

SPECIÁLNÍ PRAKTIKUM B 1 – F7571

podzimní a jarní semestr 2012

Úloha 4 Rentgenové studium strukturních vlastností multivrstev

4.1 Úvodní poznámka

Tato úloha je rozšířením úloh z předmětu F6390 Praktikum z pevných látek vyučovaném v jarním semestru. Návody k tomuto praktiku lze nalézt na stránkách ÚFKL www.physics.muni.cz/ufkl/Vyuka.

4.2 Formulace problému

Naměření rentgenové odrazivosti na multivrstvě. Určení tloušťek jednotlivých vrstev z fitování odrazivosti. Určení vlivu drsnosti rozhraní na průběh odrazivosti. Dále je cílem tohoto praktika změřit difrakční křivku na polykrystalickém vzorku a analyzovat ze šířek píků velikost krystalických zrn a mikropnutí.

4.3 Rtg odrazivost na multivrstvách

4.3.1 Teorie

Při maloúhlém rozptylu rentgenového záření (t.j. pro úhly mnohem menší než Braggovy difrakční úhly) nemá krystalická struktura látky velký vliv na rozptyl rentgenového záření. V tomto případě lze látku považovat za kontinuum o určitém indexu lomu. Index lomu rentgenového záření n je obecně komplexní a jeho reálná část je jen o málo menší než jedna. Často se index lomu vyjadřuje ve formě $n = 1 - \delta + i\beta$, kde δ a β jsou typicky v řádu 10^{-5} až 10^{-7} . Z Fresnelových vzorců potom plyne, že odrazivost má měřitelné hodnoty pouze pro velmi tečné úhly dopadu. Proto je zvykem úhel dopadu α_i na vzorek v rentgenové optice měřit od povrchu samotného, nikoliv od jeho normály, jak je tomu zvykem pro viditelné záření. Fresnelův koeficient odrazivosti na jednoduchém rozhraní mezi materiály o indexech lomu n_1 a n_2 je

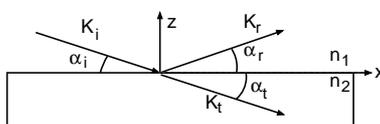
$$r = \frac{n_1 \sin \alpha_i - n_2 \sin \alpha_t}{n_1 \sin \alpha_i + n_2 \sin \alpha_t} = \frac{k_{iz} - k_{tz}}{k_{iz} + k_{tz}}, \quad (4.1)$$

kde k_{iz}, k_{tz} jsou složky vlnových vektorů dopadajícího a lomeného paprsku do osy kolmé k povrchu a úhel lomu α_t se spočte pomocí Snellova zákona

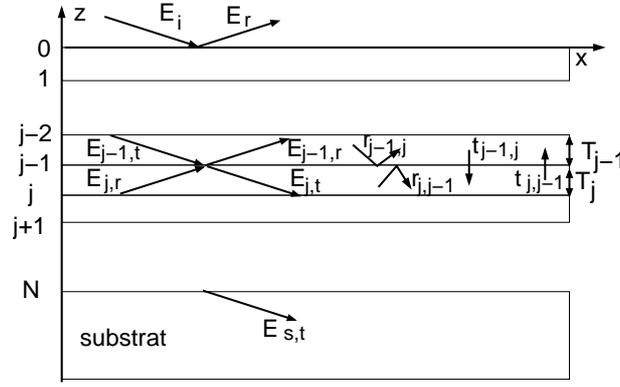
$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t. \quad (4.2)$$

Uvedený vztah (4.1) platí přesně pro s-polarizaci; odchylka od přesného vztahu pro p-polarizaci je však pro malé úhly dopadu zanedbatelná.

Uvažujme nyní odrazivost obecného systému sestávajícího z N vrstev na substrátu – obrázek 4.2. Vrstvy jsou číslovány od povrchu; j -tá vrstva je popsána jejím indexem lomu n_j a tloušťkou T_j . Rozhraní jsou číslována od nuly; dolní rozhraní j -té vrstvy má index j a horní index $j-1$. Substrát má pak index lomu n_{N+1} . Každou vrstvou procházejí dvě vlny: jedna směrem dolů o vlnovém vektoru $\mathbf{k}_{j,t} = (k_{j,x}, k_{j,z})$ s amplitudou



Obrázek 4.1. Schématické zobrazení vlnových vektorů při odrazu na jednoduchém rozhraní.



