

- [14] RUNDGREN J., SALWÉN A.: J. Phys. C: Solid State Phys. 7 (1974), 4247; Comp. Phys. Commun. 9 (1975), 312.
- [15] International Tables for X-ray Crystallography, vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [16] HAMMING B.W.: Numerical Methods for Scientists and Engineers, McGraw-Hill, New York 1973.
- [17] COOLEY J.W.: Math. of Comp. 15 (1961), 363.
- [18] MASUD N., KINNIBURGH C.G., PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977), 1; Masud N. 13 (1980), 6359.
- [19] ROUS P.J., PENDRY J.B., SالدIN D.K., HEINZ K., MÜLLER K., BICKEL H.: Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 2951.
- [20] JONES R.O., JENNINGS P.J.: Surf. Sci. Reports 9 (1988), 165.
- [21] McRAE E.G.: Rev. Mod. Phys. 51 (1979), 541.
- [22] JONES R.O., JENNINGS P.J., JEPSEN O.: Phys. Rev. B 29 (1984), 6476.
- [23] BARIBEAU J.M., CARETTE J.-D., JENNINGS P.J., JONES R.O.: Phys. Rev. B32 (1985), 6131.
- [24] JACKSON J.D.: Classical Electrodynamics, Wiley, New York 1975.
- [25] McRAE E.G.: J. Chem. Phys. 45 (1966), 3258.
- [26] LANG N.D., KOHN W.: Phys. Rev. B3 (1971), 1215.
- [27] APPELBAUM J.A., HAMANN D.R.: Phys. Rev. B 6 (1972), 1122.
- [28] RUNDGREN J., MALMSTRON G.: J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977), 4671.
- [29] ECHENIQUE P.M., PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978), 2065.
- [30] BARIBEAU J.M., CARETTE J.D.: Phys. Rev. B 23 (1981), 6201.
- [31] JENNINGS P.J., JONES R.O.: Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985), 35.
- [32] LINDGREN S.A., WALLDEN L., RUNDGREN J., WESTRIN P.: Phys. Rev. B 29 (1984), 576.
- [33] LE BOSSE J.C., LOPEZ J.: Surf. Sci. 162 (1985), 953.
- [34] HOLLAND B.W.: Surf. Sci. 28 (1971), 258.
- [35] DUKE C.B., LARAMORE G.E.: Phys. Rev. B 2 (1970), 4765, 4783.
- [36] KITTEL CH.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985.
- [37] HEDIN L., LUNQUIST B.I.: J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971), 2064.
- [38] DEMUTH J.E., MARCUS P.M., JEPSEN D.W.: Phys. Rev. B 11 (1975), 1460.
- [39] MÁCA F., SCHEFFLER M., BERNDT W.: Surf. Sci. 160 (1985), 467.
- [40] MORITZ W.: In: Determination of Surface Structure by LEED, eds P.M. Marcus, F. Jona, Plenum, New York 1984.
- [41] BICKEL N., HEINZ K., LANDSKRON H., ROUS P.J., PENDRY J.B., SالدIN D.K.: In: The Structure of Surfaces II, eds Van der Veen J., Van Hove M.A., Springer Ser. Surf. Sci. 11, Springer, Berlin 1988.
- [42] VAN HOVE M.A., Lin R., Samorjai G.A.: Phys. Rev. Lett. 51 (1983), 778.
- [43] PENDRY J.B.: In: Determination of Surface Structure by LEED, eds Marcus P.M., Jona F., Plenum, New York 1984.
- [44] ROUS R.J., PENDRY J.B., SالدIN O.K., HEINZ K., MÜLLER K., BICKEL N.: Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 2951.
- [45] EWALD P.P.: Fifty Years of X-ray Diffraction, Oosthoek, Utrecht 1962.
- [46] ZANAZZI E., JONA F.: Surf. Sci. 62 (1977), 61.
- [47] PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980), 937.
- [48] TELIEPS W., BAUER E.: Ultramicroscopy 17 (1985), 57.

Experimentální realizace difrakce pomalých elektronů a interpretace výsledků

Mojmír Lázníčka

1 Úvod

Podobně jako ve fyzice pevných látek je i v případě fyziky povrchu pevných látek základem veškerého poznání znalost uspořádání stavebních elementů té které látky [1, 2]. Znalost struktury povrchů umožňuje vytvářet modely a představy o jevech na površích probíhajících a usnadňuje proniknutí k jejich podstatě.

Mezi metodami studia struktury povrchů pevných látek jsou bezesporu nejvýznamnější metody difrakce elektronů na odraz. Podle energie primárních elektronů rozlišujeme difrakci velmi pomalých elektronů (VLEED), pomalých elektronů (LEED), středně rychlých elektronů (RMEED), rychlých elektronů (RHEED) a spinově polarizovaných pomalých elektronů (SPLEED).

Budeme se věnovat difrakci pomalých elektronů z hlediska realizace experimentu a uvedeme některé výsledky studia povrchů.

2 Základní pojmy krystalografie povrchů

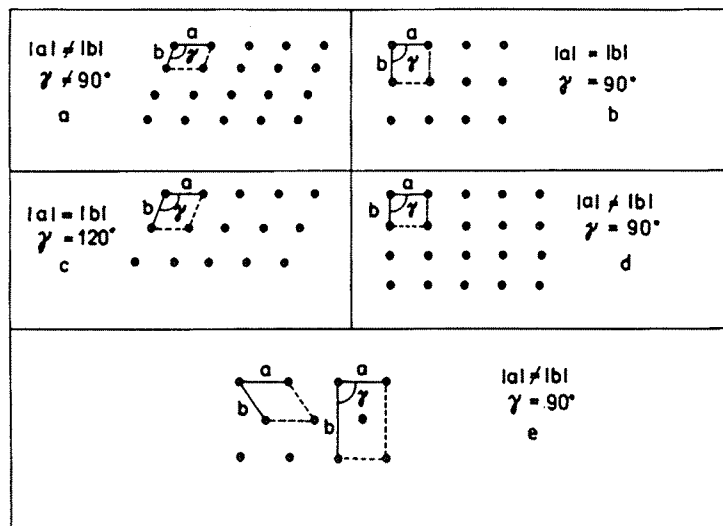
Každá struktura s dvourozměrnou (2D) periodicitou může být popsána dvourozměrnou mříží nebo sítí s bází [2, 5, 8]. Sít' je nekonečné uspořádání bodů v rovině, u něhož platí, že okolí každého bodu je identické s okolím kteréhokoliv jiného bodu sítě. Struktura je dána souhrnem atomů kolem každého bodu sítě.

Symetrie krystalové struktury s periodicitou ve dvou rozměrech může být odvozena pomocí tří druhů symetrických operací, které převádějí strukturu v sebe samu. Jsou to translace, rotace a zrcadlení a jejich kombinace.

Všechny body dvourozměrné sítě mohou být dosaženy z počátku pomocí translace $\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$, kde \mathbf{a} a \mathbf{b} jsou jednotkové vektory sítě určující jednotkové oko sítě a n a m jsou celá čísla.

Bodová grupa sestává z operací symetrie, které nechávají jeden bod pevný. Požadavkům translační symetrie ve dvourozměrných periodických strukturách odpovídají pouze zrcadlení a rotace o úhel $2\pi/n$, kde $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Kombinace rotací se zrcadlením vede k 10 různým dvourozměrným bodovým grupám.

Počet neekvivalentních sítí, které vzniknou kombinací 10 bodových grup a translace, je 5, nazývají se Bravaisovy sítě a jejich primitivní buňky jsou zná-



Obr. 1 5 Bravaisových sítí.

zorněny na obr. 1 včetně vyjádření vztahů mezi primitivními translačními vektory. V případě pravoúhlé centrované mřížky je znázorněna jak primitivní, tak jednotková buňka. Názvy jednotlivých sítí jsou kosoúhlá, čtvercová, hexagonální, pravoúhlá a pravoúhlá centrovaná.

Obvykle nás zajímá v jakém vztahu je povrchová dvourozměrná struktura ke struktuře podložky, jejíž síť rovnoběžná s povrchem se bere za základ. Je-li to možné, povrchová síť se označí vzhledem k síti podložky.

Nechť pro podložku platí $\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ a pro povrch $\mathbf{T}_s = n_s\mathbf{a}_s + m_s\mathbf{b}_s$, pak vztah obou sítí může být vyjádřen

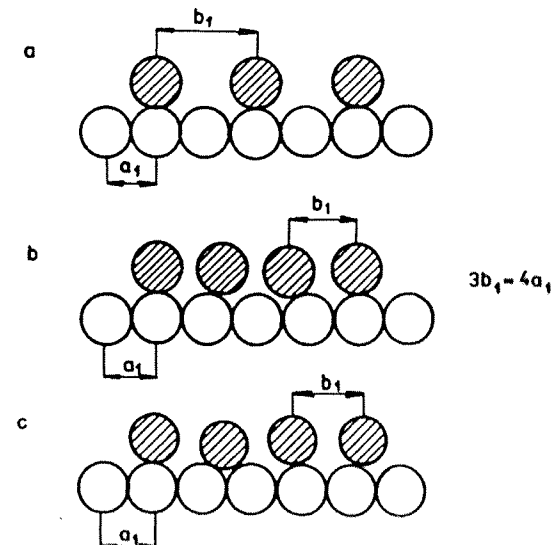
$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} = \tilde{D} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix}, \quad \det \mathbf{D} = D. \quad (1)$$

Determinant D určuje poměr ploch ok podložky a povrchu. V nejjednodušším případě máme $\mathbf{a}_s = p\mathbf{a}$ a $\mathbf{b}_s = q\mathbf{b}$, kde p a q jsou celá čísla. Vektory povrchové sítě jsou rovnoběžné s vektory podložky a lze užít označení: $R(hkl) p \times q = C$, kde symbol $R(hkl)$ je symbol materiálu podložky a jeho povrchové roviny hkl určené Millerovými indexy a C je chemický symbol povrchové vrstvy, jejíž strukturu sledujeme.

Obecněji je $\mathbf{a}_s = p_1\mathbf{a} + q_1\mathbf{b}$ a $\mathbf{b}_s = p_2\mathbf{a} + q_2\mathbf{b}$. Je-li úhel mezi \mathbf{a}_s , \mathbf{b}_s a \mathbf{a} a \mathbf{b} stejný, můžeme psát označení:

$$R(hkl) \frac{|\mathbf{a}_s|}{|\mathbf{a}|} \times \frac{|\mathbf{b}_s|}{|\mathbf{b}|} = \alpha - C, \quad (2)$$

kde α je úhel, o nějž je povrchové oko otočeno vzhledem k oku sítě podložky.



Obr. 2 Povrchové struktury: a – v jednoduchém vztahu k podložce, b – koincidenční, c – nekoincidenční.

Jako příklad uvedeme označení povrchových struktur adsorbátů na kovových podložkách: Al (111) 3×3 – Si, Ni (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$ – O a Ni (100) $\times \sqrt{2} - 45^\circ$ – S.

Pomocí čísla D lze klasifikovat povrchové struktury a rozdělit je na

- strukтуры v jednoduchém vztahu – je-li D celé,
- strukтуры koincidenční – je-li D racionální zlomek a
- strukтуры nekoincidenční – je-li D iracionální zlomek. Příklady zmíněných struktur jsou znázorněny v jednom rozměru na obr. 2.

Ideálním čidlem geometrické struktury je záření s vlnovou délkou srovnatelnou s rozměry útvaru, který má být rozlišen. Takové záření je difraktováno periodicky uspořádanými rozptylujícími centry zkoumaného objektu. Uvažujeme-li pružný rozptyl záření s momentem \mathbf{k}_0 kubickým krystalem s mřížovými body $\mathbf{r}_j = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}$, kde m_1, m_2, m_3 jsou celá čísla, a s atomy v polohách jednotkové buňky $\rho_n = u_n\mathbf{a} + v_n\mathbf{b} + w_n\mathbf{c}$, kde u_n, v_n, w_n jsou zlomky, pak je amplituda rozptýleného záření při dané změně momentu $\mathbf{S} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ vyjádřena

$$A(\mathbf{S}) = \sum_{j,n} f_n(\theta, E) \exp[i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_j + \rho_n)]. \quad (3)$$

Součet se provádí přes mřížkové polohy j a polohy atomů n v buňce. $f_n(\theta, E)$ je atomový rozptylový faktor n tého atomu, kde θ je poloviční rozptylový úhel a E je energie záření. Oddělením součtů dostaneme

$$A(\mathbf{S}) = F_n(\theta, E) \sum_j \exp[i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_j], \quad (4)$$

kde

$$F(\theta, E) = \sum_n f_n(\theta, E) \exp[i \mathbf{S} \cdot \rho_n] \quad (5)$$

je strukturální faktor a intenzita v kinematické aproximaci je

$$I(\mathbf{S}) = A(\mathbf{S}) A^*(\mathbf{S}) = |F(\theta, E)|^2 I_f(\mathbf{S}), \quad (6)$$

kde $I_f(\mathbf{S})$ je interferenční funkce, která může být znázorněna pomocí reciprokého prostoru.

