kuvaajat ovat hyvin tarkalleen samanlaiset, mikä osoittaa että diffraktion simulointi toimii myös monikerrosrakenteille.

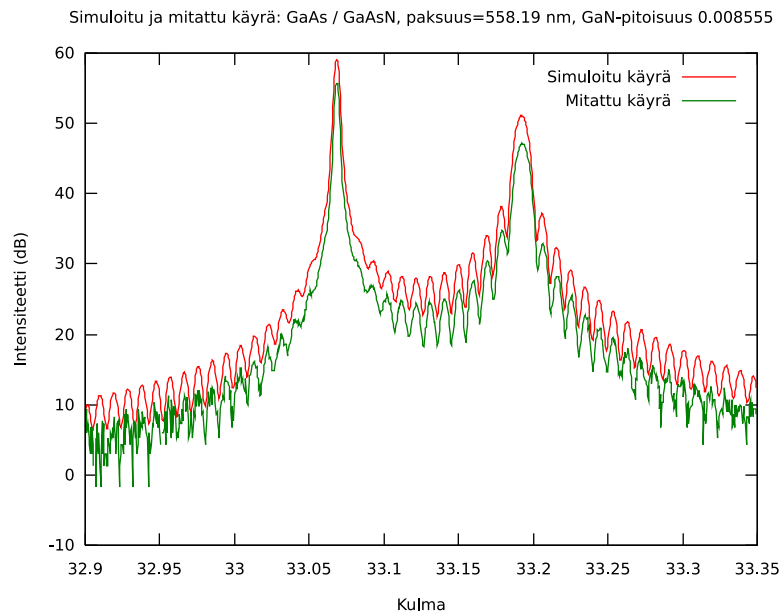
4.2 Esimerkkimittauksia

Aiemmin huomattiin, että ohjelma laskee samanlaisen simuloidun käyrän kuin muutkin tietokoneohjelmat, joten se saattaa toimia mittaustulosten analysoinnissa. Käyränsovitusta ei ole kuitenkaan vielä tähän mennessä testattu, joten käyränsovituskoodissa olevat ohjelmointivirheet voivat estää ohjelman toiminnan. Jotta varmistetaan, että ohjelma todella toimii, sillä on analysoitava uudestaan aiemmin suoritettuja mittauksia.

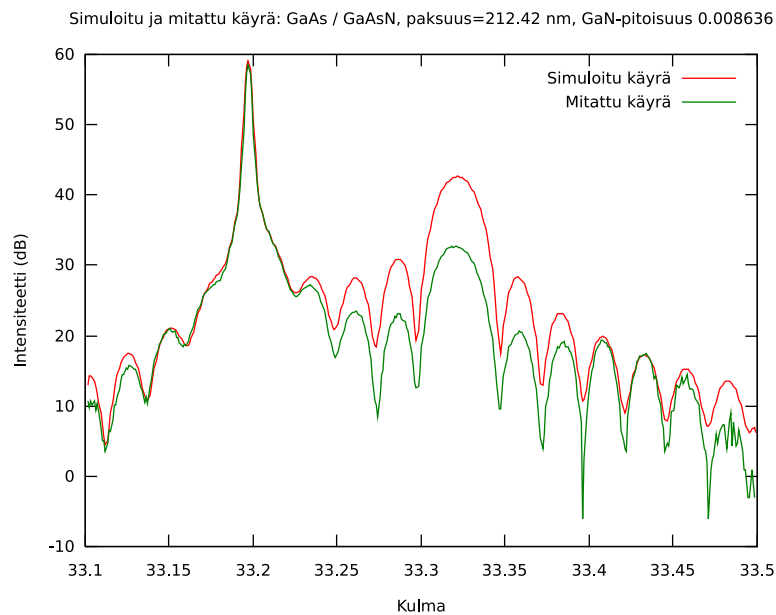
Luvussa 4.1 varmistettiin, että ohjelma laskee samanlaisen käyrän kuin aiemmin tehtyihin mittauksiin liittyvät simulaatiot. Jos sovitusalgoritmi toimii, sen olisi siis annettava samanlaiset mittaustulokset kuin aiemmin julkaistut[13], Philipsin ohjelmalla määritetyt tulokset. Kaikki neljä mittausta analysoitiin uudestaan, ja ohjelma antoi samanlaiset mittaustulokset. Kaikissa mittauksissa GaAs-substraatin päällä oli GaAsN-kerros, jonka paksuus ja GaN-pitoisuus oli määritettävä. Sovitettavia parametreja olivat myös taustasäteilyn intensiteetti, röntgenlähteen intensiteetti ja diffraktiovektorin ja pinnannormaalien välinen kulma ϕ . Materiaalitietokannan arvot (GaAs-hilavakio 5,65368 Å, GaN-hilavakio 4,5034 Å, GaAs:n Poissonin luku 0,311 ja GaN:n Poissonin luku 0,33) olivat vertailukelpoisuuden varmistamiseksi otettu Philipsin ohjelmasta. Aiemmin julkaistut tulokset ja uudella ohjelmalla saadut tulokset ovat koottu taulukkoon 1. Tulokset ilmoitetaan kahden desimaalin tarkkuudella, koska ne julkaistiin aiemmin tällä tarkkuudella[13].