Obrázek 4.2. Vlnové vektory a amplitudy ve dvou sousedních vrstvách a Fresnelovy koeficienty na rozhraní mezi nimi.

$E_{j,t}(x, z)$ a druhá směrem nahoru s vlnovým vektorem $\mathbf{k}_{j,r} = (k_{j,x}, -k_{j,z})$ a amplitudou $E_{j,r}(x, z)$. Vyjádříme amplitudu vln v j -té vrstvě pomocí vektoru

$$\vec{E}_j(x, z) = \begin{pmatrix} E_{j,t}(x, z) \\ E_{j,r}(x, z) \end{pmatrix}.$$

Vyjádříme-li amplitudu vlny šířící se v j -té vrstvě na jejím horním rozhraní jako $\vec{E}_j^{(j-1)}$, pak amplituda na jejím spodním rozhraní se vyjádří jako

$$\vec{E}_j^{(j)} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{j,z}T_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_{j,z}T_j} \end{pmatrix} \vec{E}_j^{(j-1)} = \hat{\Phi}_j \vec{E}_j^{(j-1)}, \quad (4.3)$$

kde jsme definovali matici $\hat{\Phi}_j$ popisující fázový posun ve vrstvě. S pomocí Fresnelových koeficientů (viz obrázek 4.2) získáme vztahy mezi amplitudami na rozhraní $E_{j,t}^{(j-1)} = r_{j,j-1}E_{j,r}^{(j-1)} + t_{j-1,j}E_{j-1,t}^{(j-1)}$ a $E_{j-1,r}^{(j-1)} = r_{j-1,j}E_{j-1,t}^{(j-1)} + t_{j,j-1}E_{j,r}^{(j-1)}$. Tyto rovnice se dají transformovat do maticové formy jako

$$\vec{E}_{j-1}^{(j-1)} = \frac{1}{1 + r_{j-1}} \begin{pmatrix} r_{j-1} & 1 \\ 1 & r_{j-1} \end{pmatrix} \vec{E}_j^{(j-1)} = \hat{R}_j \vec{E}_j^{(j-1)}, \quad (4.4)$$

kde jsme označili $r_{j-1} = r_{j-1,j}$ a využili vztahů mezi Fresnelovými koeficienty. Potom je možné vyjádřit amplitudu dopadající a odražené vlny na povrchu vzorku pomocí vlny v substrátu jako

$$\vec{E}_0^{(0)} = \hat{M} \vec{E}_{N+1}^{(N)} = \hat{R}_0 \hat{\Phi}_1^{-1} \hat{R}_1 \hat{\Phi}_2^{-1} \dots \hat{R}_{N-1} \hat{\Phi}_N^{-1} \hat{R}_N \vec{E}_{N+1}^{(N)}. \quad (4.5)$$

Předpokládejme, že substrát je dostatečně tlustý tak, aby amplituda vlny odražené na zadní straně vzorku byla zanedbatelná, tedy $E_{N+1,r} = 0$. Pak lze snadno vyjádřit podíl amplitud odražené a dopadající vlny stejně tak jako odrazivost systému pomocí prvků matice \hat{M}

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (4.6)$$

Fresnelovy indexy a vlnové vektory závisí na úhlu dopadu a měříme tedy odrazivost jako funkci úhlu dopadu $R(\alpha_i)$.

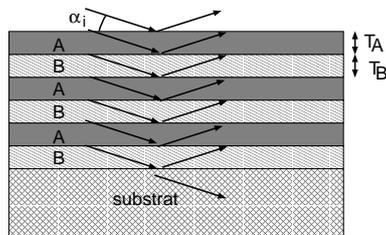
V praxi se nejčastěji setkáváme s periodickými multivrstvami (supermřížkami, obrázek 4.3). V takovémto případě se dá reflexní matice vyjádřit pomocí vztahu

$$\hat{M} = \hat{R}_0 \left(\hat{\Phi}_A^{-1} \hat{R}_A \hat{\Phi}_B^{-1} \hat{R}_B \right)^{L-1} \hat{\Phi}_A^{-1} \hat{R}_A \hat{\Phi}_B^{-1} \hat{R}_{\text{sub}},$$