Polohy bodů reciproké sítě (viz dále) jsou dány vektory \mathbf{G}_{hkl} , jejichž velikost je dána vzdáleností mezi rovinami (hkl). Interferenční funkce je periodická s \mathbf{G}_{hkl} a pro libovolnou změnu momentu \mathbf{S} může být popsána pomocí \mathbf{G}_{hkl} a parametru $\mathbf{s} = \mathbf{S} - \mathbf{G}_{hkl}$.

Pro krystal s rozměry $N_1\mathbf{a}_1, N_2\mathbf{a}_2, N_3\mathbf{a}_3$, kde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ jsou jednotkové mřížkové vektory, je interferenční funkce:

$$I_f(\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s}) = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_i (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{a}_i}{\sin^2 \frac{1}{2} (\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{a}_i}. \quad (7)$$

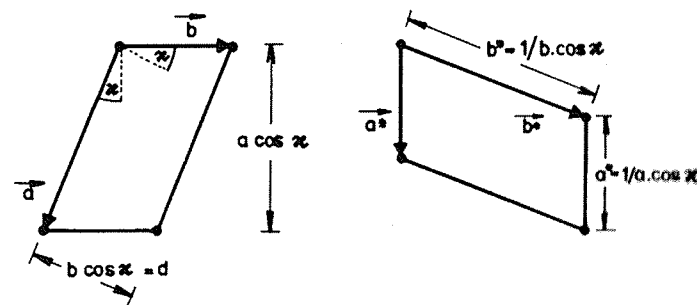
Interferenční funkce $I_f(\mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{s})$ má maximální hodnotu, když $\mathbf{s} = \mathbf{0}$.

3 Reciproký prostor a Ewaldova konstrukce

[2, 8] Záření elasticky rozptýlené řadou atomů vytváří kužely, které protínají reflexní neboli Ewaldovu kouli v kružnicích. Tyto kružnice určují roviny ve vzdálenostech n/d , kde d je vzdálenost mezi atomy, které se nazývají reciprokými elementy dané řady atomů (obr. 4a). V případě dvourozměrné sítě atomů se dva systémy rovin protínají v přímkách, které se někdy nazývají tyčemi a které procházejí body dvourozměrné reciproké mříže (obr. 4b).

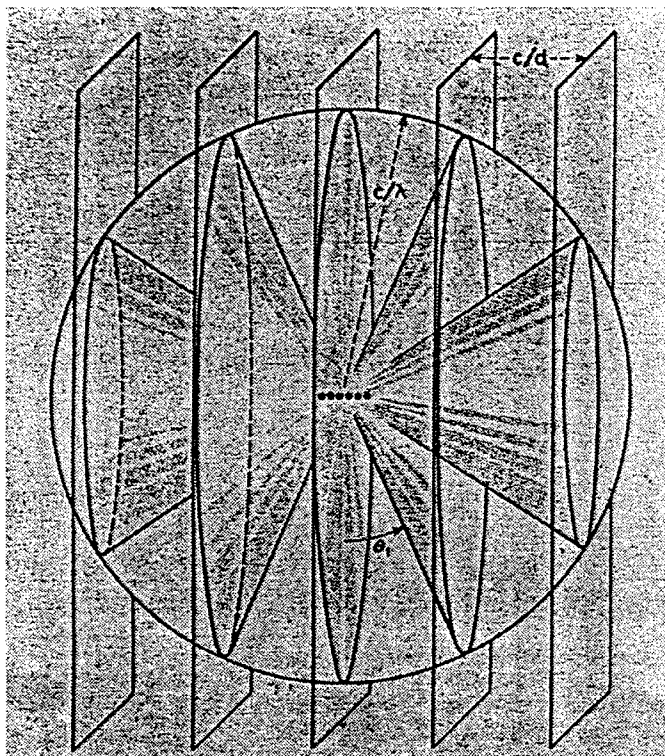
U třírozměrné mříže vznikne obdobným způsobem systém recipročných bodů, které tvoří trojrozměrnou reciprokou mříž.

Je zřejmé, že zavedení pojmu reciprokého prostoru je výhodné pro vyhodnocování výsledků difrakčního experimentu.



Obr. 3 Reálné (a) a reciproké oko (b) povrchové struktury.

Pro vztah mezi reálným a reciprokým vektorem platí: $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1, \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1$ a $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0$. Příklad reálného a reciprokého oka reálné a reciproké sítě kosohlého systému je znázorněn na obr. 3 a systém recipročných tyčí včetně průřezu Ewaldovou koulí na obr. 4. Poloměr Ewaldovy koule je roven $|\mathbf{k}_0|/2\pi = 1/\lambda$, neboli převrácené hodnotě vlnové délky. \mathbf{k}_0 je vlnový vektor dopadajícího elektronu a vlnová délka je v nerelativistickém přiblížení dána $\lambda = 0,1 \sqrt{150/V}$ (nm), kde V je napětí urychlující primární elektrony ve voltech. Uvedený vztah plyne z úvah o vlnově korpuskulárním charakteru elektronů, jemuž se připisuje vlnová délka $\lambda = h/mv$ závislá na energii a rychlosti elektronu v . Vlnový vektor \mathbf{k}_0 v Ewaldově konstrukci směřuje do počátku $0'$ reciproké mřížky z bodu 0 kolem něhož se konstruuje koule o poloměru $1/\lambda$. Vektorem $\mathbf{S} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ se vyjadřuje celková změna impulsu.



Z úvah o Ewaldově konstrukci plyne, že difraktovaný svazek vznikne vždy, když Ewaldova koule projde bodem nebo protne tyč reciproké mříže. V takovém případě jsou splněny Laueho podmínky, které mají tvar

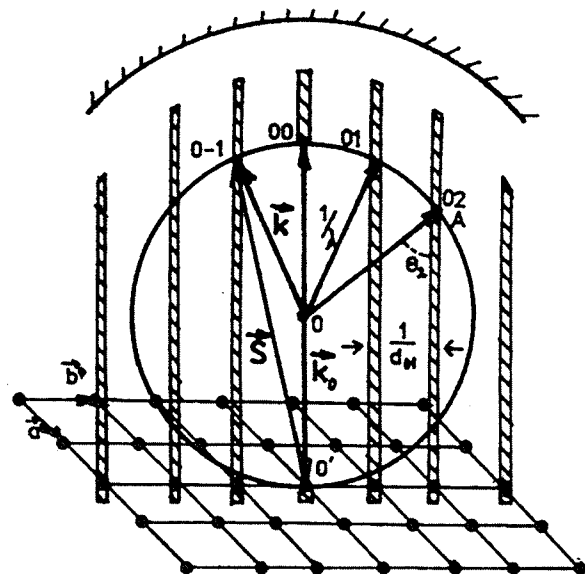
$$\begin{aligned} a. (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi \mathbf{h}, \\ b. (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (8)$$

Poněvadž v dvourozměrném případě protíná Ewaldova koule stále některou z reciprokých tyčí (je-li $1/\lambda$ větší než poloviční vzdálenost tyčí $1/2d$), jsou difrakční svazky generovány při změně primární energie stále a ze stínítka, naznačeného v obr. 4 nad reciprokými tyčemi, nikdy nevymizí.

Braggův vztah pro dvourozměrnou síť má tvar

$$d_{hk} (\sin \Theta - \sin \Theta_0) = n \lambda, \quad (9)$$

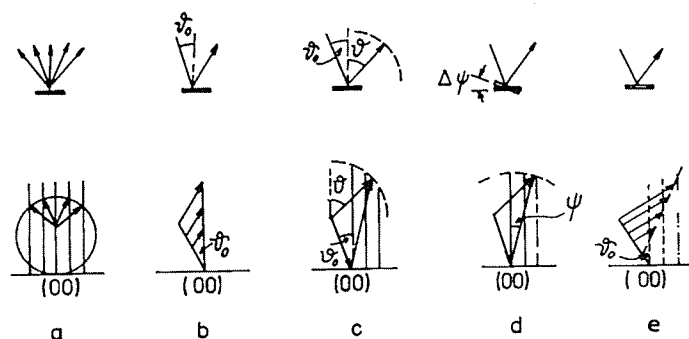
kde Θ_0 je úhel mezi dopadajícím svazkem a normálou a Θ je úhel mezi difraktovaným svazkem a normálou k síti.



Obr. 4a,b Reciproký prostor jednorozměrné a dvourozměrné sítě a průřez Ewaldovou koulí.

4 Experimentální zařízení

Základní typy měření [12–17, 30–38] u difrakce pomalých elektronů jsou graficky znázorněny na obr. 5 v reálném i v recipročním prostoru. Jde o registraci celého difrakčního obrazce (a), o měření závislosti intenzity difraktovaných svazků na energii primárních elektronů (b) a o měření úhlových profilů, které lze provádět pohyblivým detektorem (c) nakláněním vzorku (d) nebo změnou energie primárních elektronů (e).



Obr. 5 Základní typy měření u LEED v reálném (nahore) a recipročním prostoru (dole), a – registrace celého difrakčního obrazce, b – měření intenzity difraktovaného svazku jako funkce energie primárního svazku, c, d, e – úhlové profily.

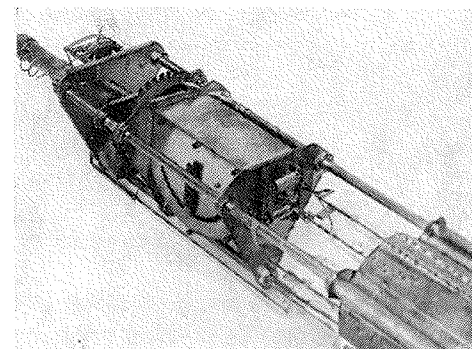
Požadavkem kladeným na zařízení pro LEED je, aby mělo dostatečnou citlivost a rozlišovací schopnost.

Dostatečná citlivost zařízení se vyžaduje, když difraktogram složitějších povrchových struktur obsahuje řadu mimořádných reflexí, jejichž intenzita může být malá, nebo když je zapotřebí pracovat s malou proudovou hustotou v primárním svazku, aby nedošlo ke změnám na studovaném povrchu v důsledku dopadu primárních elektronů. Konečně technika rychlého snímání difrakčních obrazců videokamerou, která se v poslední době zavádí, vyžaduje dostatečně silný signál.

Rozlišovací schopnost zařízení neboli schopnost zařízení rozlišit dva signály ležící blízko vedle sebe, se uplatňuje při studiu poruch na površích. Ty způsobují rozšíření difraktovaných svazků s rozdělením intenzity napříč svazku, jež měření vyžaduje vysokou rozlišovací schopnost.

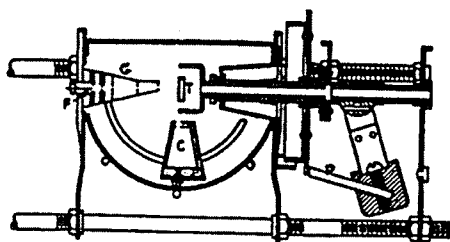


Obr. 6 L. H. Germer, C. Davisson



Obr. 7a Germerův a Davissonův systém.

