České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní

Czech Technical University in Prague Faculty of Mechanical Engineering

Ing. Oliva Pacherová, CSc.

Metody zkoumání krystalové struktury

Methods of Study of Crystal Structure

Souhrn

Předkládaná přednáška se hlouběji zabývá dvěma zcela rozdílnými pohledy na krystalovou strukturu, zajímavou shodou okolností metodou historicky první prokazující, že krystaly jsou prostorově periodicky uspořádané stavební elementy - metodou difrakce rtg. záření krystalem a metodou zcela novou, umožňující podrobný pohled na povrch krystalů s atomárním rozlišením - metodou STM (Scanning Tunneling Microscopy).

Není bez zajímavosti, že objevitelé, vynálezci, badatelé, kteří se zasloužili o pokrok v oblasti krystalografie v obou výše uvedených metodách, byli oceněni Nobelovou cenou. Svědčí to o významu, který krystalografie ve 20. století měla a stále nezmenšenou mírou má, pro poznání jako takové a pro aplikace nových krystalových struktur v mnoha oblastech současného života.

Experimenty využívající difrakci rtg. záření jsou základní metodou zkoumání krystalového uspořádání do dnešních dnů. Existuje celá řada experimentálních uspořádání, volba konkrétního uspořádání závisí na vlastnostech zkoumaného vzorku a na tom, co přesně se chceme o vzorku dozvědět. Proto je tato přednáška zahájena přehledem nejdůležitějších difrakčních uspořádání.

Středem pozornosti této přednášky jsou více-krystalové difraktometry a jejich použití. Tato oblast krystalografie je pravděpodobně tou nejkrásnější a hlavně, přináší dodnes úplně nové postupy do zkoumání struktury. Dotkneme se také vícesvazkové difrakce rtg. záření dokonalými krystaly. Motivací k zahájení tohoto zkoumání bylo zjistit difrakční charakteristiky monolitických disperzních krystalových monochromátorů rtg. záření, jejichž uplatnění se rýsovalo v poslední čtvrtině 20. století jako velmi žádoucí u nových výkonových zdrojů rtg. záření. Ke studiu byly vybrány monochromátory tak, aby bylo možné provést experimentální část studia v laboratoři se standardním zdrojem rtg. záření. Tímto požadavkem a požadavkem na naprostou dokonalost krystalů byly omezeny možnosti na právě dva typy monolitických monochromátorů. Všechny difrakční případy, které se v těchto monochromátorech během jejich použití vyskytují, byly do detailu experimentálně i teoreticky prozkoumány a z nich byly odvozeny vlastnosti celého monochromátoru. Vícesvazková difrakce je děj velmi komplikovaný a velmi komplikované jsou i vlastnosti výsledného svazku rtg. záření.

V druhé části této přednášky jsou ukázány výsledky studia povrchu monokrystalu GaAs metodou XSTM, to je STM na nejčistším dosažitelném povrchu krystalu, protože povrch je získáván zlomením destičky vzorku přímo uvnitř aparatury, v podmínkách ultra-vysokého vakua. Středem zájmu v tomto ohledu je získat informaci na atomární úrovni o kvalitě rozhraní vrstevnatých struktur vypěstovaných metodami MBE (Molecular Beam Epitaxy) a MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) a dalších strukturních elementů, např. kvantových teček, získaných vytvořením správných podmínek při umělém růstu krystalů na krystalových podložkách v laboratoři. Krystaly polovodičů s připravenou supermřížkou a dalšími elementy jsou základem pro zcela nové technologie a spektrum jejich použití se neustále rozšiřuje. Přitom kvalita hotové "součástky" bezprostředně závisí na atomárně přesném řízeném uspořádání atomů. Metoda XSTM právě umožňuje přesné ladění podmínek při růstu krystalů, a proto lze očekávat, že se její využívání stane standardní metodou, což ostatně už se tak děje všude ve vyspělých zemích.

Summary

Two quite different views of a crystal structure are dealt with in the habilitation lecture, by an interesting concurrence by the historical first method proving that crystals are spatially periodically arranged building units - by the x-ray diffraction method, and the newest method enabling detailed sight of a crystal surface with atomic resolution - the STM (Scanning Tunneling Microscopy) method.

It is not without an interest that discoverers, researchers, investigators - which have merit in a progress in crystallography in the both methods, were awarded the Nobel Prize. It reflects the importance which crystallography had in the 20. Century and still has, for improving knowledge and for applications of new crystal structures in many fields of contemporary life.

Experiments using x-ray diffraction are the basic method of investigation of crystal arrangement to these days. There are numerous possible experimental arrangements; the choice of certain arrangement depends on properties of the sample and on what we exactly want to learn about the sample. Therefore this lecture begins with a review of the most important diffraction arrangements.

We will pay a great deal of attention to many-crystal diffractometers and their applications. This field of crystallography is probably the most remarcable and mainly, it still brings completely new approaches to the crystal investigations. We will also mention many-beam x-ray diffraction by perfect crystals. The strong motivation for a study of the many-beam diffraction was to find diffraction characteristics of monolithic dispersive crystal monochromators of x-rays. The monochromators for a detail study were chosen to enable experiment in a laboratory equipped with a standard source of x-rays. All cases of diffraction which arise during operating the monochromators were treated in detail both experimentally and theoretically and properties of the whole monochromator were derived from the obtained dependences. The many-beam diffraction is a very complex process and so the properties of the outgoing beam of x-rays are very complex as well.

Results of the study of a GaAs crystal surface by the XSTM method are presented in the second part of this lecture. XSTM is the STM performed on the cleanest possible crystal surface because the surface is obtained by cleaving the crystal plate sample inside the STM chamber, under ultra-high vacuum. The centre of the interest in this investigation is to gain knowledge on the atomic level of the quality of interfaces of layered structures grown by MBE (Molecular Beam Epitaxy) and MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) technologies and other structure elements, for example quantum dots obtained by creation of proper conditions during artificial growth of crystals on crystal substrates in laboratory. The crystals of semiconductors with artificial superlattice and other elements are the basis for modern technologies and the spectrum of their use is growing. At the same time properties of a complete device intimately depend on crystal structure controlled on the atomic scale. The XSTM method enables a precise tuning of conditions during the crystal growth and, therefore, we can expect that XSTM soon becomes a standard method, a trend that is already visible in the most developed countries.

Klíčová slova:	krystalová struktura, dokonalý krystal, difrakce rtg. záření, difrakční metody, dynamická teorie difrakce rtg. záření, monolitické disperzní monochromátory, skenovací tunelovací mikroskop, epitaxe z molekulárních svazků
Keywords:	crystal structure, perfect crystal, x-ray diffraction, diffraction methods, dynamical theory of x-ray diffraction, monolitic dispersive

monochromators, scanning tunneling microscopy, molecular beam epitaxy

České vysoké učení technické v Praze

Název: Metody zkoumání krystalové struktury

Autor: Ing. Oliva Pacherová, CSc.

Počet stran: 30

Náklad: 150 výtisků

© Oliva Pacherová, 2003 ISBN

Obsah

Summary	2
Souhrn	3
Klíčová slova	4
Obsah	5
Prolog	6
Část 1. 1912 - 2003	
Úvod	8
Difrakce rtg. záření krystalem - základní pojmy a vlastnosti	10
Základní metody difrakce rtg. záření krystalem	12
Část 2. Krystalová struktura (převážně) očima autorky	
Vícekrystalová uspořádání rtg. difraktometrů a jejich aplikace	16
Zkoumání povrchu krystalů metodami difrakce elektronů	22
Zkoumání povrchu krystalů metodami SPM	23
Literatura	27
Ing. Oliva Pacherová, CSc.	29

Prolog

V žádném pojednání o dějinách krystalografie nechybí zmínka, že *kristallos* je slovo řeckého původu označující led, ledový kus. Tento význam má již v Homérových eposech Illias a Odysea z 8. století př.n.l. Řecké kultuře vděčí krystalografie nejen za své jméno, ale i za termín symetrie, který označuje základní vlastnost každé krystalické látky. Pojem symetrie zavedl pro vyjádření krásy a harmonie v přírodě i umění dnes už jen málokdy připomínaný kovolijec *Pythagoras z Rhégia* (5.stol. př.n.l).