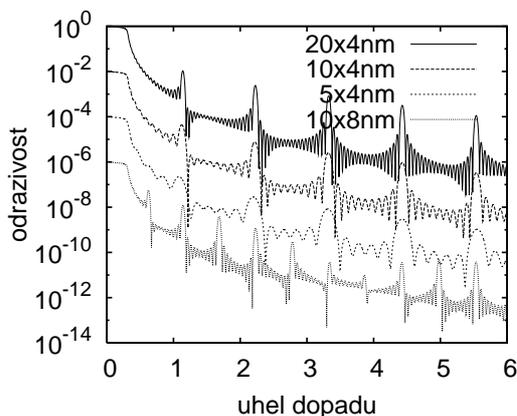
kde L je počet opakování dvojrstvy AB.

Vypočtené odrazivosti pro různé hodnoty tloušťek jednotlivých vrstev a počet opakování jsou nakresleny v obrázcích 4.4 a 4.5. V závislosti odrazivosti na úhlu dopadu jsou jasně patrná hlavní maxima, jejichž poloha závisí na tloušťce jedné periody $T = T_A + T_B$ podle přibližného vztahu

$$(\alpha^{(m)})^2 - \alpha_{\text{crit}}^2 = \left(\frac{\lambda}{2T} m \right)^2, \quad (4.7)$$



Obrázek 4.3. Schématické zobrazení vlnových vektorů při odrazu na vzorku s periodickou multivrstvou na substrátu. V tomto případě se multivrstva sestává z trojnásobně opakované dvojice vrstev A a B.

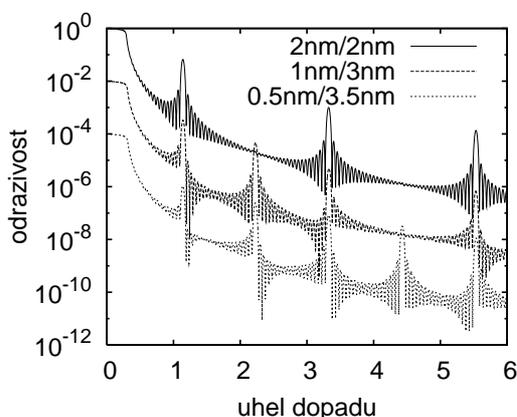


Obrázek 4.4. Závislost odrazivosti na úhlu dopadu pro různý počet period multivrstvy InAs(0.5nm)/AlAs(3.5nm) na InP substrátu. Poslední křivka ukazuje závislost pro 10 period, ale dvojnásobnou tloušťku jedné periody. Křivky jsou vůči sobě pro přehlednost posunuty.

kde α_{crit} je kritický úhel totálního odrazu. Mezi hlavními maximy se nachází vedlejší (satelitní) maxima; jejich počet mezi dvěma hlavními maximy je o jedno menší než je celkový počet period multivrstvy L , obrázek 4.4. Průběh odrazivosti je modulován také funkcí poměru tlouštěk $\frac{T_A}{T_B}$; jsou-li tloušťky v poměru nesoudělných přirozených čísel $T_A : T_B = n : m$ vymizí každé $(n + m)$ -té hlavní maximum.

4.3.2 Experimentální vybavení a postup měření

Rtg difraktometr s měděnou rentgenkou, monochromatizační a kolimační optické prvky, štěrby, počítačem řízený goniometr a scintilační detektor. Na začátku měření bude změřena intenzita dopadajícího záření. Naměřená křivka odrazivosti, tj. závislost $I(\alpha_i)$ odražené intenzity na úhlu dopadu dělená intenzitou dopadajícího záření bude po měření uložena do souboru na disku.



Obrázek 4.5. Závislost odrazivosti na úhlu dopadu pro různé poměry tlouštěk jednotlivých vrstev v multivrstvě (InAs/AlAs)×20 na InP substrátu. Křivky jsou vůči sobě pro přehlednost posunuty.

4.3.3 Vyhodnocení odrazivosti

Očíslujte hlavní interferenční maxima, jejich polohy zapište do tabulky. Polohami proložte závislost (4.7) a určete tloušťku jedné periody. Z počtu vedlejších maxim určete počet opakování periody v měřené multivrstvě.