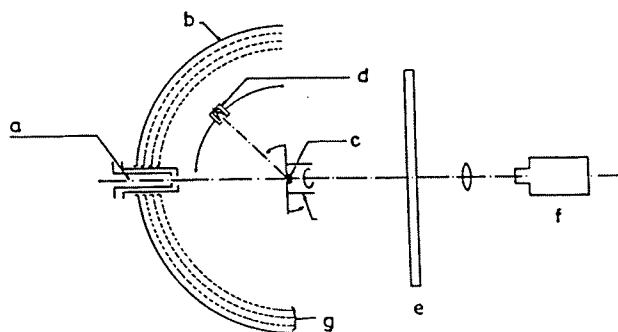
Není bez zajímavosti, že difrakce pomalých elektronů byla použita již v druhé polovině třicátých let Davissonem a Germerem (obr. 6) pro ověření vlnové korpuskulárního charakteru elektronů na zařízení, které drží jeden z autorů v ruce a v detailu znázorňuje obr. 7a a 7b. Šlo o velmi zajímavou konstrukci, v níž byly difraktované svazky registrovány Faradayovým kolektorem, jehož poloha vůči vzorku a elektronové trysce byla měněna nakláněním zařízení. Pokusy tohoto druhu byly záhy opuštěny pro potíže vyplývající z obtížné reprodukovatelnosti stavu zkoumaného povrchu. Teprve rozvoj techniky ultravysokého vakua vedl k renesanci metody LEED v padesátých letech. Ve vakuu řádově 10^{-8} Pa byly zvládnuty postupy přípravy atomárně čistých povrchů pro studium jejich struktury i pro studium fyzisorpce, chemisorpce, oxidace, heterogenní katalýzy a epitaxního růstu na nich probíhajících.



Obr. 7b F – vlákno elektronové trysky, G – elektronová tryska, T – vzorek, C – kolektor.

Základními částmi každého difrakčního systému jsou: elektronová tryska, goniometr a detektor.

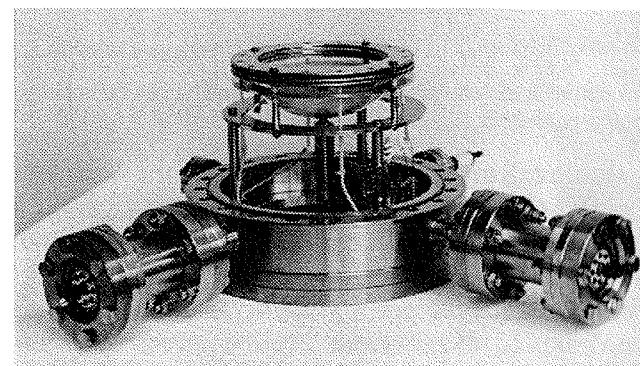
Původní experimentální uspořádání doznalo v průběhu let četných změn. Nejrozšířenějším se stal systém (obr. 8) s fluorescenčním stínítkem (b) ve tvaru kulového vrchlíku se vzorkem (c) ve středu křivosti. Systém je opatřen nejméně dvěma mřížkami o vysoké propustnosti (až 90 %) (g), které slouží jednak k vytvoření prostředí bez urychlujícího pole mezi ústím elektronové trysky (a), vzor-



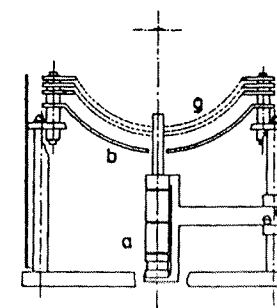
Obr. 8 Systém LEED s fluorescenčním stínítkem, a – elektronová tryska, b – stínítko, d – Faradayův kolektor, c – vzorek, g – mřížky, e – okénko, f – fotodetektor.

kem a první mřížkou a jednak k odfiltrování nepružně odražených elektronů pomocí brzděného pole mezi první a druhou mřížkou. Mezi mřížkou nejbližší stínítku a stínítkem je přiloženo urychlující napětí několika kilovoltů pro vybuzení luminoforu, který je nanesen buď na kovové podložce, nebo na skleněné průhledné podložce opatřené polovodivou vrstvou SnO_2 pro odvod náboje.

Difraktogram se pozoruje buď ze strany vzorku, nebo ze strany opačné. Poslední systémy se označují jako systémy se zpětným pohledem a mají výhodu v tom, že zkoumaný vzorek může být rozměrově velký a že světlo z luminoforu neprochází k detektoru přes mřížky. Těch se používá většinou více než bylo uvedeno, a to 3 až 4 v souvislosti s možností využít takový systém současně pro spektroskopii Augerových elektronů, nebo pro spektroskopii ztrát energie elektronů. Detektor lze v případě zpětného pohledu umístit blíže k luminiscenční vrstvě. Tím se dále zvyšuje citlivost zařízení.

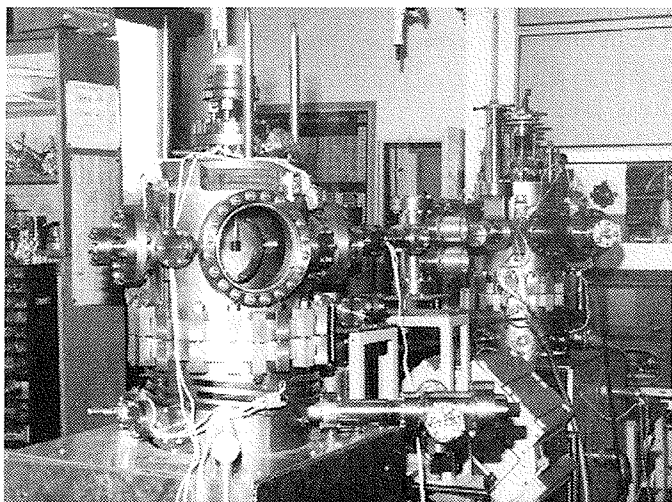


Obr. 9a Celkový pohled na systém LEED firmy Omicron se zpětným pohledem.



Obr. 9b a – elektronová tryska, b – stínítko, g – mřížky.

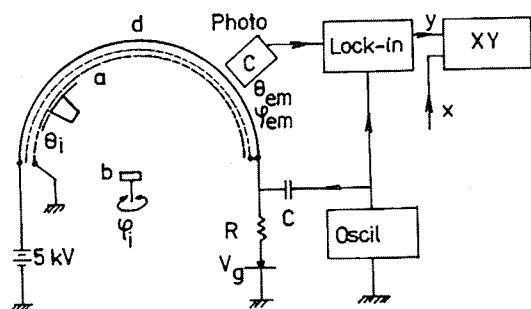
Komerční systém se zpětným pohledem je na obr. 9a a 9b. Podmínkou pro zachování velkého zorného úhlu je, aby průměr elektronové trysky byl dostatečně malý. Činí 12–13 mm. Zařízení s pohledem od vzorku je patrné na obr. 10, kde je zabudováno do analytické komory prvního československého systému



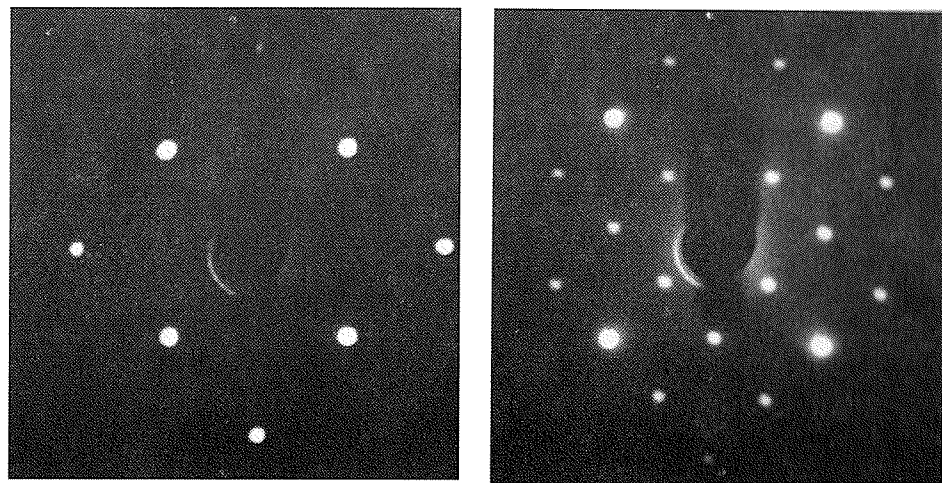
Obr. 10 Systém pro epitaxi z molekulárních svazků jehož analytická komora (vpředu) obsahuje systém LEED s čelním pohledem.

molekulární epitaxe realizovaného v laboratoři autora. Vzdálenější technologická komora je propojena s komorou analytickou, takže tenké vrstvy připravené napařováním z Knudsenových cel na monokrystalické podložky mohou být přemístěny pod vakuem ke zkoumání struktury povrchu v komoře analytické. Jak je zřejmé, požadavek práce v ultravysokém vakuu vede k relativně složitým a hlavně nákladným zařízením. Zhruba uprostřed systému dole je patrná iontová vývěva s čerpací rychlostí 400 l. s^{-1} vyrobená v podniku Tesla-vakuová technika.

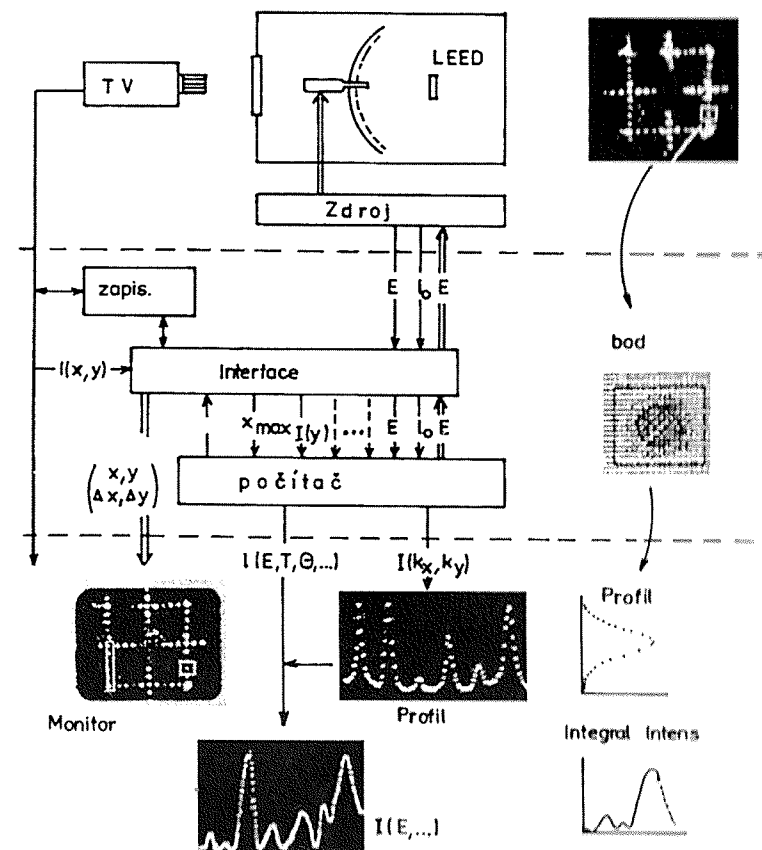
Prostorový úhel, který je popsáným systémem zachycen, činí obvykle 120° . Zajímavé zařízení zachycující úhel 180° je znázorněno na obr. 11. Skleněné stínítko ve tvaru polokoule umožňuje umístění detektoru do bezprostřední blízkosti luminoforu. Poloha elektronové trysky je měnitelná, a tím i úhel dopadu primárních elektronů.



Obr. 11 LEED s pohyblivou elektronovou tryskou (a), b – vzorek, c – detektor, d – stínítko.

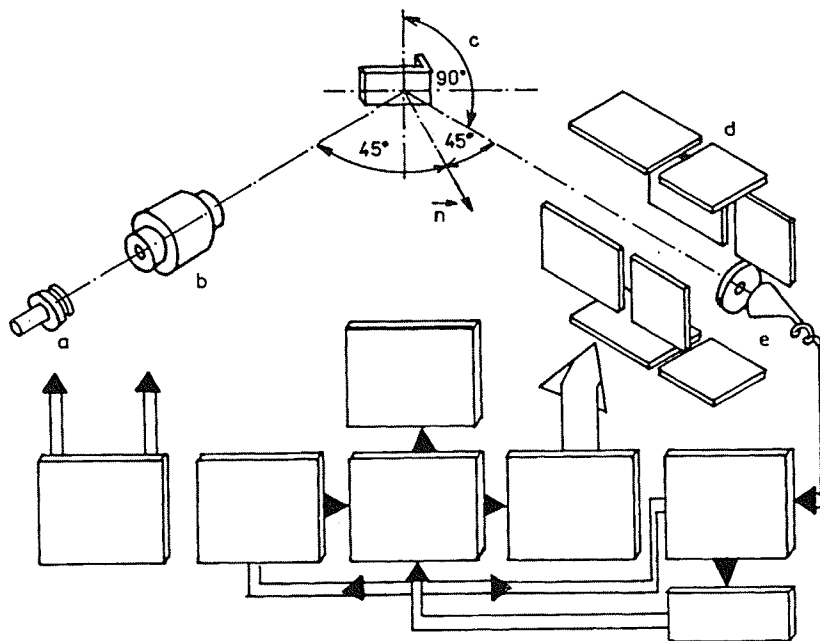


Obr. 12a,b Difraktogramy Fe (100) při dvou různých energiích, $E_p = 59 \text{ eV}$, $E_p = 167 \text{ eV}$.