Nejobsáhlejší přehled starověkých poznatků o krystalech vytvořil *Gaius Plinius Secundus*, zvaný *Starší* (23 - 79), v encyklopedii *Naturalis historia*, obsahující na 20 tisíc údajů shromážděných ze 2 000 knih několika stovek řeckých a římských autorů. Dílo bylo až do vzniku novodobého empirického bádání zásobárnou vědomostí. Některá jeho tvrzení získala časem platnost obecných krystalografických zákonů : "stěny krystalů jsou dokonale rovinné" (tzv. zákon rovinných ploch), "různé látky krystalizují v různých krystalových tvarech". Gaius Plinius Secundus zahynul při pozorování výbuchu Vesuvu v roce 79 n.l.

Další významný spis, sepsaný německým učencem Agricolou. (*Georg Bauer Agricola*, 1494 - 1555) se objevil až v 15. století. Agricola za svého pobytu v Itálii navštěvoval univerzitní přednášky z medicíny a zajímal se o terapeutické využití nerostů. To byl důvod, proč se ucházel o místo lékaře v Jáchymově. Za čtyřletého jáchymovského pobytu (1527-1531) vznikl první Agricolův mineralogicko - hornický spis. Od roku 1533 žil Agricola v Chemnitz, ale Jáchymov byl i nadále častým cílem jeho cest za poznáním neživé přírody. Agricola vytvořil svým dílem *De Re Metallica Libri XII* (Dvanáct knih o hornictví a hutnictví) vydaném v r. 1556 pevné základy hutnictví, hornicko-geologických věd i mineralogie. Agricola byl vynikajícím znalcem nerostů a jeho sbírka obsahovala nejen minerály všech evropských dolů, ale také vzácné exempláře kamenů, které mu přiváželi kupci z Asie a Afriky. Jeho zásluhou začaly být k charakterizaci minerálů užívány takové znaky jako barva, hmotnost, lesk, chuť, průzračnost a vnější vzhled. Zejména ten měl být vyjádřen co nejnázorněji, aby i prostí horníci dovedli již pohledem minerály rozeznat. Agricola je pokládán za duchovního otce mineralogie, ale byl i lékařem, farmaceutem, politikem, diplomatem, filozofem a pedagogem.

Nejstarším dochovaným písemným materiálem novodobé krystalografie je rozsahem nevelké pojednání *Strena seu de nive sexangula* (Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu), které za svého pobytu v Praze (1600 -1612) napsal matematik a astronom *Johann Kepler* (1571-1630). Pro vznik díla bylo rozhodující Keplerovo přátelství s významnou osobností rudolfinské doby, císařským diplomatem Janem Matoušem Wackerem z Wackenfelsu. Traktát, věnovaný Wackerovi jako novoroční dárek v lednu 1611, je dokladem autorova prvenství v oblasti teoretické nauky o krystalech. V souvislosti s hledáním příčiny hexagonální souměrnosti sněhu došel Kepler k významným poznatkům o geometrii nejtěsnějšího uspořádání tuhých koulí. V pojednání jsou diskutována i zobecněná prostorová uspořádání, a to nejen nejtěsnější, ale i ostatní , principiálně možná. Keplerovi také náleží priorita v zavedení tzv. koordinačních čísel vyjadřujících počet koulí dotýkajících se libovolné koule výchozí. Pokus objasnit tvar vloček jejich stavbou z kulovitých částic vody symetricky rozložených v prostoru lze chápat jako počátek teorie krystalové mřížky.

Nevelký ohlas měly empirické zkušenosti dánského anatoma a fyziologa *Nicolause Stena* (Nikolaj Stenon, Niels Stensen 1638-1686). Základem Stenových úvah jsou neobyčejně seriózní pozorování a měření, která provedl, i když disponoval jen těmi nejjednoduššími prostředky. K získání podkladů pro formulaci zákona o stálosti úhlů používal pouze tužku a papír, na který s mimořádnou pečlivostí obkresloval různé tvary krystalů křemene. *"Jak krystal vzniká nevíme. Jeho růst je však zcela pochopitelný. Neprobíhá zevnitř jako u rostlin, ale tím způsobem, že se na jeho vnější stěny ukládají jemné částice přinášené z vnějšku kapalinou"*.

Stálost úhlů krystalů jedné látky byla objevena i holandským přírodovědcem *Anthonym Leeuwenhoeckem* (1632-1733). Naposledy byl zákon konstantních úhlů objeven koncem 18.století. *Jean B. Romé de l Isle* (1736-1790) podložil tvrzení o *neměnnosti vzájemného sklonu stěn krystalů daného druhu* ve své *Krystalografii* velkým počtem měření, ke kterým použil příložný goniometr.

K upřesnění představy o růstu krystalů přispěl nejvýznamněji **René J.Haüy** (1743-1822). Na základě poznatku o štěpení krystalů vyslovil obecný princip : *různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou*.

V r. 1824 vyslovil fyzik *L.A. Seeber* (1793-1855) již moderní teorii, že mřížka krystalu je vytvořena z atomů a nikoliv z molekul. Zákon o racionalitě indexů krystalových ploch zformuloval v r. 1839 *W.H. Miller* (1801-1880). V pracích fyziků *F. Neumanna* (1798-1895) a *K.F. Naumanna* (1797-1873) bylo vyzdviženo hlubší spojení struktury a vlastností krystalů.

V r. 1830 odvodil *J.F.C. Hessel* (1796-1872) matematickou analýzou, že vnější symetrie jakéhokoliv krystalu musí odpovídat jedné z 32 oddělení (tříd) symetrie. V r. 1850 popsal *Auguste Bravais* (1811-1863) 14 typů geometrických obrazců tvořených body pravidelně uspořádanými v prostoru a dokázal, že body (částice) mohou být uspořádány v maximálně 14 typech prostorových mřížek, které dal do vztahu s třídami symetrie. *M.L. Frankenheim* (1801 - 1863) zavedl v r. 1856 bodovou transformaci, přičemž řešil otázku, zda druhy mřížek, které jsou geometricky možné, jsou přítomné v reálných krystalech. V r. 1891 dokázali *J.Š. Fjodorov* (1853-1919) a *A. Schoenflies* (1853-1928) nezávisle na sobě, že existuje 230 různých prostorových grup - symetrických možností uspořádání bodů v prostoru tak, aby okolí každého bodu bylo stejné.

Mocný experimentální nástroj - paprsky X - k potvrzení teoretických úvah o vnitřním uspořádání látek dal krystalografům W.C. Röntgen. *Wilhelm Conrad Röntgen* (1845 -1923) nepatřil k úzce zaměřeným vědcům. Byl schopen úspěšně řešit matematické problémy teoretické termodynamiky, stejně jako praktické otázky z experimentální fyziky. U všech generací fyziků budí obdiv svou experimentální nápaditostí, založenou na širokém přírodovědném vzdělání, a schopností nalézt mezi nepřehlednými fakty charakteristické rysy nových objevů. Po jeho třech postupně publikovaných sděleních (1895, 1896, 1897) o novém druhu paprsků X zůstala bez důkazů jen odpověď na otázku povahy nového záření. W.C. Röntgen obdržel za své objevy v roce 1901 Nobelovu cenu.

Max Theodor Felix von Laue (1879 -1960) se za svého působení v Mnichově seznámil s ideou krystalové mřížky v pracech *Leonarda Sohneckeho* a *Paula von Grotha*, i s hypotézou *Arnolda Sommerfelda*, že rentgenové paprsky jsou vlnami o střední délce 0.1 nm. Správnost obou představ potvrdil roku 1912 zcela jednoznačně historický pokus trojice *W. Friedrich - P. Knipping - M. von Laue*. Objev difrakce rentgenových paprsků na krystalech způsobil převrat v metodice studia krystalů a vedl ke zrodu fyziky pevných látek. *William Lawrence Bragg* (1890 -1971) vyjádřil matematicky podmínky difrakce rentgenových paprsků na krystalech jednoduchou rovnicí (Nature 90 (1912) 410). Nezávisle na něm zveřejnil článek o reflexní podmínce na krystalech i *Jurij Viktorovič Vulf* (1863 - 1925), profesor na univerzitách v Kazani, Varšavě a od roku 1909 v Moskvě. (Physikalische Zeitschrift 14 (1913) 217). M.T.F. von Laue obdržel za svou práci v oboru rtg. difrakce v roce 1914 Nobelovu cenu, v roce 1915 byli touto cenou společně oceněni otec a syn Braggovi - W.H. Bragg a W.L.Bragg.