Takto nalezenou tloušťku vrstvy srovnajte s hodnotou, kterou jste dostali nařizováním křivky odrazivosti po ukončení měření specializovaným programem, pomocí kterého jste získali i drsnosti rozhraní σ , což jsou typické výstupy z měření multivrstvy metodou rentgenové zrcadlové odrazivosti.

4.4 Analýza difrakčního záznamu polykrystalických vzorků

4.4.1 Teorie

Při dopadu monochromatického rtg záření na práškový vzorek dochází k difrakci na zrnech, která jsou orientována tak, že splňují Braggovu rovnici

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (4.8)$$

kde d_{hkl} je mezivzrostná vzdálenost vydělená řádem difrakce pro difrakci s Laueho indexy (h, k, l) .¹ Braggovu rovnici můžeme vyjádřit pomocí rozptylového vektoru $\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$, kde \mathbf{K}_i a \mathbf{K}_f jsou vlnové vektory dopadající a difraktované vlny. Zřejmě platí

$$Q = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (4.9)$$

Braggova rovnice pak odpovídá Laueho rovnici

$$Q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = G_{hkl}, \quad (4.10)$$

kde \mathbf{hkl} je vektor reciproké mříže.

Je-li práškový vzorek tvořen malými zrny, dochází k rozšíření difrakčních linií. V recipročném prostoru je intenzita difraktovaného záření úměrná druhé mocnině absolutní hodnoty Fourierovy transformace tvarové funkce krystalu. Šířka maxima v recipročném prostoru je pak nepřímo úměrná velikosti krystalitu $\Delta Q \approx \frac{2\pi}{D}$. Diferenciací předchozího vztahu (4.9) dostaneme pro úhlovou šířku difrakčního maxima

$$\Delta Q = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \Delta \theta \approx \frac{2\pi}{D}, \quad 2\Delta \theta \approx \frac{\lambda}{D \cos \theta}. \quad (4.11)$$

Přesnějším postupem získáme Scherrerovu rovnici, viz odvození v literatuře [2, 3]

$$2w(2\theta, \text{rad}) = \frac{0.94\lambda}{D \cos \theta}, \quad (4.12)$$

kde $2w$ šířka v polovině výšky maxima (FWHM – full width at half-maximum) difrakčního píku měřeného v úhlu 2θ a D je průměrný rozměr krystalitu ve směru kolmém k difraktujícími rovinám. Použijeme-li místo šířky v polovině maxima integrální šířku β , definovanou jako podíl integrální intenzity píku a intenzity v maximu, dostaneme pak Stokesův-Wilsonův vztah

$$\beta(2\theta, \text{rad}) = \frac{\lambda}{L \cos \theta}, \quad (4.13)$$

kde L je objemově vážená střední hodnota rozměru krystalitu ve směru kolmém na difrakční roviny. Pro vzorek obsahující monodisperzní krystality, t. j. všechny krystality jsou stejně velké, jsou hodnoty D a L stejné, v ostatních případech se tyto hodnoty liší v závislosti na rozdělení velikostí krystalitů.

V reálných vzorcích ještě navíc může docházet k rozšíření difrakčních linií kvůli nehomogennímu rozložení deformace krystalové mříže. Označme střední hodnotu mezivzrostné vzdálenosti d a lokální mezivzrostnou

¹Pro kubické krystalu s mřížovým parametrem a platí

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

vzdálenost $d + \Delta d$. Potom se difrakční úhel liší o hodnotu $\Delta\theta$, kterou získáme diferenciací Braggovy rovnice (4.8)

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta d}{d} \tan \theta, \quad (4.14)$$

kde $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ je vlastně komponentou tenzoru deformace příslušející směru difrakčního vektoru. Předpokládejme statistické rozdělení lokální deformace s šířkou η , pak bude též profil difrakčního maxima vykazovat stejné statistické rozdělení se šířkou

$$\beta(2\theta, \text{rad}) = 4\eta \tan \theta. \quad (4.15)$$

Předchozí analýza se týkala tzv. mikropnutí, tedy lokálních odchylek deformace od střední mříže. Setkáváme se ještě s tzv. makrodeformací, kdy jsou všechny krystality deformovány stejným způsobem a střední mezirovinná vzdálenost neodpovídá hodnotám nedeformovaného krystalu. Tento jev se projevuje posunem celých difrakčních linií vůči tabelovaným hodnotám.