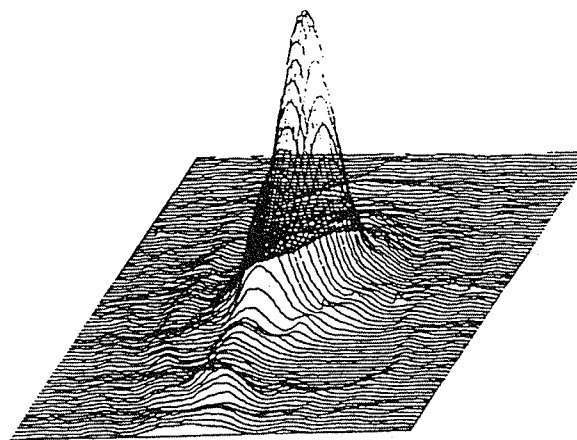


Obr. 13 Registrace difraktogramů televizní kamerou.

Difraktogram sejmутý pomocí systému se stínítkem (povrch železa) na obr. 12a,b znázorňuje výhodnost tohoto systému pro okamžité posouzení celkové symetrie studované struktury. Záznamy jsou pořízeny pro dvě různé energie elektronů a je patrné, že se zvyšováním energie primárních elektronů dochází ke stahování mimořádných reflexí k reflexi 00, která se při kolmém dopadu primárních elektronů na povrch vzorku kryje s ústím elektronové trysky.



Obr. 14a Henzlerův systém: a – elektronová tryska, b – fokusační cívka, c – vzorek, d – vychylovací destičky, e – Faradayův detektor s násobičem elektronů.



Obr. 14b Záznam intenzity difraktovaného svazku Henzlerovým systémem.

Měření intenzit difraktovaných svazků se provádí fotometrem. Se změnou energie elektronů se difraktované svazky pohybují a je zapotřebí zajistit sledování pohybu měřené reflexe fotometrem. Systém se může doplnit Faradayovým kolektorem, který měří intenzitu absolutně a používá se ke kalibraci.

Rychlé měření intenzit a možnost zpracování dat počítačem zajišťuje uspořádání s videokamerou (obr. 13). V některých případech byly využity plošné elektronové násobiče s polohově citlivou anodou.

Systém s vysokou rozlišovací schopností pro měření intenzitních profilů sestavil Henzler (obr. 14) a vybavil jej dodatečnou fokusací elektronů v primárním svazku a vychylováním difraktovaného svazku tak, aby mohl být profil stopy proměřován bez pohybu detektorem, v tomto případě Faradayovým kolektorem s elektronovým násobičem. Systém je řízen počítačem a typický profil jedné stopy je znázorněn na obr. 14b.

4.1 Elektronová tryska

Většina systémů LEED je vybavena jednoduchými tryskami elektrostatického typu s termoemisní katodou, extrakční elektrodou, fokusační elektrodou a vychylovacími destičkami [18–21].

Jako katoda slouží obvykle wolframový, nebo thoriovaný wolframový drát, případně žhavený proužek Ta či Re pokrytý vrstvou LaB_6 , který emituje při nízkých teplotách, čímž lze snížit rušivý vliv viditelného záření katody. Jen zřídka se užívá katoda oxidová, která vyžaduje obvykle reaktivaci po zavzdušnění systému. V některých případech se katoda umísťuje mimo osu elektronové trysky, aby se snížilo rušení světlem a zabránilo kontaminaci povrchu zkoumaného vzorku napařováním materiálu z katody.

Fokální vzdálenost elektronových trysek bývá 10–30 cm. Typický proud elektronového svazku na vzorku je $1 \mu\text{A}$ a průměr svazku 0,25–1 mm s divergencí $0,25^\circ$ – 1° . Snahou konstruktérů je zajistit maximální intenzitu při minimální divergenci elektronového svazku. S jednoduchými tryskami lze při minimálním proudu $0,1 \mu\text{A}$, který je ještě přijatelný pro vybuzení stínítka a pro detekci Faradayovým detektorem, dosáhnout minimální divergence $0,2^\circ$.

K poněkud lepším parametrům může přispět fokusace magnetickým polem, a to buď tak, že primární i difraktované svazky jsou vychylovány příčným magnetickým polem, kdy při vychýlení o 180° dochází k fokusaci, nebo podélným magnetickým polem vytvořeným solenoidem s osou rovnoběžnou se směrem primárních elektronů. Posledním způsobem lze získat svazek primárních elektronů o průměru $40 \mu\text{m}$ i při nízkých energiích a dosáhnout při kolmém dopadu primárních elektronů o energii 50 eV a kombinací s vhodným detektorem úhlové rozlišení $0,05^\circ$. Ve standardních systémech činí tato veličina $0,5^\circ$.

Obor energií primárních elektronů leží v rozmezí jednotek elektronvoltů až

tisíce elektronvoltů. Nejčastěji užívané energie leží však v rozmezí 50 – 200 eV. Práce při nižších energiích přináší dodatečné obtíže s malou intenzitou a vysokou citlivostí na vliv rozptylujících magnetických polí. Nezřídka je zapotřebí zajistit i eliminaci zemského magnetického pole, což se provádí obvykle systémem tří dvojic Helmholtzových cívek velkého průměru, které lze orientovat tak, aby magnetické pole zemské bylo vyrušeno.

V poslední době dochází k pokusům s využitím katod s emisí plem, jaké se užívají v řádkovacích nebo transmisních mikroskopech při vysokých energiích. Výhodou této katody je, že je bodovým zdrojem s jehož pomocí lze získat rovnoběžný svazek elektronů. Aplikace takovéto katody v LEED však vyžaduje brzdění elektronů, což vede k prostorovému rozptylu. Nejnovější pokusy směřují proto ke snižování napětí na anodě. Umístěním tří hrotů proti hrotové katodě ve funkci tří anod lze docílit emise až 1 μA při napětí anod 150 V. Průměr svazku elektronů může v tomto případě dosáhnout hodnot menších než 5 μm ve fokální vzdálenosti 10 cm.

4.2 Detektory

Detektory elektronů rozptýlených povrchem mají zajistit měření závislosti intenzity proudu na energii a úhlu [22, 29]. Požaduje se, aby detektory vykazovaly

a) rozlišení energie pro oddělení elektronů s primární energií E_p , tedy pružně odražených od elektronů nepružně odražených, které při interakci s povrchem zkoumané látky ztratily část své energie a

b) úhlové rozlišení pro měření jednotlivých difraktovaných svazků nebo intenzitních profilů napříč daným svazkem.

Detektory lze rozdělit na detektory bez zisku, jako je fluorescenční stínítko a běžný Faradayův kolektor a detektory se ziskem.

Nejrozšířenějším detektorem je fluorescenční stínítko v kombinaci s fotometrem. Výhodou stínítka je, že zobrazuje převážnou část zpětně difraktovaných svazků a umožňuje rychlé určení tvaru a velikosti jednotkové buňky povrchové struktury. Nevýhodou stínítka je nepřímá registrace signálu. Proud difraktovaných svazků budí fluorescenční vrstvu, čímž se elektrický signál převádí v optický, který se musí posléze opět převést v elektrický.

Účinnost přeměny elektronů na fotony závisí na mnoha parametrech, jako je velikost částic fosforu, rozdělení částic podle velikostí a tloušťka pokrytí. Nejlepší rozlišení se dosahuje na tenké vrstvě jemných částic s tloušťkou větší, než je průměrná velikost částic. Účinnost přeměny však klesá se změnšujícími se částicemi.

Intenzita proudu elektronů se při měření závislosti $I = f(E)$ mění v rozpětí tří

řádů, což vyžaduje stejnou dynamiku kombinace stínítko–detektor. Odezva fluorescenčního stínítka může být považována za lineární v rozmezí obvyklých proudů v difraktovaných svazcích, ale dynamika stínítka obvykle neodpovídá požadavkům, takže fluorescenční stínítko není dobrým detektorem pro kvantitativní měření.

Hledají se proto jiné metody měření jasu stínítka. Jednou z nich je snímání signálu systémem fotodiod v kombinaci se synchronní detekcí, jinou je fotografování celého stínítka na speciální film a následné densitometrické proměňování a konečně v poslední době se stále více uplatňuje kombinace televizní kamery s počítačem, přičemž citlivost zařízení se zvyšuje zařazením zesilovače obrazu.

Jinou možností registrace intenzity difraktovaných svazků s vysokou citlivostí je plošný systém kanálkových násobičů – kanálková destička, za níž je umístěna polohově citlivá anoda. Jde o spojitý odporový film, který působí jako proudový dělič pro přicházející puls elektronů. Citlivost systému s násobiči je 1 puls/s, zatímco citlivost měření vidikonem vyžaduje minimální měřitelný proud na stínítko s urychlujícím napětím 5 kV asi 1 000 pulsů/s. Rozlišovací schopnost těchto detektorů je však výrazně menší. Pro systém o průměru 75 mm se uvádí rozlišení 300 až 400 μm .

Se speciálními polohově citlivými anodami bylo dosaženo rozlišení 100 μm při velikosti $3,5 \times 3,5$ cm a 50 μm při velikosti $2,5 \times 2,5$ cm. Maximální frekvence pulsů, kterou anoda zpracuje, je 10^4 – 10^5 Hz.

Dosud nejvyšší citlivost a rozlišovací schopnost byla dosažena pomocí Faradayova kolektoru s kanálkovým násobičem elektronů. V tomto případě mohou být počítány jednotlivé pulsy a zmenšováním vstupního otvoru lze dosáhnout libovolného stupně úhlového rozlišení.

Energetické rozlišení dopadajících elektronů na kolektor se dosahuje buď pomocí předřazených mřížek s vysokou propustností, podobně jako u stínítka, nebo speciální konstrukcí kolektoru, který se umísťuje uvnitř krabice s otvorem. Vstupní otvor kolektoru je situován do blízkosti otvoru v krabici a je od něj elektricky izolován.

4.3 Goniometry

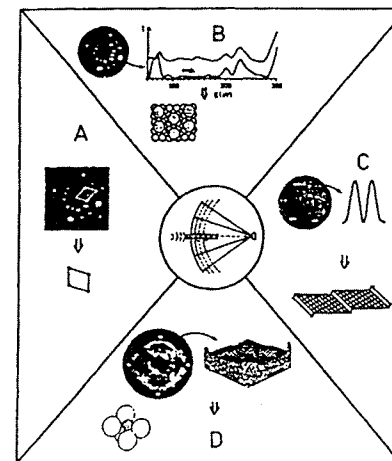
Při měření závislosti $I = f(V)$ je důležitá znalost absolutní hodnoty úhlu a musí být zajištěna možnost opětovného nastavení polohy vzorku s vysokou přesností. Na druhé straně pro měření profilů v difraktovaných svazcích není znalost absolutní hodnoty úhlu důležitá.

Je známo, že manipulátory do systému UHV nejsou příliš přesné, a proto se nastavení kolmého dopadu koriguje měřením průběhu intenzit v symetrických

svazcích. Odchylky od kolmého dopadu se pak nastavují pouze v jedné rovině. Dokonalejší manipulátory umožňují též změnu azimutálního úhlu a speciální manipulátory se používají pro automatická měření průměrováním při konstantní změně momentu. V případě systémů s jemným elektronovým svazkem a v případě řádkovacího LEED je zapotřebí, aby byly příslušné manipulátory stabilní proti nežádoucím vibracím.

5 Interpretace výsledků

Všechny typy měření a informací, které z nich mohou být vytěženy při aplikaci metody LEED, jsou přehledně znázorněny na obr. 15.



Obr. 15 Základní typy informací, které lze získat z LEED – viz text.