Taulukko 1: Aiemmin julkaistujen[13] Philipsin ohjelmalla analysoitujen mittausten käsittely uudella ohjelmalla. Kaikki mittaustulokset ovat kahden desimaalin tarkkuudella samat. Näytteiden A–B mittauksiin ei saatu sovitettua käyrää hyvin, joten näytteet saattavat olla epäideaalisia. Näytteiden C–D mittauksiin sovitukset onnistuivat hyvin.

	Paksuus (Philips)	GaN-pitoisuus (Philips)	Paksuus (uusi ohjelma)	GaN-pitoisuus (uusi ohjelma)	Sovituksen laatu
Näyte A	210 nm	0,86%	210 nm	0,86%	huono
Näyte B	480 nm	0,85%	480 nm	0,85%	huono
Näyte C	470 nm	0,83%	470 nm	0,83%	hyvä
Näyte D	560 nm	0,86%	560 nm	0,86%	hyvä



Kuva 18: Näytteen D mittaus ja siihen sovitettu käyrä. Simuloitu käyrä sopii hyvin mitattuun. Selkeyden vuoksi simuloitua käyrää on siirretty ylöspäin.



Kuva 19: Näytteen A mittaus ja siihen sovitettu käyrä. Simuloidun käyrän värähtelyjen jakso on sama kuin mittauksessa, mutta yksittäisten värähtelyjen voimakkuus on erilainen. Selkeyden vuoksi simuloitua käyrää on siirretty ylöspäin.

Näytteistä A ja B tehtyjen mittaustulosten sovitus onnistui huonosti. Simuloidun käyrän intensiteetin värähtely kulman funktiona saatiin vastaamaan mittauksia, mutta värähtelyjen intensiteetin suuruudessa on selviä eroja. Huono sovitus ei johdu uudesta tietokoneohjelmasta, sillä luvussa 4.1 todettiin, että se laskee samanlaisia simuloituja käyriä kuin muutkin tietokoneohjelmat. Selkeä ero mitatun ja simuloidun käyrän välillä on havaittavissa myös aiemmin julkaistuissa kuvaajissa[13]. Näytteet A ja B eivät luultavasti ole kovin hyvälaatuisia, koska simuloitu käyrä ei vastaa mitattua. Esimerkiksi ohutkerros ei välttämättä ole homogeeninen toisin kuin luvussa 2.4 oletettiin.

Simuloitu käyrä sopii näytteistä C ja D tehtyihin mittauksiin huomattavasti paremmin kuin näytteiden A ja B tapauksessa. Tämä ei kuitenkaan tarkoita, että kerros on välttämättä aiemmin oletetun mukainen, eli homogeeninen ja täysin jännittynyt. Se tarkoittaa, että näytteiden mahdollista poikkeamaa ideaalisuudesta ei havaita näissä mittauksissa. On esimerkiksi helppo kokeilemalla todeta, että olettamalla kerros vain osittain jännittyneeksi tietyllä relaksaatiolla R , saadaan simuloitu käyrä sopimaan mittaukseen aivan yhtä hyvin, mutta GaN-pitoisuudelle saadaan tässä tapauksessa erilainen mittaustulos. Tämä johtuu lähinnä siitä, että röntgendiffraktio on herkkä pintaa vastaan kohtisuoralle hilavakiolle, mutta ei ole herkkä susceptiivisuudelle ja pinnansuuntaiselle hilavakiolle. Kohtisuora hilavakio riippuu sekä relaksaatiosta että GaN-pitoisuudesta, eikä pelkkä kohtisuora hilavakio tuntemalla voida ratkaista sekä relaksaatiota että GaN-pitoisuutta yksikäsitteisesti.