Celková šířka je ovlivněna oběma předchozími efekty. Profil difrakčního maxima je konvolucí obou profilů, jsou-li tyto profily lorentzovské, pak se šířky sčítají

$$\beta(2\theta, \text{rad}) = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + 4\eta \tan \theta. \quad (4.16)$$

Každý z příspěvků závisí jiným způsobem na difrakčním úhlu, čehož využijeme k jejich odlišení. Vynásobením rovnice faktorem $\cos \theta$ dostaneme vztah

$$\beta(2\theta, \text{rad}) \cos \theta = \frac{\lambda}{L} + 4\eta \sin \theta, \quad (4.17)$$

který se používá při konstrukci Williamsonova-Hallového grafu, kde vyneseme závislost šířky difrakčního maxima vynásobeného kosinem difrakčního úhlu na sinu difrakčního úhlu. W-H graf proložíme přímkou, jehož směrnice udává střední deformaci krystalitů a konstanta je nepřímo úměrná střední velikosti krystalitu. Williamsonovu-Hallovu analýzu můžeme provést jak s integrální šířkou β , tak i s pološířkou $2w$.

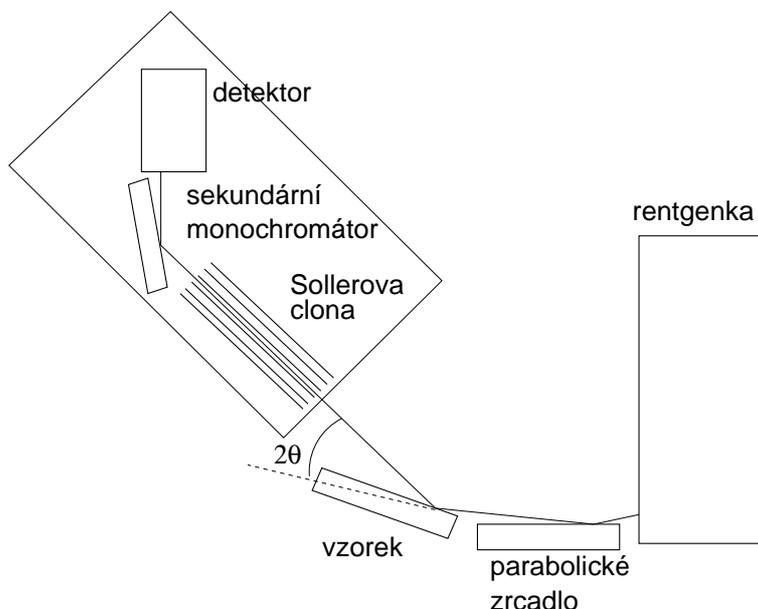
Naměřený difrakční profil je ovšem rozšířen ještě dalšími přístrojovými efekty: divergencí svazku a spektrálním rozšířením (svazek není monochromatický). Přístrojové rozšíření závisí na konstrukci difraktometru a je třeba ho pro každý konkrétní difraktometr určit, abychom jeho vliv odstranili ještě před provedením Williamsonovy-Hallové analýzy. Obecně lze však říci, že divergence svazku úhlově rozšíří každé difrakční maximum stejným způsobem, zatímco spektrální složení záření se na šířce difrakčních maxim projeví podobnou závislostí na difrakčním úhlu jako mikropnutí. V našem případě budeme postupovat tak, že naměřené šířky difrakčních profilů opravíme o přímo změřenou divergenci svazku a známé spektrální složení použitého záření, a teprve poté provedeme Williamsonovu-Hallovu analýzu.