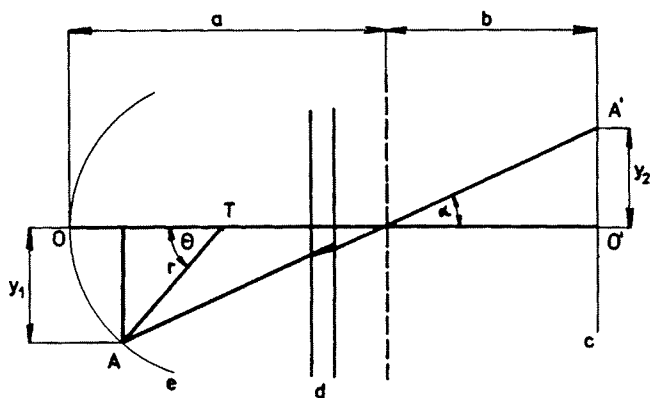
První z nich je informace o tvaru a symetrii elementární buňky, tak jak ji získáme vizuálním pozorováním difraktogramu na stínítku (obr. 15a). Určování konkrétní struktury včetně poloh jednotlivých atomů v elementární buňce, nebo vzdáleností mezi povrchovými rovinami, se opírá o měření intenzit v difraktovaných svazcích v závislosti na energii primárních elektronů (obr. 15b) [3, 4].

Dlouhá léta se difrakce pomalých elektronů využívala pro studium dokonale uspořádaných systémů a předpokládalo se, že využití metody pro studium poruch na površích není možné. Bylo to mimo jiné i tím, že difraktogram silně porušeného povrchu může být velmi ostrý a kvalitní. To souvisí s velikostí koherentní zóny, která u difrakce pomalých elektronů má průměr řádově desítky nm. Makroskopické změny povrchu, jako např. aglomerace indiových atomů do kapiček na povrchu InAs, výsledek difrakčního pokusu nemusí ovlivnit. V poslední době se však prokázalo, že metoda LEED je velmi citlivým indikátorem poruch na površích (obr. 15c). Měřením profilu intenzity v difraktovaném svazku lze studovat poruchy jako jsou vakance, schody, fasety atd.

Konečně nejen rozdělení intenzity v difrakční stopě, ale i intenzita pozadí může být využita ke studiu povrchů (obr. 15d). Jak se velmi často pozoruje, má intenzita pozadí výraznou strukturu. Měřením rozložení intenzity lze získat důležité informace o polohách adsorbovaných atomů a o změnách původně neporušené struktury podložky v důsledku adsorpce.

5.1 Velikost a orientace elementární buňky z geometrie difraktogramu

Základní údaj, který poskytuje difrakční obrázek, je vzdálenost mezi jednotlivými reflexemi na stínítku, z nichž lze určit parametry povrchové mřížky.



Obr. 16 K vyhodnocení difraktogramů: c – rovina filmu, d – okno difraktogramu, e – fluorescenční stínítko, y_1 – radiální poloha reflexe A , y_2 – radiální poloha obrazu bodu A na filmu, r – poloměr křivosti fluorescenčního stínítka, a – vzdálenost mezi bodem O na stínítku a hlavní rovinou L čoček kamery, b – vzdálenost mezi rovinou L a bodem O v rovině filmu, O – úhel mezi dopadajícím svazkem OT a difraktovaným svazkem TA , T je poloha krystalu ve středu křivosti stínítka.

Difraktogramy se snímají fotografickým aparátem (obr. 16). Nechť y_1 je radiální vzdálenost reflexe od středu fluorescenčního stínítka. Je-li r poloměr křivosti stínítka a Θ difrakční úhel, pak $y_1 = r \cdot \sin \Theta$. Na fotografickém filmu odpovídá vzdálenosti y_1 vzdálenost y_2 , pro niž platí

$$y_2 = \frac{b \sin \Theta}{\frac{a}{r} - 2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}}, \quad (10)$$

kde a je vzdálenost mezi středem stínítka a hlavní rovinou soustavy čoček a b je vzdálenost této roviny od středu fotografického filmu. $a + b$ se určí měřením vzdálenosti středu stínítka od středu filmu a poměr b/a udává zvětšení, které se určí fotografováním měřítka ve vzdálenosti $a + b$ od filmu. Typické hodnoty jsou: $r = 80$ mm, $a = 283$ mm a $b = 64$ mm.

Určování mřížkových konstant je zatíženo chybou, která nedovoluje dosáhnout přesnosti obvyklé při určování mřížkových konstant pomocí difrakce rtg záření.

Z rekonstruovaných povrchů je možné stanovit bez velkých obtíží vztah elementární buňky povrchové struktury k elementární buňce podložky [35–43]. Povrchová buňka bývá často větší než buňka podložky a její orientace se vyjadřuje úhlem otočení. Rovněž určení symetrie nové struktury nečiní obtíže,

Difraktogram poskytuje na první pohled důležitou informaci o povrchu, a proto se systémy LEED velmi často používají jako doplněk jiných povrchově citlivých metod.

Pomocí vizuálního pozorování difraktogramů lze studovat nejen statické povrchové struktury, ale v závislosti na změně teploty podložky nebo na změně povrchu adsorbátem lze studovat přechody mezi jednotlivými fázemi a kinetiku těchto přechodů. Je to jeden z nejmodernějších způsobů využití metody LEED.

Nežřídka bývá difraktogram složen ze dvou či více soustav reflexí, které vznikají na skloněných rovinách neboli fasetách. Určení příslušného druhu fasety a jejího sklonu k rovině studovaného povrchu lze provést snímáním fotografického záznamu při několikanásobné plynulé změně energie primárních elektronů v určitém rozmezí. Za těchto okolností dochází ke stahování reflexí k 00 bodům ležícím v různých polohách a ze směru úseček, které na filmu vznikají, lze určit polohu 00 reflexe fasety, a tím i její sklon.

5.2 Polohy atomů z intenzit difraktovaných svazků

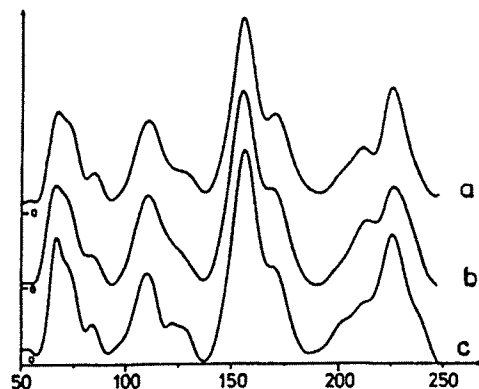
Postup, kterým se vyhodnocuje struktura povrchových vrstev, je založen na měření intenzity difraktovaných svazků v závislosti na urychlujícím napětí primárních elektronů $I(V)$ a na porovnání výsledných křivek s teoretickými průběhy vypočítanými na základě určitých modelových představ [44–54]. Je-li také interakce elektronů, zejména pomalých, s povrchem pevné látky je velmi silná, nelze pro teoretické výpočty použít kinematického přístupu a je zapotřebí vzít v úvahu dynamické děje, a tedy pracovat s dynamickou teorií difrakce.

Pro posouzení souhlasu teoretické a experimentální křivky se zavádí, podobně jako v difrakci rtg záření, tzv. *R*-faktor, jehož minimální hodnota zaručuje nejlepší souhlas křivek.

Měření průběhu $I(V)$ křivek i výpočty jsou neobyčejně obtížné, a proto se hledaly jiné cesty nalezení věrohodného modelu povrchové struktury. Jednou z nich je metoda měření relativních intenzit difraktovaných svazků, která je experimentálně i početně jednodušší. Jinou možností je vyloučit z experimentálních dat tu část, která závisí na mnohonásobném rozptylu, a zachovat pouze ki-

nematické příspěvky. Tímto způsobem bylo řešeno několik struktur tak, že byly měřeny závislosti intenzity na úhlu dopadu a azimutálním úhlu.

Při měření závislosti $I(V)$ u LEED stanovujeme ve skutečnosti změnu intenzity podél reciproké tyče. Tato intenzita má charakteristický průběh (obr. 17 – sejmuto různými detektory) a nabývá velkých hodnot v místech reciprokových bodů 3D systému. Maxima tohoto druhu se nazývají Braggova a jejich polohy plynou z kinematického popisu difrakce. Řada dalších maxim vyskytujících se zejména v oblasti nejnižších energií je způsobena dynamickými jevy.



Obr. 17 Typické průběhy závislosti intenzity v difraktovaném svazku na energii primárních elektronů. Naměřeno: a – bodovým fotometrem, b – videokamerou, c – Faradayovým kolektorem.

5.3 Poruchy povrchových struktur z profilů intenzit difrakčních stop

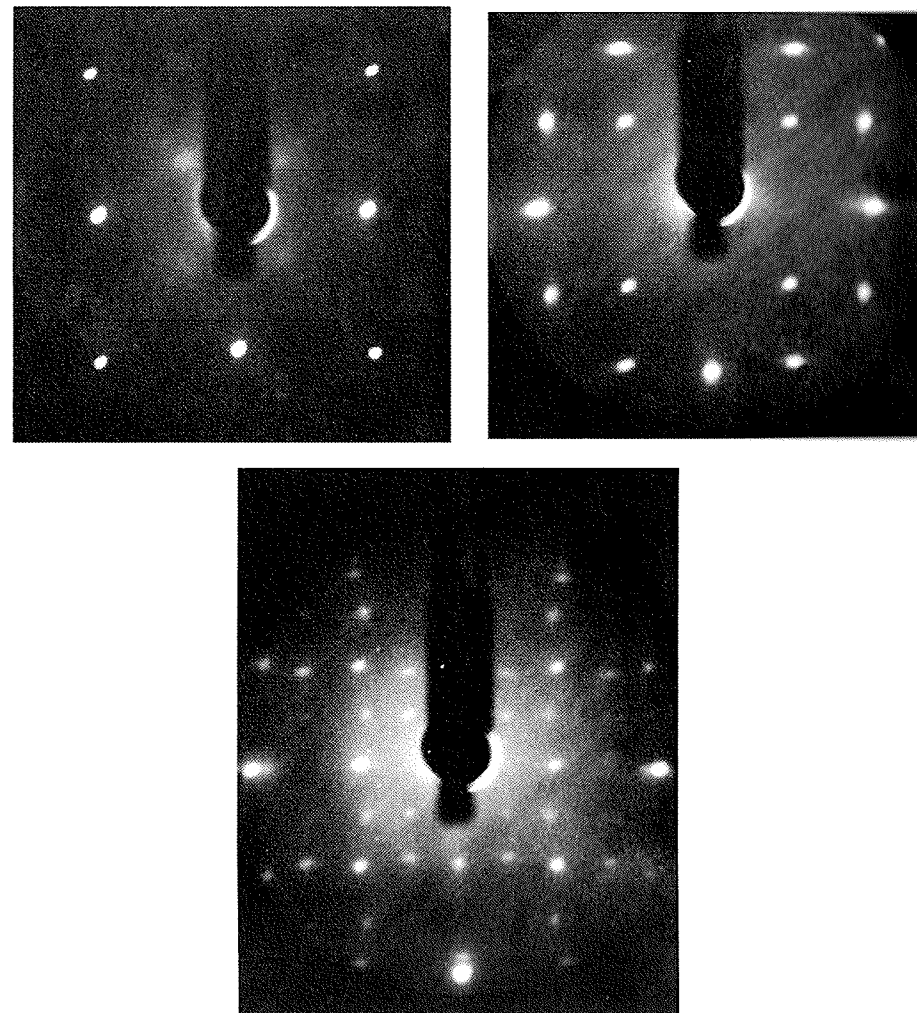
Až donedávna se soudilo, že metodou LEED nelze zachytit poruchy na površích pevných látek. Bylo totiž známo, že dobrý difraktogram lze získat i na relativně nedokonalém povrchu. Je to dáno tím, že část povrchu, která přispívá k difraktogramu, neboli koherentní zóna, je relativně malá. Průměr koherentní zóny je dán vztahem

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{2\beta \left[1 + \left(\frac{\Delta E}{2E} \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (11)$$

Tedy žádná oblast větší než $(\Delta x)^2$ nemůže celá přispívat k difraktogramu. Koherentní zóna je omezena jednak termickým rozptylem elektronů ΔE a prostorovou nekoherencí, která je dána divergencí elektronového svazku měřenou polovičním úhlem β , na povrchu vzorku. U pomalých elektronů je pro $E = 150$ eV a $\lambda \sim 0,1$ nm $\Delta x = 10$ nm. Velikost koherentní zóny lze zvětšit zlepše-

ním fokusace elektronového svazku a zmenšením termického rozptylu nahrazením termické katody katodou hrotovou.