Kuvassa 18 on näytteen D mittaus ja siihen sovitettu käyrä. Tähän mittaukseen sovitus onnistui hyvin. Kuvan 19 näytteen A mittaukseen käyrä ei sen sijaan sopinut hyvin.

Algoritmin soveltuvuutta vaikeisiin sovitusongelmiin testattiin luomalla teoreettinen kerrosmalli, jossa on GaAs-substraatin päällä kuusi erilaista kerrosta, ja sovitamalla intensiteetikäyrä tästä kerrosmallista laskettuun teoreettiseen intensiteetikäyrään. Tässä kohdassa olisi voinut myös käyttää teoreettisen intensiteetikäyrän sijasta oikeaa mittausta, mutta riittävän korkealaatuista mittausta ei ollut saatavilla. Kerrosmallin jokaiselle GaAs-kerrokselle asetettiin erilainen paksuus, ja jokaiselle $\text{In}_p\text{Ga}_{1-p}\text{As}$ -kerrokselle asetettiin erilainen koostumusparametri p ja paksuus. Kerrosmallin rakenne ja kerrosten koostumukset ja paksuudet ovat taulukossa 2. Diffraktiovektorin ja pinnannormaalien väliseksi kulmaksi asetettiin $\phi = 0,03^\circ$. Lisäksi malliin liittyy tulevan röntgensäteiden intensiteetti, joka asetettiin 70 dB:iin ja taustasäteilyn intensiteetti, joka asetettiin 0 dB:iin. Oikeaan mittaukseen liittyvää epäideaalisuutta yritettiin mallintaa pehmentämällä teoreettista käyrää konvolvoimalla se puoliarvovevdydeltään $0,005^\circ$ gaussisen jakauman kanssa ja mallintamalla fotonilaskennasta syntyvää kohinaa Poissonin prosessilla, jossa yhden fotonin intensiteetti oli 0 dB. Teoreettiseen käyrään laskettiin tuhat pistettä tulokulmaväliltä $32\text{--}34^\circ$.

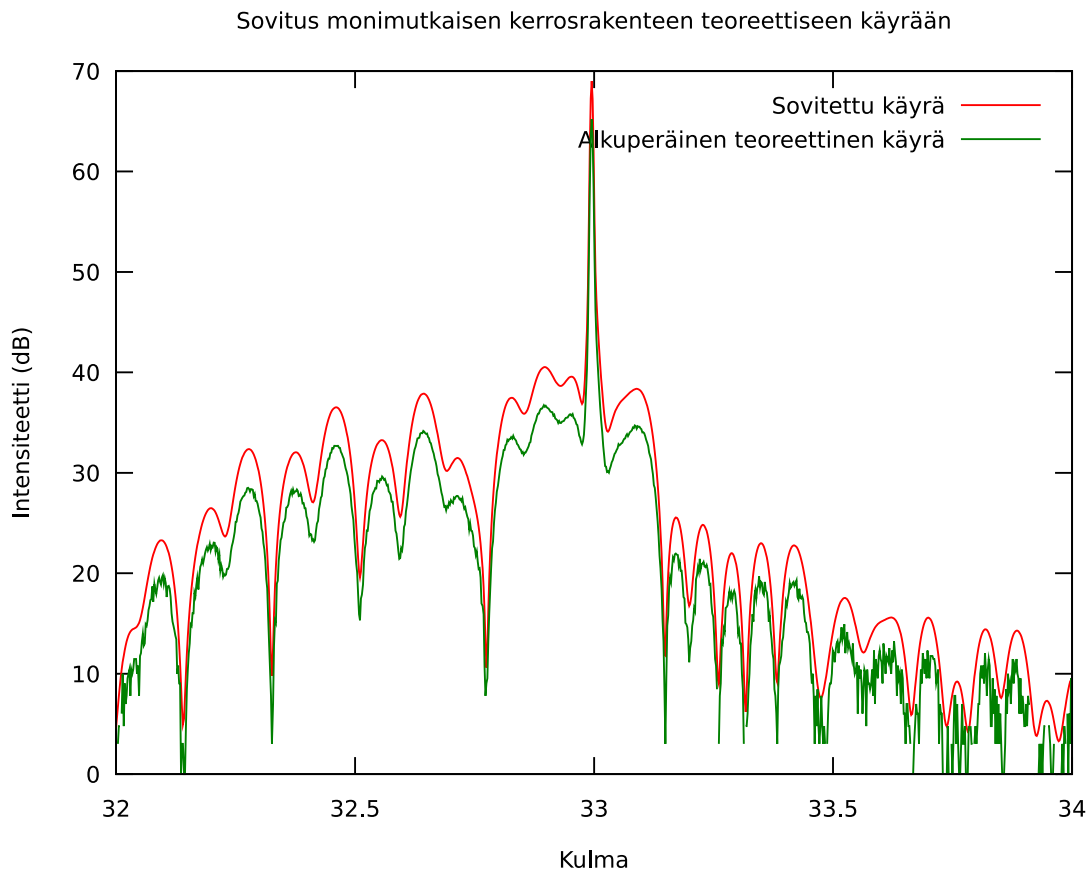
Tähän simuloituun teoreettiseen käyrään sovitettiin toinen simuloitu käyrä, joka pehmenettiin myös $0,005^\circ$ gaussisella konvoluutiolla. Sovitusparametreja oli 12, joista 6 oli kerroksien paksuuksia, 3 kerroksien koostumuksia ja loput olivat tulevan säteiden intensiteetti, taustasäteilyn intensiteetti ja kulma ϕ . Kerrospaksuuksien ja