Při studiu reálných vzorků se můžeme často setkat s tím, že závislost šířky difrakčních maxim na úhlu neodpovídá závislosti (4.17), při jejím odvození jsme totiž předpokládali, že velikost krystalitů je stejná ve všech krystalografických směrech, t.j. mají v průměru zhruba kulový tvar. Reálná zrna však mohou mít jehličkový či destičkový tvar protažený v určitém krystalografickém směru, jemuž příslušné difrakční maxima jsou pak výrazně užší než ostatní. Podobně i rozložení mikrodeformace nemusí být ve všech krystalografických směrech stejné kvůli anizotropním elastickým vlastnostem krystalů. Stejně napětí pak vyvolává v různých krystalografických směrech různě velkou deformaci. Tyto jevy mohou vést k poměrně značným odchylkám od závislosti (4.17).

V současné době se Williamsonova-Hallová metoda již příliš neuzívá, stejně jako o něco propracovanější metoda Warrenova-Averbachova [3], ale nejčastěji se používá fitování celého difrakčního záznamu (známá je hlavně Rietveldova metoda), na což existuje velké množství specializovaného softwaru, například program FullProf [4] a řada jiných [5]. Nicméně však poměrně jednoduchá Williamsonova-Hallová metoda poskytuje základní a ve velkém množství případů i dostačující informaci o studovaném vzorku.

4.4.2 Experimentální uspořádání a postup měření

Používáme Cu rentgenku s Göbelovým parabolickým zrcadlem jako monochromátor a kolimátor před vzorkem. Za vzorkem je úhlové rozlišení dosahováno pomocí kolimátorů z rovnoběžných plechů (Sollerova clona – parallel plate collimator) a dále následuje grafitový sekundární monochromátor. Měření provádíme pro konstantní úhel dopadu na vzorek (typicky $0,5^\circ$ až 10°) a skenujeme ramenem analyzátoru s detektorem – tedy v úhlu 2θ . Měření práškové difrakce je velmi málo citlivé na přesnou justaci polohy vzorku, stačí přesně nastavit polohu ramene detektoru.



Obrázek 4.6. Schéma experimentálního uspořádání. Pro jednoduchost jsou vynechány vstupní štěrby. Sollerova clona, grafitový sekundární monochromátor a detektor jsou společně umístěny na pohyblivém rameni goniometru.

4.4.3 Parametry použitého zařízení

Divergence primárního svazku za Göbelovým zrcadlem je asi $0,01^\circ$, vstupní divergence použité Sollerovy clony je asi $0,5^\circ$ (k dispozici je ještě delší Sollerova clona s divergencí $0,2^\circ$). Divergenci primárního svazku můžeme zanedbat vzhledem k divergenci Sollerovy clony. Záření Cu rentgenky je tvořeno dvěma hlavními spektrálními čarami: čára $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ a $\text{CuK}\alpha_2$ $\lambda_2 = 1,544398 \text{ \AA}$. Intenzita čáry $\text{K}\alpha_2$ je poloviční vzhledem k čáře $\text{K}\alpha_1$. Ostatní čáry, hlavně $\text{CuK}\beta$ jsou odfiltrovány sekundárním grafitovým monochromátorem.

4.5 Úkoly k měření

1. Nastavte aparaturu a vzorek pro měření rtg odrazivosti.
2. Změřte závislost odrazivosti na úhlu dopadu pro zadaný vzorek.
3. Určete analýzou naměřené křivky periodu, tloušťky jednotlivých vrstev, počet period, případně drsnosti rozhraní.
4. Nastavte aparaturu a vzorek pro měření difrakce na polykrystalu.
5. Změřte závislost difraktované intenzity na difrakčním úhlu.
6. Určete mřížový parametr, velikosti zrn a mikropnutí v polykrystalickém materiálu.

4.6 Kontrolní otázky

1. Jaký je vliv malé šířky svazku (např. $0,1 \text{ mm}$) dopadajícího tečně pod malým úhlem na povrch vzorku o délce např. 5 mm ?
2. Jaký se dá očekávat vliv drsnosti rozhraní v multivrstvě na průběh odrazivosti?
3. Jak by vypadal vztah (4.17) vyjádřen pro šířku v polovině výšky (FWHM)?

Doporučená literatura

- [1] U. Pietsch, V. Holý, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films and Multilayers*, Springer, Berlin, 1999 a 2004.
- [2] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Karolinum, Praha 1992.
- [3] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover Publications, New York 1990.
- [4] FullProf homepage: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [5] Sběrka softwaru například na stránce <http://xray.cz/ecm-cd/soft/xray/index.htm>.