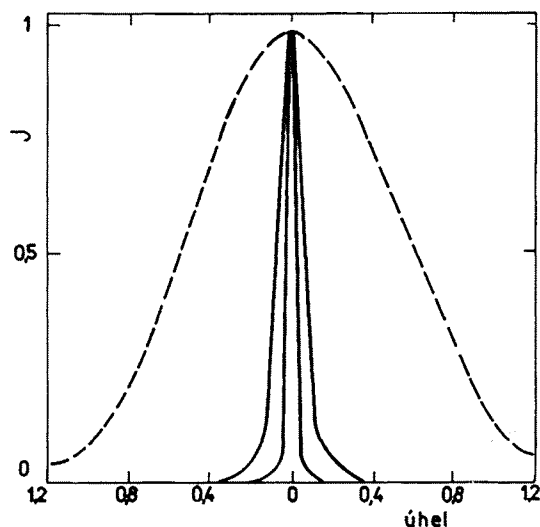
Tvar difrakčních stop je mnohdy značně odlišný od bodového (obr. 18a,b,c). Stopy mohou být rozštěpené, protáhlé nebo o nestatejném průměru. Důležitá informace je obsažena v průběhu intenzity podél průměru stopy. Abychom mohli měření profilů provádět, je zapotřebí zvýšit rozlišovací schopnost difrakčního zařízení. Toho je možné docílit i u difrakce pomalých elektronů, a to fokusací primárního svazku v magnetickém nebo elektrostatickém poli. Rozdíl v průběhu přístrojových funkcí komerčního systému a systému s dodatečnou foku-



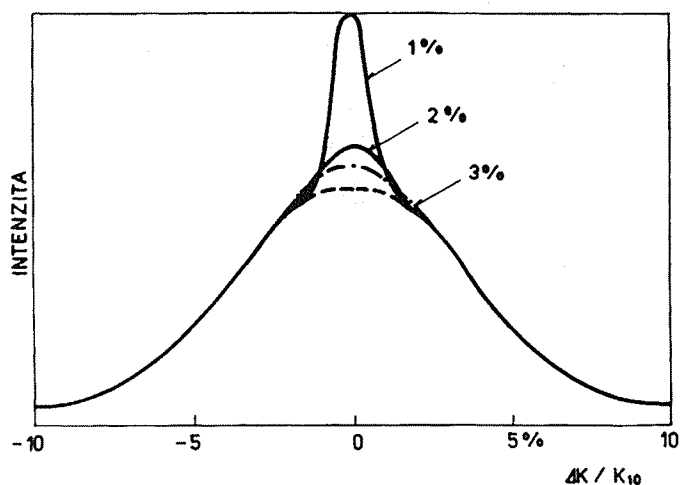
Obr. 18 Příklady difraktogramů: a – z čistého povrchu Fe(100), $E_p = 90$ eV, b, c – s adsorbovanou vrstvou kyslíku, sejmuté při dvou různých energiích primárních elektronů, $E_p = 75$ eV, $E_p = 175$ eV.

sací je znázorněn na obr. 19 a příklad měření profilu bodu s různou rozlišovací schopností je na obr. 20. Pro periodickou strukturu je intenzita difrakčního bodu dána strukturním faktorem a jeho poloha faktorem interferenčním.

Obsahuje-li periodická struktura poruchy, nejsou všechny jednotkové buňky stejné a interferenční faktor $I_f(S)$ popisuje v takovém případě profil reflexí, jejich protažení nebo štěpení.

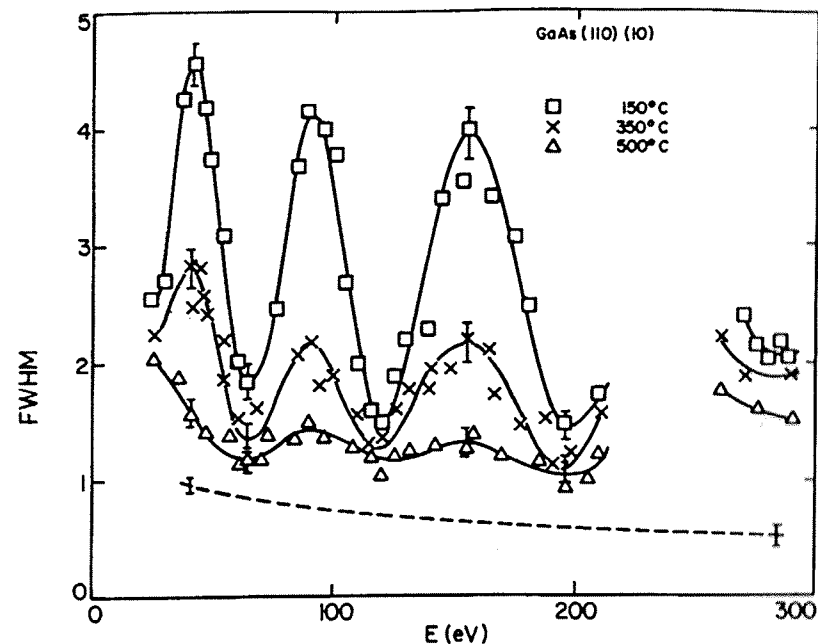


Obr. 19 Přístrojová funkce komerčního zařízení (čárkované) a zařízení s dodatečnou fokusací.



Obr. 20 Profil intenzity difraktovaného svazku měřený s různou rozlišovací schopností detektoru.

Poruchy povrchových struktur můžeme rozdělit na bodové, dvourozměrné a třírozměrné. Bodové poruchy představují nejčastěji vakance nepravidelně rozmístěné v povrchové mříži. Vliv bodových poruch na průběh intenzity stopy je znázorněn na obr. 21, kde je vynesena šířka maxima intenzity svazku (10) v poloviční výšce v závislosti na primární energii elektronů pro případ velmi porušeného povrchu bombardováním xenonovými ionty a po žhání se projevuje v uspořádávání zamorfizované povrchové vrstvy, přičemž se šířka intenzitních maxim zmenšuje.

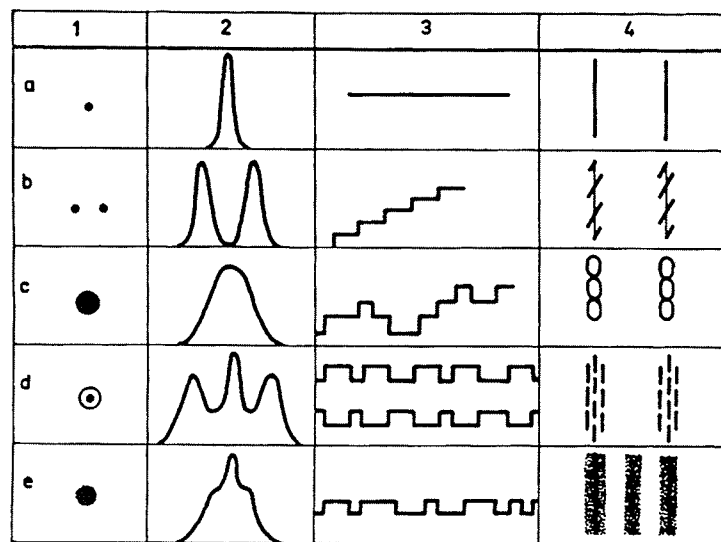


Obr. 21 Vliv poruch na pološířku intenzity svazku (10). Závislost pološířky na energii primárních elektronů. Štípaný povrch GaAs (110) byl bombardován ionty Xe a poté žhán. Teplota žhán vzorků byla 150 °C, 350 °C a 500 °C. Čárkovaná křivka znázorňuje přístrojovou odezvu.

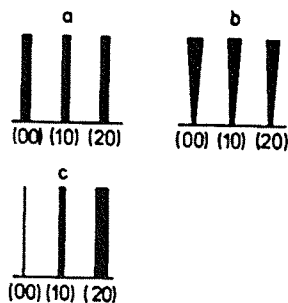
Z dvourozměrných poruch se nejčastěji setkáváme s pravidelně nebo nepravidelně rozmístěnými doménami o výšce jedné atomové roviny vytvářející systém schodů. Schody mohou být pravidelné, s konstantní šířkou, nepravidelně v šířce nebo vzdálenosti, mohou vytvářet skloněnou rovinu – fasetu, nebo mohou vytvářet třírozměrný útvar. Všechny vyjmenované případy jsou graficky znázorněny (obr. 22) a je k nim přiřazen tvar stopy, její intenzitní profil a tvar reciproké tyče.

Třírozměrné poruchy mohou vznikat v důsledku pnutí mezi vrstvami, které se projeví nesterjním průměrem stop různých řádů na difraktogramu LEED, nebo může vzniknout mozaiková struktura, která má za následek rozbíhavost reciprokových tyčí (obr. 23).

Jako příklad budeme uvažovat periodicky se opakující systém schodů na jednoduché kubické mřížce s povrchem (001) vyskytujících se v jedné orientaci. Jde o případ vicinální skloněné roviny. Konstrukce reciproké mřížky je znázorněna na obr. 24. Reciproké tyče jednoho schodu jsou úzké ve směru kolmém ke směru s nekonečnou periodicitou a jsou široké ve směru kolmém k úzkému rozměru schodu. Reciproká mříž uspořádaných schodů je systém rovnoběžných rovin kolmých k vyznačené makroskopické rovině, jejichž úhel, který svírají s reciprokými tyčemi jednoho schodu určuje úhel sklonu vicinální roviny. Výsledná reciproká mříž vznikne průřezem recipročných tyčí a rovin a je vyznačena silnými úsečkami. Výsledkem průniku Ewaldovy koule s reciprokou mříží bude rozštěpení difrakčních stop na difraktogramu.



Obr. 22 Příklady poruch (3) na tvar difrakčních stop (1) a průběh intenzity (2). Tvar recipročných tyčí (4).



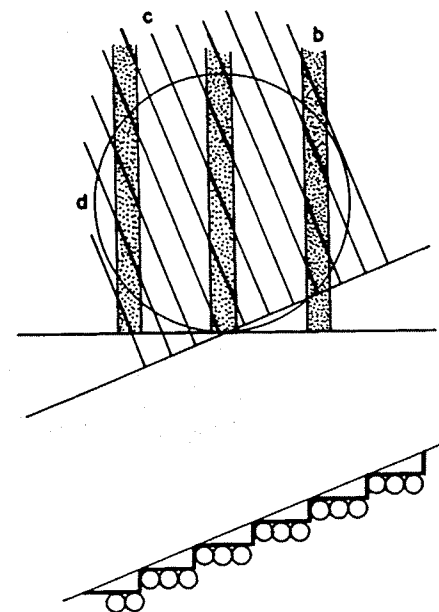
Obr. 23 Vliv poruch na tvar recipročných tyčí: a – rozšíření v důsledku bodových poruch, b – rozšíření v důsledku mozaikové struktury, c – rozšíření ve struktuře s pnutím.

Ze vzdálenosti stop rozštěpených reflexí lze určit šířku schodů podle vztahu

$$\Delta\Theta = \frac{2\pi}{ka} \frac{1}{(N+1)\cos\Theta - \cos\Theta}, \quad (12)$$

kde $\Delta\Theta$ je úhlová divergence mezi zdvojenou stopou a Θ je její úhlová poloha za předpokladu dopadu elektronů ve směru [100], k je moment elektronu, a je mřížkový parametr a N je počet atomových řad na schodu, jehož šířka je Na . Výšku schodů lze určit z intenzit svazků v kinematické aproximaci.

U LEED může být obtížné odlišit stopy příslušné nadstruktury od stop zdvojených přítomností schodů.



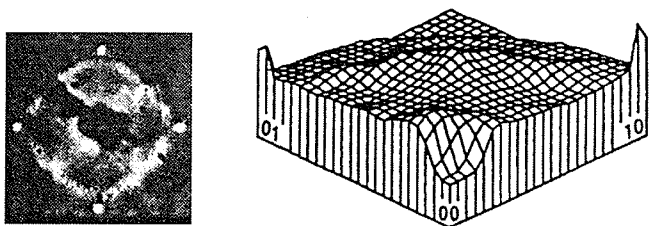
Obr. 24 Difrakce na systému pravidelných schodů: d – Ewaldova koule, c – reciproké tyče roviny, b – reciproké tyče schodů.