kerrosten koostumusten arvot etsittiin taulukossa 2 mainituilta väleiltä. Tulevan säteen intensiteetti ja taustasäteilyn intensiteetti etsittiin väleiltä 55–85 dB ja -30 – 5 dB. Kulma ϕ etsittiin väleiltä $-0,05$ – $0,05^\circ$. Sovitusalgoritmissa käytettiin populaatiokokoja 150.

Sovitusalgoritmi konvergoitui 150 iteraation jälkeen, joten konvergenssiin täytyi kokeilla $150 \cdot 150 = 22500$ erilaista mahdollista ratkaisua. Algoritmin löytämät kerrospaksuudet ja koostumukset ovat taulukossa 2. Tulevan säteen intensiteetille algoritmi löysi arvon 69,9 dB, taustasäteilyn intensiteetille arvon $-0,9$ dB ja kulmalle ϕ arvon $0,0301^\circ$. Sovitusalgoritmin löytämien arvojen poikkeama teoreettisen käyrän laskennassa käytetyistä arvoista selittyy sillä, että todelliseen mittaukseen liittyvää epäideaalisuutta mallinnettiin kohinalla ja konvoluutiolla, mikä siirsi optimia pois alunperin käytetyistä arvoista. Differentiaalievoluutioalgoritmi siis selvisi tästä vaikeasta sovituserongelmasta ja ohjelma on siten käyttökelpoinen myös monimutkaisten kerrosrakenteiden röntgendiffraktiomittauksiin. Kuvassa 20 on esitetty alkuperäinen teoreettinen kohinainen käyrä ja siihen sovitettu käyrä.

Taulukko 2: Sovitusalgoritmin testauksessa käytetty teoreettinen kerrosmalli ja siihen liittyvät kerrosten ominaisuudet ja niiden sovitusvälit.

Kerros	oikea paksuus	oikea koostumus	paksuuden sovitusväli	koostumuksen sovitusväli	sovitettu paksuus	sovitettu koostumus
GaAs	22 nm		10–30 nm		22,0 nm	
InGaAs	12 nm	0,12	10–30 nm	0,05–0,15	12,0 nm	0,119
GaAs	18 nm		10–30 nm		18,0 nm	
InGaAs	8 nm	0,08	10–30 nm	0,05–0,15	7,9 nm	0,081
GaAs	20 nm		10–30 nm		20,0 nm	
InGaAs	10 nm	0,10	10–30 nm	0,05–0,15	9,9 nm	0,100
GaAs	∞		∞		∞	



Kuva 20: Monimutkaisesta monikerrosrakenteesta laskettu teoreettinen intensiteettkäyrä ja siihen sovitettu käyrä. Selkeyden vuoksi sovitettua käyrää on siirretty ylöspäin.