Česká krystalografická společnost, www.xray.cz, upraveno O.P.

Úvod

Historický přehled v prologu nás zavedl na konec 19.století a počátek 20. století, do doby, kdy se zrodil zcela nový obor zkoumání krystalů, pomocí difrakce rtg. záření. V poslední dekádě 19. století se udály dvě rozhodující události, které tento zrod umožnily. Bylo to odvození 230 prostorových grup, nezávisle E. Fedorovem a A. Schönfliessem kolem 1891, a, samozřejmě, objevem rtg. záření W.C. Röntgenem v listopadu 1895. Následoval objev polarizace rtg. záření (C.G. Barkla 1905) a charakteristického rtg. záření (C.G. Barkla 1909). V tu dobu zůstávala nezodpovězena otázka, jaká je povaha rtg.



záření, je částicové povahy nebo vlnové? Existence fotoelektrického jevu byla argumentem pro částicovou povahu a zastáncem tohoto názoru byl v té době W.H.Bragg, avšak objev difrakce rtg. záření na štěrbině (B. Walter, R.W. Pohl 1908,1909) mluvil ve prospěch vlnového původu. Řádově byla velikost vlnové délky rtg. záření poprvé určena dvěma nezávislými způsoby: nejdříve *.Wienem (1905) z napětí přiloženého na trubici (hv = eV) a později A. Sommerfeldem a P.P. Kochem z difrakčního experimentu (1912).

V té době P.P. Ewald řešil jako svou dizertační práci u A Sommerfelda problém, jestli anizotropně periodicky prostorově rozložené el. dipóly mohou způsobit dvojný lom světla pouze z důvodu takového uspořádání, a pokud ano, zda vypočítané výsledky budou srovnatelné s pozorovanými u krystalů, Ewald zvolil CaSO₄. Cílem zkoumání bylo najít rozhodující důkaz pro dobrý smysl pojmu prostorová mřížka a na podporu hypotézy, že krystaly jsou prostorově periodické. Ačkoli v té době Ewald neuvažoval speciálně rtg. záření, výsledky, které odvodil, byly platné jak pro viditelné světlo, tak pro krátké vlnové délky, neboť jeho model byl nezávislý na "mřížkovém parametru" dipólového uspořádání, se staly základem pro dynamickou teorii difrakce rtg. záření, přičemž pojem dynamická použil Ewald poprvé ve své dizertační práci k popisu interakce mezi dipóly a elmg. zářením. Ewald vypracoval model neohraničeného prostorově periodického uspořádání dipólů, které jsou excitovány rovinnou vlnou o frekvenci v a o neznámé rychlosti v. Každý dipól začíná v přítomnosti dopadající vlny oscilovat a emituje kulovou vlnu (Herz 1887). Tato vlna, (wavelet - "vlnka"), se šíří rychlostí světla ve vakuu c = v/k, kde $k = 2\pi/\lambda$ je vlnové číslo vlny ve vakuu a přispívá k excitaci dalších dipólů. Celková vlna šířící se krystalem je výslednicí všech "vlnek". V důsledku této vzájemné interakce dipólů se fázová rychlost v výsledné vlny liší od c, a dospíváme k pojmu index lomu n = c/v = K/k, v němž K je vlnové číslo vlny v prostředí dipólů. V tuto dobu (únor 1912) se Ewald obrátil s určitým problémem na M. von Laueho, který se zabýval difrakcí světla na optických mřížkách, předvedl mu výsledky, k nimž došel, a M. von Laue okamžitě věděl: Jestli opravdu jsou krystaly periodicky uspořádané, musí docházet k interferenci rtg. vlnění! 21. dubna 1912 dva mladí asistenti W. Friedrich a P. Knipping provedli úspěšný experiment, a to byl počátek oboru difrakce rtg. záření krystaly, neboli rentgenografie.

Krystalová rentgenografie se začala bouřlivě vyvíjet a poskytla a poskytuje nesmírné množství jinak nedosažitelných informací. Postupem doby byla vypracována řada metod, které v dnešní době sice začínají maličko zastarávat v souvislosti s vývojem nových difraktometrů a spektrometrů, ale svoji užitečnost si uchovají navěky, pro svou relativní

dostupnost a propracovanou interpretaci výsledků. Difrakčním metodám je věnována první část této přednášky.

V poslední době vzrůstá zájem vědců, inženýrů a technologů o vrstevnaté struktury složené z krystalů polovodičů a magnetických materiálů. Struktury uměle vypěstované na krystalických podložkách mívají tloušťku řádově jednotky až desítky nanometrů a vžil se pro ně název *nanostruktury*. Fyzikální vlastnosti, jmenujme *elektronovou pásovou strukturu* jako dominantní příklad, takovýchto krystalů jsou vytvořenou strukturou zcela zásadně ovlivněny, a to na atomární úrovni stavby uměle vypěstovaného krystalu.

Pomocí jakých metod lze pozorování stavby krystalů v nanoměřítku realizovat?

Už během růstu krystalů metodou MBE (molecular beam epitaxy) je růst sledován vrstvu po vrstvě difrakcí elektronů na "novorozeném" povrchu rostoucího krystalu. (Počátky elektronové difrakce spadají do roku 1927, kdy C. Davisson, L.H. Germer, G.P. Thomson a A. Reid ověřovali de Broglieovu hypotézu (1924), že pohybující se elektron vykazuje vlnové vlastnosti.) Po ukončení růstu se ke vyhodnocení struktury nově vypěstovaného krystalu používají metody transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením a rovněž difrakce rtg. záření nachází své uplatnění i v tomto oboru. Společné mají tyto techniky tu vlastnost, že dávají průměrný obraz oblasti o mnoha elementárních buňkách krystalové struktury. Elektronové vlastnosti krystalu bývají často získávány interpretací výsledků měření fotoluminiscence a fotoemise, v nichž se odrážejí změny pásové struktury na rozhraních mezi různými vrstvami vypěstovaného krystalu, ale také v těchto případech jde o průměrné hodnoty velkého objemu krystalu, případně velké plochy rozhraní. Analýza dalších metod, z nichž se získávají informace o vlastnostech elektronů v dané struktuře, C-V a I-V křivek a metoda odporu šíření, vyžadují vytvoření modelu a následující fitování modelové struktury na nejlepší shodu se změřenými závislostmi. Navíc jsou jen s obtížemi použitelné na zjišťování, jaká je homogenita struktury do stran. A rovněž u těchto metod je získávána informace o elektronových vlastnostech procesem "model a fitování", a tak opět je cesta k čisté informaci o elektronických vlastnostech obtížná.

Ke zjišťování chemických vazeb se používají techniky jako jsou sekundární hmotnostní iontová spektroskopie a spektroskopie Augerových elektronů. Hloubkové rozlišení těchto metod je omezeno na přibližně 10 nm a také jen obtížně se hledá závislost v bočních směrech. Naproti tomu, řádkovací sondové mikroskopie (SPM - Scanning Probe Microscopy) jsou extrémně citlivé metody, při nichž sonda interaguje s povrchem krystalu se stranovým rozlišením až v atomovém měřítku, jež jsou navíc citlivé na krystalografické, chemické a elektronické parametry.

STM (Scanning Tunneling Microscope), je základním přístrojem ze skupiny SPM metod a byl vynalezen v roce 1981 G. Binnigem a H. Rohrerem v IBM Zurich. Hlavním prvkem STM je ostrý vodivý hrot, který je na rozdílném potenciálu vůči vzorku. Pokud je hrot přiblížen k povrchu vzorku na vzdálenost zhruba 1 nm, elektrony začnou tunelovat z hrotu do vzorku nebo naopak, podle znaménka rozdílu potenciálu. Výsledný tunelovací proud se mění v závislosti na vzdálenosti hrot - vzorek a je signálem používaným k vytvoření STM obrazu povrchu vzorku během skenování.

Metodě STM v její experimentálně nejobtížnější formě, XSTM (Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy) bude věnována druhá část této přednášky.