5.4 Poruchy povrchových struktur z měření intenzit pozadí

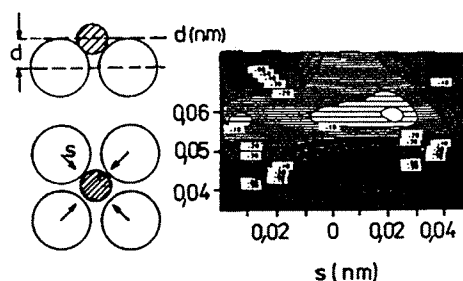
Intenzita pozadí vykazuje často strukturu, která může být využita k závěrům o neuspořádané adsorpci atomů na čistých površích [64]. Jde o poznatky, které byly demonstrovány na jednoduchém systému chemisorpcie kyslíku na povrchu wolframu. Výsledkem proměřování intenzity pozadí je mapa intenzit znázorněná na obr. 25a. Experimentální výsledek je porovnáván i v tomto případě s modelovými výpočty pomocí R -faktorů. V případě systému W(100)-O pou-

žili autoři Pendryho R -faktor (obr.25b) a dospěli k závěru o poloze kyslíkových atomů i o poruše dokonalého uspořádání povrchu v důsledku posuvu atomů podložky.

Komplexní studium intenzit difraktogramu je bezpochyby novou perspektivou metody LEED a lze očekávat, že nové výsledky budou dosaženy v oblasti přechodů uspořádaných struktur na neuspořádané v důsledku fyzikálních podmínek experimentu.



Obr. 25a Intenzita pozadí na difraktogramu.

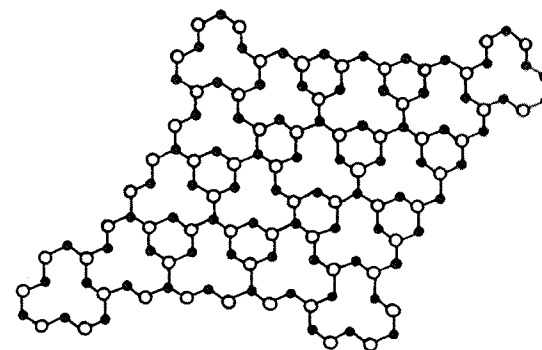


Obr. 25b Model struktury a mapa R -faktoru.

6 Příklady řešení konkrétních struktur

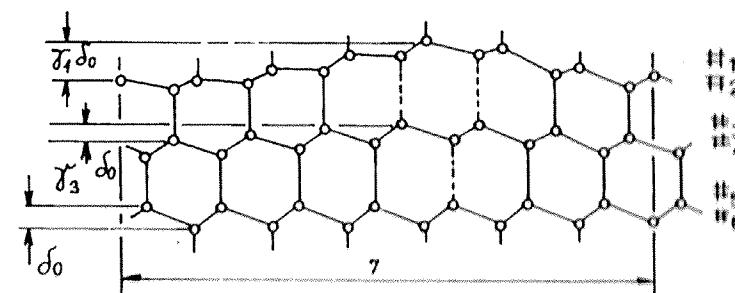
6.1 Atomárně čisté povrchy

Elektronové difrakční metody byly aplikovány pro studium struktury celé řady materiálů [4, 54, 65–69]. Experiment je usnadněn v případě kovů relativně jednoduchým způsobem přípravy čistých povrchů. U vysokotajících kovů lze získat atomárně čistý povrch pouhým ohřevem v prostředí ultravysokého vakua na vhodnou teplotu. V ostatních případech se většinou dobře osvědčuje metoda bombardování povrchů inertními ionty a následné nebo i současné žhání.

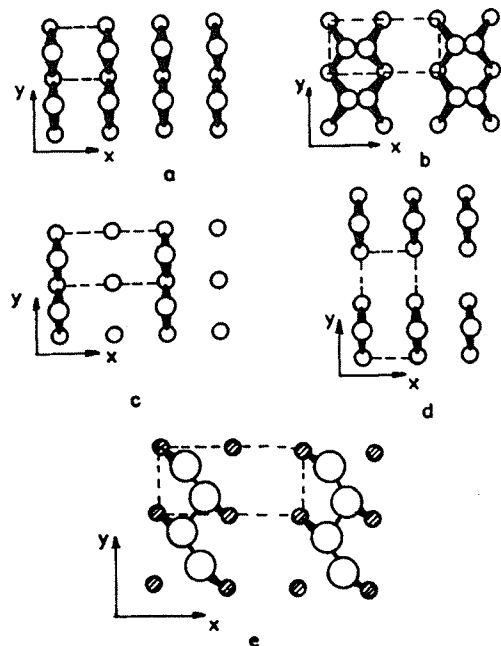


Obr. 26a Vakanční model povrchu Si (111).

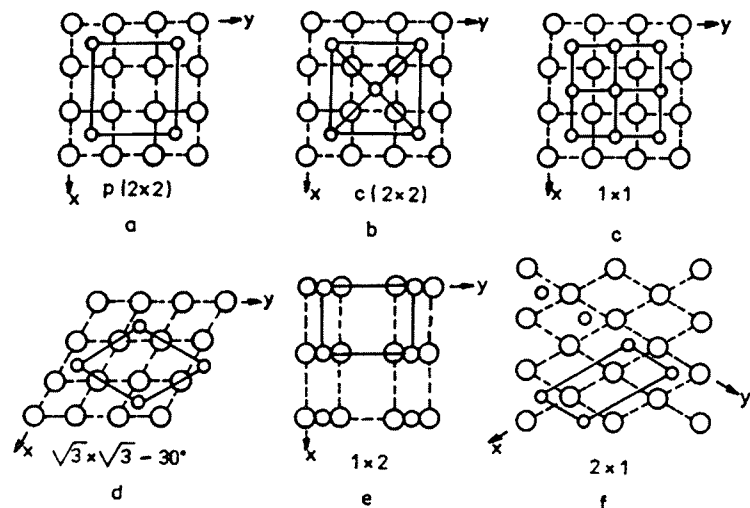
U řady polovodičů i izolátorů lze využít metody štípání v UHV. Zvláštním způsobem přípravy čistých povrchů polovodičů je vytvoření tenké homogenní oxidové vrstvy a její následná desorpce v UHV. U vícesložkových materiálů se



Obr. 26b Model povrchu Si s třírozměrnými poruchami.



Obr. 27 Různé modely povrchu GaAs (100). Menší kroužky znázorňují Ga atomy a větší arsenové atomy v povrchové vrstvě.

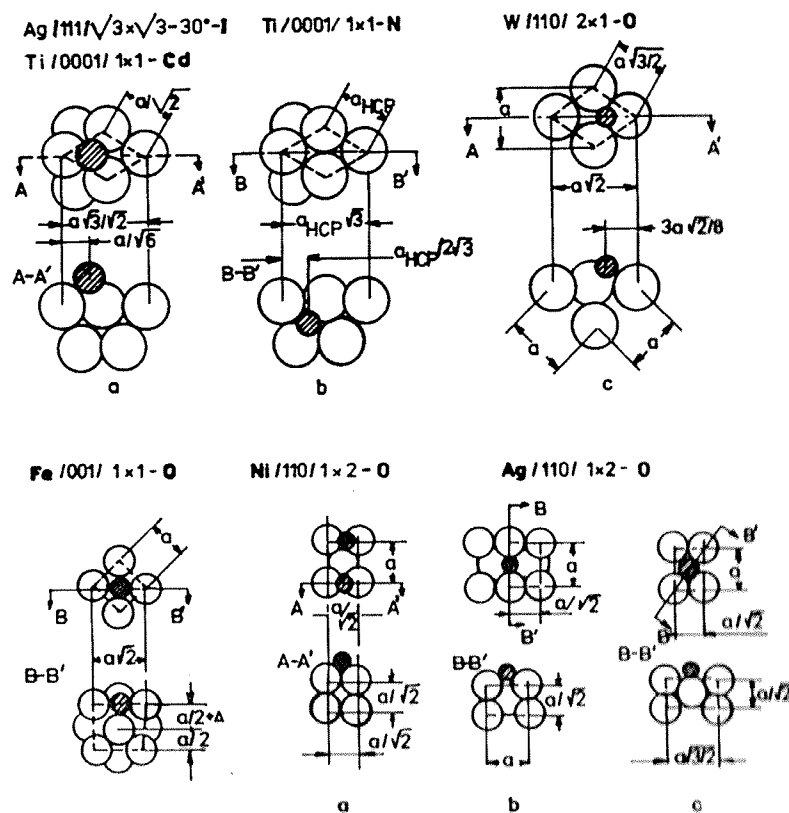


Obr. 28 Chemisorpce na površích kovů – vztah pozorovaných povrchových struktur ke struktuře podložky.

desorpce provádí pod atmosférou těkavější složky, aby nedošlo k porušení stechiometrie. Čisté povrchy lze z hlediska struktury povrchů rozdělit na rekonstruované a nerekonstruované. Nerekonstruované povrchy se vyznačují stejným uspořádáním atomů jako v objemu materiálu. Převážná většina kovů do této skupiny patří, zatímco povrchy polovodičů jsou velmi často rekonstruované.

Rekonstruované i nerekonstruované povrchy mohou vykazovat změny vazebních délek, které jak známo závisí na mnoha parametrech, mezi nimi na počtu sousedů, řádu vazby, ionicitě atd. Metodou LEED bylo zjištěno, že u kovů s tzv. hrubými povrchy fcc (110), bcc (001) a bcc (111) dochází ke zmenšení vzdálenosti povrchových atomů od atomů v následující rovině proti vzdálenostem příslušných rovin uvnitř materiálu. Tak například u fcc (110) dělá změna vzdálenosti 3–4 % pro Al, 1,5 % u Ni a 2 % u Ag, u bcc (001) je změna 1,5 % u Fe, 4 % u Mo, 2–4 % u W a u bcc (111) byla zjištěna změna 1,5 % u Fe. U méně hrubých povrchů fcc (001) a u hladkých povrchů hcp (0001) a fcc (111) ke kontrakci nedochází.

Rekonstruované povrchy byly nalezeny vedle celé řady polovodičů u zlata,



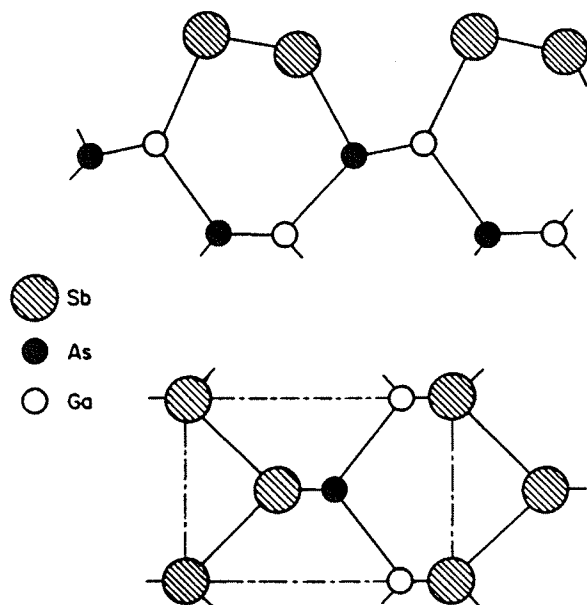
Obr. 29 Příklad vyřešených struktur chemisorpce na površích kovů.

platiny a iridia, a také u wolframu, molybdenu, chromu a vanadu. Nejdříve byly popsány rekonstrukce ploch (001) Au, Pt a Ir, později u (111) Au a (110) Au, Pt a Ir. U prostorově centrovaných kubických mříží W, Mo, Cr a V byly nalezeny rekonstrukce ploch (001). Některé z uvedených případů se vztahují ke sníženým teplotám, při nichž byly rekonstrukce pozorovány. U W (001) se například pozoruje při pokojové teplotě struktura 1×1 , která přechází při nižších teplotách na strukturu $c(2 \times 2)$.

Typické a mnohdy velmi složité rekonstrukce vykazují zejména polovodiče. Jde o uspořádání povrchu na velkou vzdálenost s velkým množstvím atomů v elementární buňce, kdy složitost teoretických výpočtů znemožňuje nalezení reálného modelu. V současné době existuje celá řada modelů pro rekonstrukci povrchů Si (111), jako např. vakanční model (obr. 26a) nebo model, v němž se předpokládá periodické opakování vzdušných struktur křemíku zasahující několik povrchových vrstev, jak je znázorněno na obr. 26b.

Jiným příkladem mohou být rekonstrukce povrchů technologicky důležitých materiálů ze skupiny polovodičů A_3B_5 nebo A_2B_6 . Tak například pro čistý povrch GaAs (110) byla velmi přesně určena rekonstrukce spočívající v posuvu arsenových a galiových atomů vzhledem k nejbližším sousedům. Složitější situace je v případě povrchů (100), kde např. u GaAs byla pozorována celá řada

GaAs(110) – $p(1 \times 1)$ – Sb(1ML)



Obr. 30 Struktura GaAs (110) – $p(1 \times 1)$ – Sb.

struktur při přípravě povrchů metodou molekulární epitaxe v závislosti na stechiometrii povrchu a způsobu přípravy.