5 Yhteenveto

Tässä työssä käsiteltiin epitaktisten kerrosrakenteiden röntgendiffraktiota. Aluksi esitettiin teoria, jonka avulla voidaan laskea diffraktiointensiteetti. Intensiteettikäyrän simulointiin tarvitaan kiteen susceptiivisuus, joka voidaan esittää Fourier-sarjan avulla. Epitaktinen kerros venyy, ja venymät voidaan laskea hilavakioista ja elastikan laeista. Moniyhdistepuolihoiteiden hilavakioita ja Poissonin lukua voidaan approksimoida lineaarisella lailla, jota hilavakion tapauksessa kutsutaan Vegardin laiksi. Fourier-sarjan kertoimet voidaan laskea, kun tunnetaan atomien paikat, niiden elektronitiheyden Fourier-muunnokset ja Hönlin korjaustermit, jotka kuvaavat aineen sähköisen käyttäytymisen poikkeamaa yksinkertaisesta fysikaalisesta mallista eli anomaalista dispersiota. Myös lämpövarähtelyt on otettava huomioon Fourier-sarjan laskennassa Debye-Waller-kertoimella.

Röntgendiffraktiota käsiteltiin dynaamisella diffraktioteorialla, joka perustuu Maxwellin yhtälöihin. Siinä aine oletetaan ei-magneettiseksi ja homogeeniseksi, eikä aineessa ole vapaata virrantiheyttä tai varaustiheyttä. Sähköinen susceptiivisuus esitetään Fourier-sarjan avulla. Monikerrosrakenteiden diffraktiointensiteetti lasketaan näihin oletuksiin ja Maxwellin yhtälöihin perustuvan Takagi-Taupin-differentiaaliyhtälön iteraatiokaavamuotoisesta ratkaisusta.

Röntgendiffraktioyhtälöiden monimutkaisuudesta johtuen mittaustuloksista ei saada määritettyä kerrosten ominaisuuksia suoraan algebrallisesti tai yksinkertaisella numeerisella yhtälönratkaisulla. Teoreettisen diffraktiokäyrän simulointi on kuitenkin helppoa, jos tiedetään kerrosten ominaisuudet. Tämä käänteisongelma ratkaistiin sovittamalla mittaustuloksiin käyrä differentiaalievoluutioalgoritmillä, jonka risteytysoperaattoria parannettiin pääkomponenttianalyysillä.

Tässä työssä kirjoitettiin Javalla ja Matlabilla graafinen tietokoneohjelma, joka osaa simuloida röntgendiffraktiokäyriä ja sovittaa simuloidun käyrän mittaukseen. Ohjelmalla voidaan määrittää monikerrosrakenteen kerrosten paksuus ja koostumus tai relaxaatio. Ohjelma käyttöliittymä pyrittiin sellaiseksi, että sillä pystytään muokkaamaan kerroskalleja mahdollisimman tehokkaasti. Ohjelman havaittiin simuloivan samanlaisia röntgendiffraktiokäyriä kuin muutkin ohjelmat, joten ohjelman kriittisin osa eli diffraktiokäyrien laskenta on kunnossa. Uudella ohjelmalla analysoitiin neljä aiemmin tehtyä mittausta, ja se antoi samanlaiset tulokset kuin Philipsin ohjelma. Lisäksi sovitusalgoritmin havaittiin toimivan monimutkaiselle monikerrosrakenteelle 12 sovitusparametrilla.

Vaikka tietokoneohjelma tekee samat asiat kuin kaupalliset ohjelmat, sillä on huomattavasti etuja näihin nähden. Ohjelma toimii täysin ilman mitään kaupallisia komponentteja. Käyttöliittymä on erittäin tehokas, mikä tekee kerrosmallin rakentamisesta ja muokkaamisesta nopeaa. Lähdekoodi on saatavilla, joten ohjelmaa voidaan muuttaa tarpeita vastaavaksi. Ohjelman sovitusalgoritmi toimii monimutkaisillekin monikerrosrakenteille.