Difrakce rtg. záření krystalem - základní pojmy

Obrázek 1.1 představuje lauegram sfaleritu. Je to jeden z jedenácti rtg difraktogramů, které presentovali Walter Friedrich, Paul Knipping a Max von Laue na zasedání Bavorské Akademie věd 8.června 1912 ve svém příspěvku, jenž dokazoval, že atomy jsou v krystalech uspořádány pravidelně způsobem, který souvisí se souměrností jejich vnějšího tvaru. Je to tedy vpravdě historický difraktogram. A už na něm si William Lawrence Bragg všiml, že difrakční stopy nejsou kruhové, ale eliptické.



Obr.1.1

Lauegram sfaleritu. Primární paprsek rentgenového záření je rovnoběžný se směrem [100].

W.Friedrich, P.Knipping, M. von Laue (1912)

Tvar skvrn spolu s dalšími geometrickými faktory při exponování lauegramů Bragga vedla k formulaci podmínky pro difrakci rtg. záření o vlnové délce λ krystalem, v němž se nachází systém rovin *(hkl)* o mezirovinné vzdálenost d_{hkl} ve tvaru, nyní známém jako *Braggova rovnice rtg. difrakce*,

$2d_{hkl} \cdot sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda$,

v němž θ_{hkl} je úhel, který svírá vlnový vektor dopadající vlny rtg. záření se systémem mřížkových rovin o Millerových indexech (*hkl*), přičemž difraktovaná vlna také svírá s tímto systémem rovin úhel θ_{hkl} . Tato rovnice může být snadno interpretována jako podmínka interference vln, vzniklých odrazem na jednotlivých rovinách systému (*hkl*). V rámci této Braggovy představy dochází na každé rovině ze systému (*hkl*), je-li splněna Braggova podmínka, zčásti k zrcadlovému odrazu (nyní víme, že řádově 10⁻⁵ dopadající energie je reflektováno), zčásti k průchodu v původním směru do vnitřku krystalu. Můžeme tedy snadno vyvodit, do jaké hloubky je při *reflexi* (tj. difrakci na odraz), krystal prosvícen.

Z fyzikálního hlediska oprávněnější přístup M. von Laueho, který odvozoval interferenční podmínky z předpokladu, že rozptylovými centry jsou trojrozměrně periodicky rozmístěná centra rozptylu, vede k trojici *Laueho difrakčních podmínek*,

$$a \cdot (k - k_0) = 2\pi \cdot e, \quad b \cdot (k - k_0) = 2\pi \cdot f, \quad c \cdot (k - k_0) = 2\pi \cdot g,$$

kde e,f,g jsou celá čísla, a, b, c jsou *základní vektory elementární buňky* a k_0 a k jsou vlnové vektory dopadající a reflektované vlny rtg. záření, $k = k_0 = 2\pi/\lambda$.

Lze ukázat, že Laueovy rovnice a Braggova rovnice jsou ekvivalentní. Nadále budeme používat pojem Braggova rovnice, jak je v rentgenografii zvykem.

Pomocí *reciproké periodické mřížky*, jež byla do rentgenografie zavedena spolu s Fourierovým rozkladem periodické funkce hustoty náboje $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \Sigma F_{\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})},$$

kde se sčítá přes všechny vektory reciproké mřížky G, (funkce $\rho(r)$ reprezentuje difraktující krystal), může být Braggova rovnice vyjádřena obzvlášť jednoduchým způsobem, jenž navíc přináší do rentgenografie nesmírně výhodné možnosti a způsoby popisu difrakčních jevů,

$$k - k_0 = G$$

kde G je vektor reciproké mřížky, reprezentující systém difrakčních rovin (hkl), je-li

$$\boldsymbol{G} = H \cdot \boldsymbol{A} + K \cdot \boldsymbol{B} + L \cdot \boldsymbol{C}, \qquad H = n \cdot h, \ K = n \cdot k, \ L = n \cdot l$$

a kde A, B, C jsou základní vektory elementární buňky reciproké mřížky, definované tak, že

$$\mathbf{A} = (\mathbf{b} \ge \mathbf{c})/V, \qquad \mathbf{B} = (\mathbf{c} \ge \mathbf{a})/V, \qquad \mathbf{C} = (\mathbf{a} \ge \mathbf{b})/V,$$

V je objem elementární buňky (a, b, c). Od této chvíle budeme mluvit obecně o difrakci G, nebo konkrétně, o difrakci (*HKL*). Koeficient Fourierova rozkladu F_G je tzv. *strukturní faktor*

HKL S $Z\theta$ K_{0} $K = \frac{2\pi}{\delta}$ $(HKL) \left\{ \frac{2\pi}{\delta} + KL \right\}$

Obr. 1.2

Ewaldova geometrická konstrukce.

Ewaldova koule o středu *S* a poloměru *k*, vlnové vektory dopadající a difraktované vlny k_{θ} a *k*, vektor difrakce (*HKL*), Braggův úhel θ , $\delta = d_{hkl}/n$.

příslušející difrakci G. Velikost F_G má úzkou souvislost s *intenzitou* difrakce G. Difrakční experimenty z valné části představují vlastně (prostřednictvím Braggovy rovnice $k - k_0 = G$) přímo geometrické zobrazení reciproké mřížky difraktujícího krystalu. Geometrické zobrazení Bragovy rovnice ve tvaru $k - k_0 = G$ dovedlo Ewalda k vytvoření *Ewaldovy geometrické konstrukce*, která je ukázána na obrázku 2 společně s geometrií difrakce v reálném prostoru. V příkladě zobrazeném na obr.1.2 leží na Ewaldově kouli kromě počátku 0 jen jeden bod reciproké mřížky, (*HKL*). V tomto případě mluvíme o *dvousvazkovém případu* difrakce (dva svazky - dopadající a difraktovaný). Často leží na Ewaldově kouli více bodů, pak mluvíme o *vícesvazkové difrakci*, a to buď *komplanární*, když všechny body reciproké mříže na Ewaldově kouli leží v jedné rovině a v téže rovině leží i střed Ewaldovy koule, v opačném případě jde o *nekomplanární* difrakci. To vlastně znamená, že Braggova rovnice je současně splněna pro více systémů mřížkových rovin a energie dopadající vlny se rozděluje do více difraktovaných svazků. Tlustá čára ohraničující "vzorek" na obr.1.2 *může, ale nemusí* představovat povrch vzorku, jde v principu o orientaci svazků záření vůči soustavě

difraktujících rovin. Difraktovaný svazek může opouštět krystal týmž povrchem, na který rtg. záření dopadá, pak mluvíme o *reflexi*, míří-li difraktovaný svazek dovnitř do krystalu a opouští jej jiným než vstupním povrchem (pokud je krystal dostatečně tenký, aby nějaká energie rtg. záření krystalem prošla), mluvíme o *transmisi*. Není-li v případě reflexe povrch vzorku rovnoběžný se systémem difrakčních rovin, mluvíme o *asymetrickém* případu reflexe. V takovém případě není přesně roven úhel odrazu reflektovaného svazku úhlu dopadu dopadajícího svazku a tedy je třeba pro přesnost vždy uvést, o kterém svazku je řeč. Vlnový vektor dopadajícího svazku a normála k difraktujícím rovinám definují *rovinu dopadu*. V obvyklém uspořádání leží v rovině dopadu i normála k povrchu, v opačném případě se mluví o *kosé (inclined)* reflexi.

Základní metody rtg. difrakce

Vybereme několik metod rtg. difrakce k podrobnějšímu popisu.

a) Laueova metoda

Již bylo výše řečeno, že prvním historickým difraktogramem byl lauegram. Princip *Laueovy metody* je následující: Paprsek (to znamená velmi úzce prostorově a tím i úhlově vymezený dopadající svazek) polychromatického záření dopadá na stojící krystal. Difraktované záření je klasicky registrováno na rovinný film, který je kolmý k dopadajícímu paprsku. Namísto jedné Ewaldovy koule máme jakési kontinuum Ewaldových koulí odpovídajících všem vlnovým délkám obsaženým v dopadajícím svazku. Jejich středy leží na jedné přímce a vzájemně se dotýkají v počátku reciproké mřížky. Množina Ewaldových koulí vymezuje část reciprokého prostoru kulového tvaru o poloměru $k_{max} = 2\pi/\lambda_{min}$, s dutinou rovněž kulového tvaru o poloměru $k_{min} = 2\pi/\lambda_{max}$, přičemž koule se dotýkají v počátku reciproké mřížky. Všechny body reciproké mřížky, které se nacházejí uvnitř tohoto prostoru, splňují Braggovu podmínku pro vlnovou délku $\lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max}$ a příslušnou difrakci, to je stopu na filmu, v celkovém difrakčním obrazu najdeme. Některá stopa v důsledku symetrie krystalové mřížky může být superpozicí několika různých difrakcí, přesto difrakční obraz vykazuje charakteristickou symetrii reciproké krystalové struktury, vytváří nádherné souměrné obrazce.