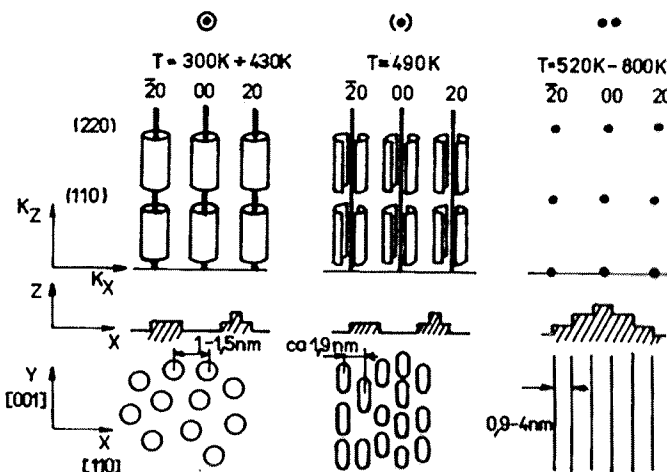
V některých případech byly učiněny pokusy doplnit informace pomocí jiných metod. Tak například pomocí spinově polarizované difrakce pomalých elektronů SPLEED se podařilo vyjasnit otázku rekonstrukce povrchů Au (110). Bylo prokázáno, že na povrchu se tvoří řetězce atomů s dvojnásobnými rozměry mřížkové konstanty.

Na rozdíl od toho v případě elementárních polovodičů nebylo konečného výsledku dosaženo ani pomocí kombinace výsledků LEED s jinými povrchově citlivými metodami strukturní analýzy.

6.2 Povrchy s adsorbáty

Metodou LEED bylo zjištěno, že atomy adsorbátů na površích mají snahu umístit se v polohách s nejvyšším počtem sousedů, které odpovídají místům vysoké symetrie [3, 4, 70–74, 76, 77]. Jednou známou výjimkou je systém Ni (110) $p(2 \times 1)$ – O, kdy kyslík nezaujímá polohu s dvoučetnou koordinací. Jednotkové buňky některých povrchových struktur jsou znázorněny ve vztahu k rovině podložky na obr. 28.

Jako konkrétní příklad za mnoho desítek studovaných systémů uvádíme na obr. 29 tyto: Ag (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$ – I, Ti (0001) 1×1 – Cd, W (110) 2×1 – O, Fe (001) 1×1 – O, Ni (100) 1×2 – O a Ag (110) 1×2 – O. Zajímavý je příklad dusíku na titanu Ti (0001) 1×1 – N, kdy dochází k jeho vniknutí pod povrchovou rovinu.



Obr. 31 Růst epitaxní vrstvy wolframu na W (110). Změny tvaru ostrůvků v závislosti na teplotě podložky.

Ve velké řadě studovaných systémů s adsorbáty byly pomocí LEED určeny vzdálenosti podložka–adsorbát a byly stanoveny efektivní poloměry adsorbátových atomů. Ve většině případů vyhovuje model pevných koulí, v němž jsou atomy nahrazeny dotýkajícími se koulemi.

Z měření změny výstupní práce a známých poloh adsorbátu lze určit přenos náboje indukovaného adsorbovanou vrstvou. Bylo zjištěno, že ve většině případů je přenos náboje malý a že je složitým způsobem závislý na orientaci plochy a pokrytí.

Zajímavý způsob rekonstrukce povrchu GaAs (110) v důsledku adsorpce monovrstvy antimonu je znázorněn na obr. 30.

V případech, kdy povrchové vrstvy vykazovaly v čistém stavu změny poloh povrchových atomů – kontrakci, může v důsledku adsorpce docházet k jejich opětovnému prodloužení.

Často jsou studovány adsorbáty molekulární a současná adsorpce dvou různých adsorbátů. Tak například byla pozornost věnována systému Ni – CO, Ni – S, Pt – C₂H₂ a řadě dalších. Studia tohoto druhu vedou k poznatkům o chemických reakcích na površích kovů souvisejících se základními problémy heterogenní katalýzy.

6.3 Epitaxní růst vrstev

Elektronové difrakční metody jsou vhodné pro studium epitaxního růstu[75]. Metoda LEED se výrazněji prosadila zejména při studiu počátečních fází při pokrytí menším než jednou monovrstvou.

Použití metody měření profilů u difrakce pomalých elektronů je demonstrováno na příkladu růstu wolframu na podložce W (110), obr. 31. Bylo ukázáno, že při nízkém pokrytí se při pokojové teplotě tvoří uspořádaná fáze ve tvaru kruhových ostrůvků, které se při zvýšené teplotě prodlužují a při ještě větších teplotách tvoří trojrozměrné schodovité útvary.

7 Závěr

Ukázali jsme, že metoda LEED je velmi cenná pro studium struktury povrchů pevných látek a že některé z jejich možností nejsou dosud plně využívány. Jde zejména o možnost studia poruch povrchových struktur.

LITERATURA

- [1] KOUKAL J.: Čs. Čas. fyz. A34 (1984), 335.
- [2] LÁZNIČKA M.: Pokroky mat. fyz. astr. 15 (1971), 16.
- [3] HEINZ K.: Progress in Surface Science 27 (1988), 239.
- [4] KAHN A.: Surf. Sci. Reports 3 (1983), 193.
- [5] LAGALLY M.G., MARTIN J.A.: Rev. Sci. Instr. 54 (1983), 1273.
- [6] JONES R.O., JENNINGS P.J.: Surf. Sci. Reports 9 (1988), 165.
- [7] PENDRY J.B.: Low Energy Electron Diffraction. The Theory and its Application to the Determination of Surface Structure, Academic Press, London 1974.
- [8] VAN HOVE M.A., TONG S.Y.: Surface Crystallography by LEED, Springer Verlag, Berlin 1979.
- [9] JONA F., STROZIER J.A., YANG S.W.: Rep. Progr. Phys. 45 (1982), 527.
- [10] DUKE C.B.: Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982), 1.
- [11] CLARKE L.J.: Phil. Mag. A43 (1981), 779.
- [12] DAVISSON C.J., GERMER L.H.: Phys. Rev. 30 (1927), 705.
- [13] SPROULL W.T.: Rev. Sci. Instrum. 4 (1933), 193.
- [14] EHRENBURG W.: Philos. Mag. 18 (1934), 878.
- [15] LANDER J.J., MORRISON J., UNTERWALD F.: Rev. Sci. Instrum. 33 (1962), 782.
- [16] CALDWELL C.W.: Rev. Sci. Instrum. 36 (1965), 1500.
- [17] PARK R.L., FARNSWORTH H.E.: Rev. Sci. Instrum. 35 (1964), 1592.
- [18] MARTIN J.A., LAGALLY M.G.: J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981), 58.
- [19] TUCKER C.W.JR.: Appl. Phys. Lett. 1 (1962), 34.
- [20] DENNIS R.L., WEBB M.B.: J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 192.
- [21] MARTIN J.A., LAGALLY M.G.: J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983), 1210.
- [22] DE BERSUDER L.: Rev. Sci. Instrum. 45 (1972), 1569.
- [23] SCHROTT A.G. ET AL.: J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982), 101.
- [24] STAIR P.C. ET AL.: Phys. Rev. B11 (1975), 623.
- [25] HEILMAN ET AL.: Appl. Phys. 19 (1979), 287.
- [26] CHINN M.D., FAIN S.C.: J. Vac. Sci. Technol. 19 (1977), 314.
- [27] STAIR P.C.: Rev. Sci. Instrum. 51 (1980), 132.
- [28] LAMPTON M., PARESC F.: Rev. Sci. Instrum. 45 (1974), 1098.

- [30] HEINZ K., MÜLLER K.: Structural Studies of Surfaces, ed. Höhler G., Springer Tracts Mod. Phys. 91, Springer Verlag, Berlin 1982, 1.
- [31] DE BERSUDER L.: Rev. Sci. Instrum. 45 (1974), 1569.
- [32] LAND E. ET AL.: Surf. Sci. 127 (1983), 347.
- [33] HENZLER M.: Appl. Phys. A34 (1984), 205.
- [34] BERNDT W.: Rev. Sci. Instrum. 53 (1982), 221.
- [35] MCRAE E.G., MALIC R.A.: Surf. Sci. 177 (1986), 74.
- [36] WELKIE D.G., LAGALLY M.G.: Appl. Surf. Sci. 3 (1979), 272.
- [37] JONA F., STROZIER J.A.JR., MARCUS P.M.: The Structure of Surfaces, eds. Van Hove M.A., Tong S.Y., Springer Series in Surface Science 2, Springer Verlag, Berlin (1985), 92.
- [38] HEILMAN P., LANGE E., HEINZ K., MÜLLER K.: Determination of Surface Structure by LEED, eds. Marcus P.M., Jona F., Plenum, New York (1984), 463.
- [39] HAMMER L., HERSTLEIN T., MÜLLER K.: Surf. Sci. 178 (1986), 693.
- [40] DUKE C.B. ET AL.: Phys. Rev. B27 (1983), 3436.
- [41] MACRAE A.U., GOBELI G.B.: J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971), 94.
- [42] DUKE C.B., MEYER R.J., MARK P.M.: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980), 971.
- [43] GRANT J.T., HAAS T.W.: J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971), 94.
- [44] HENZLER M.: Electron Spectroscopy for Surface Analysis, ed. Ibach H., Springer Verlag, Berlin (1977), 117.
- [45] HANEMAN D., BACHRACH R.Z.: J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982), 337.
- [46] PENDRY J.B.: Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, London, 1974.
- [47] TONG S.Y.: Progr. Surf. Sci. 7 (1975), 1.
- [48] CAPART G.: Surf. Sci. 26 (1971), 429.
- [49] KAMBE K.: Z. Naturforsch. 23a (1968), 1180.
- [50] ZANAZZI E., JONA F.: Surf. Sci. 62 (1977), 61.
- [51] LAGALLY M.G., BUCHHOLZ J.C., WANG G.C.: J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975), 213.
- [52] TUCKER C.W.JR., DUKE C.B.: Surf. Sci. 24 (1981), 31.
- [53] TONG S.Y., PENDRY J.B., KESMODEL L.L.: Surf. Sci. 54 (1976), 2.
- [54] DUKE ET AL.: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979), 1252.
- [55] HENZLER M.: Appl. Phys. 9 (1976), 11.
- [56] HENZLER M.: Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982), 450.
- [57] WANG G.C., LAGALLY M.G.: Surf. Sci. 81 (1978), 69.
- [58] WELKIE D.G., LAGALLY M.G., PALMER R.L.: J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980), 453.
- [59] HENZLER M.: Surf. Sci. 22 (1980), 12.
- [60] DUKE C.B., LIEBSCH M.: Phys. Rev. B9 (1974), 1126.
- [61] MORITZ W., JAGODZINSKI H., WOLF D.: Surf. Sci. 77 (1978), 233.
- [62] ROUS P.J., PENDRY J.B.: Surf. Sci. 173 (1986), 1.
- [63] NOONAN J.R., DAVIS H.L.: Science 234 (1986), 310.
- [64] HEINZ K. ET AL.: Surf. Sci. 173 (1986), 366.
- [65] GAUTHIER Y., BOUDOING R., CLARKE L.J.: Phys. C15 (1982), 3223.
- [66] MOORE ET AL.: J. Phys. C15 (1982), 15.
- [67] CLARKE L.J.: Vacuum 29 (1979), 405.
- [68] JONA ET AL.: J. Phys. C (Solid State Physics) 10 (1977), L67.
- [69] AUER P.P., MÖNCH W.: Surf. Sci. 80 (1979), 45.
- [70] MRSTIK B.I., TONG S.Y., VAN HOVE M.A.: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979), 1258.
- [71] KAHN A.: J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983), 684.
- [72] KÜBLER B., RANKE W., JACOBI C.: Surf. Sci. 92 (1980), 519.
- [73] VAN HOVE M.A., LIN R., SOMORJAI G.A.: Phys. Rev. Lett. 51 (1983), 778.
- [74] JONA F., MARCUS P.M.: Comm. Sol. State. Phys. 8 (1977), 1.
- [75] BAUER E.: Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982), 479.

- [76] VAN HOVE M.A.: The Nature of Surface Chemical Bond, eds Zhodin T.N., Ertl G., North Holland, Amsterdam.
- [77] MASSIES J., ETIENNE P., LINH N.T.: Surf. Sci. 80 (1978), 550.