Vaikka röntgenheijastusohjelma saatiin toimimaan, siinä on vielä huomattavasti parantamisen varaa. Sekä ohjelmakoodin että sovitusalgoritmin toimintaperiaatteen

voisi ohjelmoida huomattavasti tehokkaammaksi. Ohjelmointikielen vaihtaminen esimerkiksi C++:ksi auttaisi tässä. Koska ohjelman lähdekoodi on saatavilla, sitä voidaan käyttää varsinaisten mittausten lisäksi itse mittausmenetelmään liittyvään tutkimukseen. Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa on tutkittu kohinan vaikutusta röntgenheijastusmittausten tarkkuuteen[16]. Luvussa 4.2 havaittiin, että simuloitu kohina vääristi sovituksista saatuja tuloksia. Ohjelman lähdekoodia voidaan käyttää apuna tarkemmassa tutkimuksessa röntgendiffraktiomittausten tarkkuudesta.

Viitteet

- [1] Fewster, P.F. *X-ray Scattering from Semiconductors*. 2. painos. London, Imperial College Press, 2003.
- [2] Bartels, W.J., Hornstra, J. ja Lobeek, D.J.W. X-ray diffraction of multilayers and superlattices. *Acta Crystallographica*, 1986, vol. A42, no 6, s. 478–481.
- [3] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Vitebro, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ja Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*. IUCr Texts on Crystallography no 2. Oxford, Oxford University Press, 1992.
- [4] Waasmaier, D. ja Kirfel, A. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica*, 1995, vol. A51, no 3, s. 416–431.
- [5] Henke, B.L., Gullikson, E.M. ja Davis, J.C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50\text{--}30000$ eV, $Z=1\text{--}92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1993, vol. 54, no 2, s. 181–342.
- [6] Peng, L.M., Ren, G., Dudarev, S.L. ja Whelan, M.J. Debye-Waller factors and absorptive scattering factors of elemental crystals. *Acta Crystallographica*, 1996, vol. A52, no 3, s. 456–470.
- [7] Lugovskaya, O.M. ja Stepanov, S.A. Calculation of the polarizabilities of crystals for diffraction of x-rays of the continuous spectrum at wavelengths of 0.1–10 Å. *Soviet Physics—Crystallography*, 1991, vol. 36, no 4, s. 478–481.
- [8] Wormington, M., Panaccione, C., Matney, K.M. ja Bowen, D.K. Characterization of structures from x-ray scattering data using genetic algorithms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 1999, vol. 357, no 1761, s. 2827–2848.
- [9] Storn, R. ja Price, K. Differential evolution — a simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces. Tekninen raportti TR-95-012, International Computer Science Institute, 1995.
- [10] Price, K.V. Differential evolution: a fast and simple numerical optimizer. Teoksessa: *1996 Biennial Conference of the North American Fuzzy Information Processing Society* (toim. Smith, M., Lee, M., Keller, J. ja Yen, J.). 19.–22.6.1996, Berkeley, CA, USA. New York, IEEE Press, 1996, s. 524–527.
- [11] Tiilikainen, J., Tilli, J.M., Bosund, V., Mattila, M., Hakkarainen, T., Airaksinen, V.M. ja Lipsanen, H. Nonlinear fitness-space-structure adaptation and principal component analysis in genetic algorithms: an application to x-ray reflectivity analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no 1, s. 215–218.

- [12] Tiilikainen, J., Bosund, V., Tilli, J.M., Sormunen, J., Mattila, M., Hakkarainen, T. ja Lipsanen, H. Genetic algorithm using independent component analysis in x-ray reflectivity curve fitting of periodic layer structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no 19, s. 6000–6004.
- [13] Reentilä, O., Lankinen, A., Mattila, M., Säynätjoki, A., Tuomi, T.O. ja Lipsanen, H. In-situ optical reflectance and synchrotron X-ray topography study of defects in epitaxial dilute GaAsN on GaAs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, verkkolehti, 2007. Viitattu 14.11.2007. DOI: 10.1007/s10854-007-9306-5.
- [14] Stepanov, S.A. GID_sl, WWW-ohjelma. Viitattu: 14.11.2007. Saatavissa: http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid_sl.html.
- [15] Stepanov, S.A., Kondrashkina, E.A., Koehler, R., Novikov, D.V., Materlik, G. ja Durbin, S.M. Dynamical x-ray diffraction of multilayers and superlattices: Recursion matrix extension to grazing angles. *Physical Review B*, 1998, vol. 57, no 8, s. 4829–4841.
- [16] Tiilikainen, J., Tilli, J.M., Bosund, V., Mattila, M., Hakkarainen, T., Sormunen, J. ja Lipsanen, H. Accuracy in x-ray reflectivity analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no 23, s. 7497–7501.