Lauegramy jsou stále nejběžnější metodou pro stanovení symetrie krystalové mřížky



pro stanovení symetrie krystalové mřížky zkoumaného krystalu, popřípadě jako metoda sloužící k přesné orientaci krystalu.

Několik experimentálních výsledků Laueovy metody je na obr.1.2 a 1.3:

Obr.1.2

Ukázka Lauegramu na odraz – LiBaF₃, kubický krystal, orientován podle dvojčetné osy symetrie.





Lauegramy krystalu LiCaAlF₆ na průchod.

V lauegramu vlevo je trojčetná osa symetrie kolmá k rovině snímku. V lauegramu vpravo je trojčetná osa symetrie rovnoběžná s rovinou obrázku a je svislá.

b) Metoda topografie polykrystalických vzorků

Zde máme na mysli vzorek, který není jediným krystalem, ale je vytvořen množstvím malých krystalků různé orientace, které *mohou nebo nemusí* vykazovat vzájemnou přednostní orientaci.

Je-li počet bloků v ozářeném objemu malý, jejich reflexe se nepřekrývají a mohou být hodnoceny odděleně. Tím se získají informace o rozdělení velikosti krystalových jedinců, jejich tvaru, orientace a rozličných strukturních defektů jako jsou dislokace, precipitáty atd. Takové informace jsou užitečné pro materiálové inženýrství. Posléze se rtg difrakční topografie polykrystalických materiálů porovnává s analýzou rozšíření difrakčních linií a



prozařovací elektronovou mikroskopií.

Obr.1.4.

Difraktogram polykrystalického materiálu složeného z několika fází, které mají různou velikost "zrna". Mozaiková struktura materiálu výrazně ovlivňuje jeho vlastnosti, což se projevuje jak při jeho



výrobě, tak i později během jeho využívání. Rtg difrakční topografie umožňuje citlivě sledovat mosaikovou strukturu materiálu v dispersním oboru desítek až stovek mikrometrů, na základě měření azimutálního (laterálního) profilu difrakčních linií (jež se při této velikosti mosaikových bloků rozpadají na oddělené reflexe). Příklad rtg. topografietakového zkoumání je na obr.1.5.

Obr.1.5

Změny na difrakčních liniích topogramu v důsledku změn mozaikové struktury austenitické chromniklové oceli (ČSN 17240) při kování při 1100°C..

c) Debyeova-Scherrerova metoda

Pro práškový nebo polykrystalický vzorek s náhodně orientovanými krystality je reciproká mřížka tvořena soustřednými kulovými plochami. Jejich vznik si můžeme představit pomocí rotace jednoho krystalu upevněného v počátku souřadného systému (splývají oba počátky, jak prostorové tak reciproké mřížky) ve všech možných směrech. Průsečnice těchto kulových ploch reciproké mříže s Ewaldovou kulovou plochou jsou kružnice vymezující difrakční kužele pro jednotlivé soustavy symetricky ekvivalentních rovin. Průniky těchto difrakčních kuželů s válcovou plochou filmu jsou křivky, které nazýváme difrakční čáry (zkráceně též



reflexe). Práškové vzorky se připravují tak, že se prášek nanese na skleněné vlákno o průměru zhruba 0,3 *mm* pomocí amorfního lepidla (nosič ani lepidlo nesmí dávat vlastní difrakční spektrum), nebo se nasype do skleněné kapiláry.

Obr.1.6

Schéma Debayovy-Scherrerovy metody.

d) Textura - přednostní orientace krystalit

Většina látek, které nás obklopují, je tvořena z malých krystalků - jsou polykrystalické. V kompaktních polykrystalických materiálech se jen zřídka setkáme s krystalky náhodně orientovanými. Vždy existuje směr, do kterého se krystalky přednostně uspořádávají, a tento jev se nazývá *textura* (z latiny, *textor* znamená tkadlec). Textura existuje ve vláknech, vrstvách, horninách. Vzniká při přípravě materiálu (ať to jsou velké kompaktní plechy nebo tenké vrstvy), nebo při jeho následném tepelném či mechanickém zpracování. Přítomnost textury je někdy žádoucí; např. u transformátorových plechů by krystalky měly být přednostně uspořádány ve směru snadné magnetizace, nebo u světlocitlivých vrstev, jejichž elektrooptické vlastnosti souvisí s dokonalým uspořádáním krystalků. Jindy se jí snažíme vyhnout. Např. mechanická pevnost válcovaných plechů je ve směru válcování několikrát větší než ve směru příčném.

Pro popis textury je vhodná rentgenová difrakce. Z celkového počtu krystalků texturovaného materiálu může být přednostně orientována jen malá část, zbytek může být orientován náhodně. Procentuální poměr orientovaných krystalků v analyzovaném objemu materiálu zjistíme proměřením intenzity difrakce roviny (*hkl*) při různých náklonech vzorku.

e) Měření mechanických napětí

Rentgenografická analýza *mechanických napětí* pomáhá konstruktérům nalézt odpověď na otázku, jaké technologické postupy jsou z hlediska užitkových vlastností výrobků ty nejvhodnější. Napětí klasifikujeme podle toho, existují-li napětí v tělese pouze při působící vnější síle (*vložená*) nebo i po jejím odstranění (*zbytková*).

Známe-li, jaká zbytková napětí v tělese působí, můžeme využít jejich příznivých účinků nebo předcházet škodlivému působení. Tlaková napětí jsou zpravidla užitečná (zvyšují odolnost materiálů proti korozi), tahová napětí naopak užitkové vlastnosti zhoršují. Zbytková napětí mohou v materiálech vzniknout např.po rychlém ochlazení (kalení), při sycení povrchu kovů atomy uhlíku, dusíku (cementování, nitridování) apod., nebo nestejnoměrnou deformací různých částí těles.

f) Rentgenová difrakce v mineralogii

V současné době známe v naší sluneční soustavě 3800 nerostných druhů.

Rentgenová difrakční fázová analýza odpovídá v mineralogii na dvě základní otázky: jaké minerály jsou ve zkoumaném vzorku a v jakém množství jsou ve vzorku zastoupeny. Mezinárodní centrum pro prášková data každoročně obnovuje a doplňuje databázi práškových rentgenografických dat. Databáze obsahuje data rentgenových difrakčních záznamů více než 60 000 sloučenin a slouží k identifikaci zkoumaných látek.

Rentgenovou fázovou analýzou byla v roztroušených úlomcích meteoritického železa v okolí Meteor Crateru potvrzena přítomnost vysokotlakých fází SiO2 (coesitu a stišovitu). To podpořilo myšlenku vzniku tohoto kráteru dopadem části železného meteoritu Canyon Diabolo, který před 49 000 lety explodoval při dopadu na pláně Arizony a vytvořil Meteor Crater o průměru 1.2 km a hloubce 180m.

Část 2. Krystalová struktura (převážně) očima autorky

Metody více-krystalové difraktometrie a topografie

Jak už název metody napovídá, kromě krystalu-vzorku dochází u této metody k difrakci na dalším nejméně jednom krystalu, kdy svazek rtg. záření po difrakci na krystalu směřuje na další krystal, rovněž v difrakčním nastavení, atd. Další krystaly slouží k vytvoření extrémně *"dokonalého svazku dopadajícího záření"* (dopadající vlna je prakticky *rovinná*) na vzorek, a tím způsobem je umožněno sledovat s nesmírným rozlišením jemné strukturní zvláštnosti vzorku. Přitom vzorek nemusí být nutně až na posledním místě v řetězu krystalů. Důležité je, co z původního svazku záření dopadá na detektor a je registrováno. Je třeba předeslat, že u více-krystalového difrakčního uspořádání a priori předpokládáme, že jednotlivé krystaly jsou téměř dokonalé, případně, pokud jde o krystal–vzorek, že má makroskopicky velké dokonalé oblasti. Slovo "téměř" má v této souvislosti ten význam, že v krystalu jsou přítomny pouze poruchy, které v něm z termodynamického hlediska být musí, a pokud jde o ostatní poruchy, jsou pouze ojedinělé, tedy jsou obklopené rozsáhlou dokonalou oblastí. Za těchto předpokladů se difrakce rtg. záření řídí Ewaldovou dynamickou teorií difrakce, jež byla pozoruhodně odvozena dříve než byla difrakce rtg. záření objevena a vlastně její objev vyprovokovala (viz úvod této přednášky).

Difrakce rtg. záření se za těchto podmínek popisuje *krystalovou funkcí* $R(\mathcal{G})$, kde R je poměr intenzity difraktované vlny a intenzity dopadající vlny a \mathcal{G} je *úhel dopadu*, případně *úhel odrazu*. Krystalová funkce pro *tlustý krystal* (může být z hlediska teorie považován za *polonekonečný*) má jistou úhlovou šířku (tzv. *oblast totální reflexe*), která souvisí se strukturním faktorem dané difrakce a s asymetrií povrchu vůči reflektujícím rovinám a velmi málo na vlnové délce rtg. záření, a výšku, které do hodnoty 1 chybí záření, které bylo v krystalu absorbované. Nebýt absorpce, veškerá energie na krystal dopadající by byla reflektována. Po reflexi na dvou dokonalých krystalech detektor registruje funkci, která je známá pod jménem *rocking curve*.

Křivky zobrazené na obr.2.1 jsou spočítané pro konkrétní *paralelní uspořádání* dvoukrystalového experimentu, v obvyklém případě, že Braggova podmínka je splněna pouze pro jeden systém mřížkových rovin:

První krystal Si má povrch (111), je nastaven pro reflexi 511 a to tak, aby dopadající svazek záření CuK α_1 (Braggův úhel 45°) přiléhal k povrchu – vzhledem k povrchu dopadá pod úhlem 6°. V tom případě je reflektovaný svazek úhlově úzký (čárkovaná čára). Druhý krystal Si má povrch (100) a je také nastaven pro reflexi 511 (systémy rovin (511) obou krystalů jsou rovnoběžné (proto *paralelní* uspořádání) - tečkovaná čára). V tomto případě je asymetrie volena tak, že dopadající svazek odléhá od povrchu – vzhledem k povrchu dopadá pod úhlem 61°, takže rocking curve (Si511, - Si511) - plná čára - má minimální úhlovou šířku. Popsané uspořádání je výhodné pro zjišťování subtilních poruch dokonalosti krystalu, např. zakřivení difraktujících rovin vzorku (zaregistrujeme zakřivení o poloměru několik km), protože rozšíření rocking curve v důsledku poruchy struktury je na úzké křivce velmi výrazné.



Obr.2.1

Krystalová funkce reflexe Si 511 /111/, asymetrický dopad 39° – (čárkovaná křivka) \mathscr{G} vztaženo k reflektovanému svazku (1. krystal), CuK α_1 .

Krystalová funkce reflexe Si 511 /100/, asymetrický dopad 16° – (tečkovaná křivka) \mathcal{G} vztaženo k dopadajícímu svazku (2. krystal), CuK α_1 .

"Rocking curve" dvoukrystalového nastavení (Si511,-Si511), CuKα₁ – tlustá čára.

Jako příklad zkoumání jemné struktury vzorku paralelním uspořádáním difraktometru uvádíme případ dvou vzorků s vypěstovanou vrstevnatou strukturou s velmi podobnými parametry, aby vynikla rozlišovací schopnost metody pro tento typ experimentů. Vzorkem č.1 je krystal GaAs – povrch (100) s vrstvou $Al_{0.40}Ga_{0.60}As$ tlustou 1.55 µm, druhý vzorek má vypěstovanou strukturu $Al_{0.40}Ga_{0.60}As$ (1.25 µm), $Al_{0.42}Ga_{0.58}As$ (0.15 µm), $Al_{0.46}Ga_{0.54}As$ (0.10 µm), $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$ (0.05 µm). Celková tloušťka struktury druhého vzorku je stejná jako tloušťka jednoduché vrstvy prvního vzorku. V zobrazeném případě zkoumáme symetrickou reflexi (400) na krystalu vzorku pro záření CuK α .

Uvádíme trojici obrázků:

1. Celkový "difraktogram" prezentovaný krystalovými funkcemi vzorků.

2. Detaily pro zvýraznění soustavy interferenčních maxim s nízkou hodnotou R.

3. Difraktogram v logaritmickém měřítku – fitování počítané struktury na nejlepší shodu se změřeným průběhem probíhá v logaritmickém měřítku, aby křivky souhlasily až do zcela nízkých hodnot R.

Výraznější čarou je vyznačena křivka pro druhý vzorek (realističtější struktura), slabší čarou křivka prvního vzorku, což je vlastně "nultá aproximace" fitovací procedury, kterou se hledá nejlepší shoda spočítané a změřené křivky.



Obr.2.2

Difraktogramy GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostruktur – podrobnosti v textu.

Neparalelní uspořádání krystalů je mimořádně účinnou metodou pro zjišťování závislosti difrakčních jevů na vlnové délce dopadajícího záření, které z principu zcela chybí v paralelním uspořádání. Příkladem, kdy k studovanému typu difrakce dochází pouze pro úzký interval vlnových délek, je komplanární vícesvazková difrakce. V případě vícesvazkové difrakce je totiž krystalová funkce velmi silně závislá na vlnové délce a vně určitého intervalu vlnových délek rovinná vícesvazková difrakce zcela vymizí. Dva studované případy jsou na obrázcích 2.3 a 2.4.



Obr.2.3

Antiparalelní uspořádání dvoukrystalového difraktometru pro měření komplanární třísvazkové difrakce Si/000,440,404/.

Rotace naznačené u druhého krystalu slouží k nastavení krystalu do třísvazkového uspořádání (α_1), rotace α_2 představuje klasický průběh experimentu – měří se rocking curve (Si440, +Si³440). Na obrázku jsou obě reflexe symetrické.

Difrakce 404 druhého krystalu tvoří s prvním krystalem paralelní uspořádání (Si440,-Si³404), v němž je reflexe 404 exrtémně asymetrická (rovnoběžná s povrchem).



Obr.2.4

Antiparalelní uspořádání dvoukrystalového difraktometru pro měření komplanární čtyřsvazkové difrakce Ge/000,440,260,220/.

Na prvním krystalu Ge je nastavena velmi asymetrická reflexe 404, povrch krystalu je (110). Na druhém krystalu dochází k symetrické reflexi 440⁴. Současně s touto reflexí je pro záření CoK α_1 na druhém krystalu splněna Braggova podmínka pro reflexi 260 (Braggův úhel 90°) a transmisi 220.

Průběhy krystalových funkcí studovaných difrakcí jsou ve formě vrstevnic hodnot $R(\lambda, 9)$ ukázány na obrázcích 2.5 a 2.6.



Obr.2.6

Krystalové funkce symetrických reflexí Ge⁴(440), a Ge⁴(220) a zpětných reflexí Ge⁴(260) příslušné dvěma uspořádáním rovinné čtyřsvazkové difrakce Ge/000,440,260,220/. Současně jsou reflektovány buď {440 a 260} (vlevo), nebo {220 a 260} (vpravo). Reflexe 440 a 220 jsou zobrazeny nahoře, reflexe 260 dole.

Zobrazená oblast má rozměr ($\Delta\lambda, \Delta\theta$) = (10 fm, 50 sec).

Jednotlivé čáry představují vrstevnice odpovídající hodnotám reflexního koeficientu 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9.

Výrazná závislost krystalové funkce na vlnové délce se samozřejmě projeví anomálním průběhem příslušných "rocking curves" znázorněných na obrázcích 2.7 a 2.8:



Obr.2.7

Srovnání změřené a spočítané "rocking curves" (Si440,+Si³440).

Vynesena je závislost na úhlu dopadu – zobrazenému měřítku odpovídá jednotka [sec].

Tečky – experimentální body, plná čára – spočítaná křivka, kroužky – spočítané body se započtením vertikální divergence dopadajícího svazku (tomuto problému jsme se v této přednášce nevěnovali).

V pravém horním rohu je schematicky zakreslená spektrální linka $NiK\alpha_2$, s vyznačenou polohou "píku" odpovídajícího třísvazkové difrakci.



Obr.2.8

Spočítaná "rocking curve" (Ge440asym.,+Ge⁴440) – vlevo.

Spektrální linka $CoK\alpha_1$: experiment v uspořádání (Ge440,+Ge440⁴) (1), (Ge440,+Ge440) (2), kombinace (2)+spočítaná "rocking curve" (3) – vpravo.

Otáčení krystalu je v obr.2.8 přepočteno na změnu vlnové délky, která vystupuje jako nezávisle proměnná. Prosím použijte uvedený přepočet na otáčení krystalu.

Rtg. dvoukrystalová topografie, to je vlastně "fotografování" vzorku ve "světle" rtg. záření, které má parametry dvoukrystalové "rocking. curve". Krystalové funkce určitých částí nedokonalého vzorku jsou vzájemně úhlově posunuté, což vede k tomu, že "rocking curve" se skládá z více "píků" místo jednoho "dokonalého" z obrázku 2.1. V případě, že "píky" jsou těsně u sebe, nejsou rozlišeny a pozorujeme rozšíření výsledné "rocking curve", případně její různou "hrbolatost". Difraktované záření se v takových případech skládá z různě intenzivních příspěvků z různých částí krystalu a pozorujeme topografický kontrast, který zachycujeme na film, nebo jiný pozičně citlivý detektor. V případě separovaných "píků" je vždy část vzorku



"neviditelná", pro zobrazení celého krystalu musíme zhotovit více "fotografií".

Na obrázku 2.9 je unikátní topogram destičky krystalu Si se soustavou dislokací, reflexe 422, záření $MoK\alpha_1$ (autoři R. Bubáková a Z. Šourek, AVČR). Uspořádání dvoukrystalového FzU difraktometru bylo voleno tak, že "rocking curve" byla úhlově extrémně úzká (~1 sec) a poskytovala nejlepší možné rozlišení, takže na obrazech dislokací jsou patrné interferenční jevy. Čárky v topogramu nejsou obrazy čar dislokací, je to vlnového pole obraz v okolí dislokací. Experimentální uspořádání umožnilo současně zobrazit na jeden film reflektovaný i prošlý svazek záření. Vlevo je svazek reflektovaný, vpravo prošlý.

Obr.2.9 Topogram destičky Si – podrobnosti v textu.

Zkoumání povrchu krystalů metodami difrakce elektronů

Interakce elektronů dopadajících na vzorek s elektrony krystalu je velmi silná, takže elektronové záření zobrazuje, na rozdíl od rtg. záření, pouze několik povrchových rovin krystalu a ve speciálním nastavení můžeme mluvit o difrakci na rovinné mřížce povrchu. Reciprokou mřížkou rovinné mřížky jsou uspořádané přímky kolmé k rovině mřížky a samozřejmě difrakční obraz odpovídá tomuto charakteru reciproké mřížky. Zde uvedeme příklad, jak se elektronovou difrakcí sleduje růst krystalu *vrstva po vrstvě* přímo během růstu.



Obr.2.10

Vztah mezi různými stadii simulovaného růstu monovrstvy a intenzitou odraženého elektronového svazku – vlevo.

Difrakční obraz RHEED povrchu GaAs na fluorescenčním stínítku - vpravo.

(RHEED – reflection high energy electron diffraction).

Touto metodou se daří pěstovat vzorky "přesně na míru" podle představ experimentálních i teoretických fyziků zabývajících se fyzikou pevných látek

Difrakční experimenty poskytující celkový obraz krystalové mřížky povrchu, připomínající svými obrazy lauegramy, poskytuje elektronová difrakční metoda *LEED* (*low energy elektron diffraction*).

Zkoumání povrchu krystalů metodami SPM

a) Přehled a stručná charakteristika metod

AFM (Atomic Force Microscope)

AFM zkoumá povrch vzorku mikroskopickým hrotem, umístěným na volném konci drobounkého raménka. Je-li hrot v blízkosti vzorku, atomové síly van der Waalsovy povahy mezi hrotem a vzorkem způsobují, že se raménko ohýbá nebo vychyluje z původní pozice. Při skenování povrchu vzorku jsou tyto účinky dalšími součástmi AFM převedeny na obraz povrchu vzorku.

AFM umožňuje dva základní přístupy: měření v oblasti odpudivých sil, při němž je hrot v bezprostřední blízkosti vzorku, někdy dokonce v přímém kontaktu a měření v oblasti přitažlivých sil, při němž jsou hrot a vzorek odděleny mezerou nanometrického rozměru.

MFM (Magnetic Force Microscope)

Hrot MFM je potažen magnetickým tenkým filmem a ústřední silou, která se užívá pro mapování mg. domén ve vzorku destičkového tvaru, je přirozeně síla magnetická. Systém pracuje v nekontaktním módu a poskytuje informace jak o mg. doménách tak o topografii povrchu.

LFM (Lateral Force Microscope)

V uspořádání LFM se měří natáčení hrotu, jež pramení ze dvou zdrojů - v důsledku změny povrchového tření na určité části povrchu vzorku nebo v případě existence výstupku na povrchu vzorku.

STM (Scanning Tunneling Microscope)

Metodu STM, jsme nechali na závěr tohoto přehledu, přestože a nebo protože tato metoda je "královnou" mezi metodami SPM a budeme se jí věnovat podrobněji.

Jev tunelování vychází z principů kvantové mechaniky. Když částice dopadne na bariéru o potenciální energii větší než je kinetická energie částice, je nenulová pravděpodobnost, že taková částice překoná bariéru a objeví se za ní. V klasické mechanice je takový děj nemožný. Pravděpodobnost průniku částice o hmotnosti *m* a celkové energii *E* přes bariéru o výšce Φ_0 a tloušť ce *d* je dána vztahem

$$P \propto \mathrm{e}^{-2kd}$$
, kde $k = \sqrt{2m(\Phi_0 - E)/\eta^2}$.

Velikost hustoty tunelovacího proudu v modelu volných elektronů je pak

$$J = \frac{2e}{h} \sum_{k_t} \int_{E_z} P(E)_z [f(E) - f(E + eU)] dE_z,$$

v němž pravděpodobnost tunelování elektronu $P(E_z)$ závisí na kinetické energii elektronu spojené s pohybem kolmo k barieře, f(E) je Fermiova rozdělovací funkce, U je rozdíl potenciálu mezi vzorkem a hrotem. Sumace přes k_t určuje celkový příspěvek všech elektronů se stejným E_z , a tedy stejným $P(E_z)$. Kvantově-mechanickou analýzou tohoto vzorce se dospívá k vyhodnocení stranového rozlišení metody STM. V modelu se předpokládá, že hrot je na své "špičce" ukončen kulovým povrchem o poloměru R, a že vzdálenost mezi "povrchem" vzorku a "povrchem" hrotu je d. Do výpočtu dále vstupují úvahy o povrchové hustotě elektronových stavů ve vzorku i v hrotu. Tunelovací proud je exponenciální funkcí vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, což je důvodem citlivosti STM v nanometrickém měřítku, neboli schopnosti STM zobrazovat povrch vzorku s atomárním rozlišením. Takovýto model "předpovídá" stranové atomární rozlišení sondy STM pro řadu kombinací materiálu hrotu a materiálu vzorku, což již bylo experimentálně mnohokrát ověřeno, jak bude ostatně dále ukázáno na vlastních výsledcích zkoumání povrchu GaAs.

Nicméně neustále platí, že dosažení atomárního rozlišení je principiálně závislé na tom, jestli ostrý hrot (to je samozřejmost, že hrot musí být "ostrý") je navíc v "dobré kondici", a i při pečlivém dodržení všech ověřených postupů dosažení atomárního rozlišení v současnosti stále není rutinní záležitostí.

Zkoumané vzorky metodou STM musí být vodiče nebo polovodiče, jinak by se povrch nabil nábojem a metoda by přestala fungovat.

V první aproximaci obraz tunelovacího proudu mapuje topografii povrchu. Avšak při přesnějším pohledu do teorie tunelování vidíme, že tunelovací proud vlastně odpovídá hustotě elektronových stavů u povrchu vzorku a STM obrazy ukazují počet plných nebo prázdných elektronových stavů v blízkosti Fermiho povrchu, to je elektronových stavů v blízkosti Fermiho energie.

b) Ukázky výsledků STM měření XSTM experimentu

Všechny zde ukázané obrázky kromě obr.2.12 a 2.13 byly změřeny přístrojem STM ve Fyzikálním ústavu AVČR. Obr.2.12 a 2.13 byly změřeny v STM laboratoři Fyzikálního ústavu University v Lundu, Švédsko.



Obr.2.10

XSTM obraz (110) povrchu krystalu GaAs Detail útvaru v levém dolním růžku - vpravo W hrot

GaAs krystaluje ve sfaleritové struktuře a obrázky představují povrch krystalu ukončený As podmřížkou. Z rovinného povrchu zdánlivě vyčnívají "hrbolky" jiných útvarů. Musíme si však uvědomit, že ve skutečnosti sledujeme "elektroniku", "výčnělky" znamenají lokální zvýšení hustoty elektronových stavů v důsledku přítomnosti dopantu v mřížce krystalu ve vrstvě těsně pod povrchem.

Obrázky 2.11 až 2.13 ukazují skeny heterostruktury s atomárním rozlišením a dva případy supermřížek. U supermřížky na obr.2.13 můžeme vidět homogenní část příslušející podložce GaAs, část příslušející supermřížce a oblast "velkého nepořádku" v důsledku nedostatečné překrystalizace povrchu vzorku před začátkem růstu supermřížky.



Obr.2.11

Pásek heterostruktury $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ v krystalu GaAs

40 x 40 nm

W hrot



Obr.2.12

Supermřížka $Mn_{0.05}Ga_{0.95}As/GaAs$ na podložce GaAs

250 x 250 nm

W hrot



Obr.2.13

Supermřížka Al_xGa_{1-x}As/GaAs na podložce GaAs

80 x 80 nm

W hrot

Literatura

O.Pacherová, R.Bubáková Absorption of X-Rays by Coplanar Four-Beam Reflections Z.Naturforsch. 37a, 617-625, (1982)

O.Pacherová, R.Bubáková A Theoretical Treatment of the Ge[440,220] Monolithic Monochromator J.Appl.Cryst. 17, 375-384, (1984)

O.Pacherová, R.Bubáková A Treatment of the Coplanar Three-Beam Si[000,440,404] Diffraction Acta Cryst. A43, 161-167, (1987)

O.Pacherová, R.Bubáková A Many-Beam Diffraction Effect in the CoK α_1 Spectral Lineshape phys.stat.sol. (a) 110, 35-42, (1988)

O.Pacherová The Calculation of the Coplanar Four-Beam X-Ray Dynamical Diffraction phys.stat.sol. (a) 120, 339-349, (1990)

J.Hrdý, O.Pacherová Properties of an Inclined Double Crystal Monochromator for Synchrotron Radiation Nucl. Instrum. Methods A327, 605-611, (1993)

O.Pacherová, Z.Šourek, J.Kub Characterization of III-V Heteroepitaxial Layers by X-Ray Diffraction J.Phys.D: Appl. Phys. 26, A173-A176, (1993)

O.Pacherová Coplanar Si {000,440,404} Three-Beam Diffraction, Precise Calculation Acta Cryst. A50, 220-224, (1994)

O.Pacherová Monochromatic Imaging of X-ray Point Source By Many-Beam Dynamical Diffraction Journal of X-ray Science and Technology 7, 285-293, (1997)

O.Pacherová, J.Slezák, M.Cukr, I.Bartoš Charge Screening Around Si Dopant Atoms in GaAs by X-STM Czech.J.Phys.49, 1621-1624, (1999)

U.Artemiev, E.Busetto, J.Hrdý, O.Pacherová, A.Snigirev, A.Suvorov X-ray diffraction on Si single crystal with W-shaped longitudial groove J.Synchrotron Radiation 7, 382-385, (2000)

O.Pacherová, J.Slezák Cross-sectional (VT) STM on GaAs (110) with a sub-surface Si dopant underneath the Assublattice Omicron Newsletter 4, 1, (2000) André Authier: Dynamical Theory of X-Ray Diffraction IUCr Monographs on Crystallography °11, Oxford University Press, (2001)

Růžena Bubáková, Zbyněk Šourek: Czech J. Phys. B26, (1976)

Jaroslav Fiala, Stanislav Němeček a Dagmar Jandová: Rtg.difrakční topografie polykrystalických materiálů, www.xray.cz

Jiří Hybler: Monokrystalové metody s registrací na film nebo obdobná plošná media, www.xray.cz

www.xray.cz

www.fzu.cz - Brána pro veřejnost

J.Tersoff, D.R.Hamann: Theory of scanning tunneling microscope Phys. Rev. B31, (1985)

Odborný životopis: Ing. Oliva Pacherová, CSc.

Vzdělání:

FJFI ČVUT Praha (1971), specializace inženýrství pevných látek

Pracoviště:

- 1. 1971-1975 : FJFI ČVUT v Praze
- 2. od října 1975 : ÚFPL ČSAV, FzÚ AVČR
- 3. od října 2000: FS ČVUT v Praze

Odborná práce:

V rámci studia na FJPI ČVUT v Praze jsem vypracovala v roce 1971 diplomovou práci v oddělení dielektrik FzÚ ČSAV na téma "Dielektrické vlastnosti monokrystalů KD₂PO₄ vypěstovaných metodou krystalizace z gelu.

Po dokončení studia jsem od září 1971 do konce září 1975 pracovala na katedře inženýrství pevných látek FJFI ČVUT v rentgenografické skupině, kde jsem se zabývala zkoumáním vnitřních pnutí ve slinutých karbidech a relaxace vnitřních pnutí v hliníkových slitinách. V této době jsem také složila předepsané zkoušky k získání vědecké hodnosti CSc. Kromě výzkumné práce jsem působila jako odborná asistentka v laboratorních cvičeních při úlohách zaměřených na rtg. difrakci. Během své práce na KIPL jsem byla spoluautorkou několika výzkumných zpráv a publikací.

Od svého nástupu do FzÚ až do 30.9.1997 jsem pracovala v oddělení vazeb a struktur, ve skupině rtg. difrakce a topografie. Zde jsem vypracovala kandidátskou dizertaci na téma rovinné vícesvazkové difrakce v dokonalých monokrystalech. V roce 1994 jsem uzavřela teoretické a experimentální zkoumání vlastností různých typů rovinné vícesvazkové difrakce. Ze srovnání experimentálních závislostí s výsledky výpočtů byla poprvé prokázána platnost dynamické teorie difrakce rtg. záření při vícesvazkové difrakci. Významnou aplikací vícesvazkové difrakce je možnost "bodového" zobrazení zdroje rtg. záření. Od roku 1994 jsem se zabývala detailním teoretickým zkoumáním vlastností nerovinné vícesvazkové difrakce s primární reflexí "zakázanou", neboť právě difrakce tohoto typu se k účelu zobrazování tvaru ohniska a rozložení intenzity v ohnisku dají použít. Nalezené konečné řešení složitého systému rovnic pro obecnou vícesvazkovou difrakci uzavřelo moji práci v oblasti dynamické teorie difrakce rtg. záření. Práce ve skupině rtg. difrakce vyústila do výzkumné práce a řady publikací.

Od konce roku 1997 jsem v rámci FzÚ AVČR přešla do oddělení fyziky povrchů a rozhraní, skupiny MBE (*molecular beam epitaxy*), kde se kromě účasti na pěstování epitaxních vrstev na substrátech GaAs zabývám také experimentální prací na přístroji UHV STM (*ultra high vacuum scanning tunnelling microscope*) v režimu "*cross-sectional*" STM, to je površích připravených přímo v UHV STM aparatuře zlomením tenkého substrátu GaAs s MBE vrstvou.

Kromě této své hlavní činnosti jsem připravila řadu počítačových programů na diagnostiku soustavy epitaxních vrstev na monokrystalové podložce, na výpočet vlastností rozličných rtg. optických monokrystalických přípravků a na vyhodnocování spektroskopických snímků pro diagnostiku plazmatu. V této oblasti výzkumu jsem spoluautorkou několika prací.

Od března 2000 jsem začala spolupracovat s Ústavem fyziky FS ČVUT a od října 2000 jsem se stala jeho členkou. Zde se zúčastňuji výuky fyziky studentů prvního, druhého a čtvrtého ročníku.