

Experimentální metody KFPP II

Úloha: Tenké vrstvy – elektronová difrakce

doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Úkoly:

1. Seznamte se s měřícím zařízením RHEED.
2. Předmětem měření budou epitaxní parametry tenké vrstvy kovu (Pd, Pt, Au ...) na povrchu monokrystalu s danou povrchovou orientací (KCl (001), NaCl(001), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{CeO}_2(111)$...) připravené vakuovým napařováním. Nalezněte v tabulkách strukturní parametry použitých materiálů. Zkuste odhadnout, jaké typy difrakčních obrazců budou pozorovány při difrakci z podložky a po depozici kovu. Rozmyslete, co bude nutné změřit pro vyhodnocení epitaxních parametrů včetně mřížové konstanty?
3. Ověřte povrchovou orientaci podložky, určete orientaci hlavních krystalografických směrů na jejím povrchu a proveďte kalibraci metody RHEED. Proveďte měření a výpočet epitaxních parametrů depozitu: epitaxní rovina, orientace epitaxní vrstvy vzhledem k podložce, mřížový parametr depozitu ve směru rovnoběžném a kolmém na podložku. Určete typ růstu.
4. Určete experimentální hodnotu mřížového parametru ve směru kolmém a rovnoběžném s povrchem podložky zpracováním RHEED difrakčních obrazců v programu ADIF. Získané výsledky použijte pro výpočet koeficientu akomodace.
5. Nakreslete schematický model epitaxního systému kov - podložka.

Poznámky:

- a) Použité materiály se mohou lišit podle aktuálně instalovaných vypařovadel na experimentálním zařízení.
- b) Studenti jsou povinni se na úlohu připravit tak, aby byli schopni zodpovědět otázky úkolu 2 a dokázali teoreticky popsat postup při řešení úkolů 3, 4 a 5.

Příprava tenkých vrstev napařováním ve vakuu patří k základním metodám užívaným jak v mnoha technologických procesech, tak i v mnoha experimentálních studiích. Z tohoto důvodu je důležité se s touto metodou blíže seznámit.

V závislosti na povaze interakce částic napařované látky s atomy podložky a vzájemné interakce napařovaných částic dochází k různým typům růstu tenké vrstvy:

- a) růst vrstva po vrstvě
- b) třídimenzionální růst
- c) třídimenzionální růst na vytvořené monovrstvě

Vlastnosti výsledné vrstvy závisí na mnoha faktorech, zejména však na teplotě podložky v průběhu napařování, na rychlosti napařování (neboli na počtu částic dopadajících na povrch podložky za jednotku času) a na jakosti povrchu podložky (povrchové čistotě a hrubosti).

V případě vhodné volby kombinace vrstva – monokrystalická podložka můžeme pozorovat tzv. epitaxní růst, při kterém dochází ke vzájemnému zorientování vrstvy a podložky z hlediska jejich krystalových mříží. Růst vrstvy probíhá v tomto případě podél krystalografických směrů, kde jsou podobné vzdálenosti mezi atomy v podložce a rostoucí vrstvě nebo podél hlavních krystalografických směrů v obou látkách. Vzájemné vztahy mezi vzdálenostmi atomů ve vrstvě a v povrchu podložky v daném směru vyjadřuje koeficient akomodace:

$$k_{hkl} = \frac{d_{hkl}(dep)}{d_{hkl}(pod)} \quad \text{nebo} \quad k_{hkl} = \frac{p \cdot d_{hkl}(dep)}{q \cdot d_{hkl}(pod)}$$

kde $d_{hkl}(dep)$, $d_{hkl}(pod)$ jsou vzdálenosti atomů v epitaxní rovině kovu respektive v povrchové rovině podložky v daném směru $[hkl]$ a p , q jsou celá čísla.

Vhodné podmínky epitaxního růstu nastávají pro hodnoty koeficientu akomodace blízké jedné (popřípadě podílu malých celých čísel).

Metoda MBE (Molecular Beam Epitaxy – depozice molekulárním svazkem) patří v současné době k jednomu z nejpoužívanějších metod depozice kovů. Jako zdroje se používají Knudsenovy cely nebo zdroje založené na ohřevu dopadem elektronového svazku. Tyto zdroje lze použít i v podmínkách ultra-vysokého vakua (UHV), které jediné zaručují dostatečnou chemickou čistotu vrstvy z hlediska moderních aplikací a výzkumu.

Fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů pevných látek a tenkých vrstev nabývají v posledním desetiletí na stále větším významu v mnoha technologických a výzkumných oborech.

Zkoumání takových vlastností se provádí tzv. metodami analýzy povrchů. K nim patří i metody LEED (Low-Energy Electron Diffraction – difrakce elektronů s nízkou energií) a RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction – difrakce elektronů s vysokou energií na odraz) založené na difrakci elektronů, které poskytují informace zejména o krystalové struktuře povrchu a jeho morfologii. Povrchem zde rozumíme tenkou vrstvu o tloušťce několika atomových vrstev dané hloubkou, ze které vyjdou elektrony nesoucí požadovanou informaci zpět z látky ven (v našem případě elasticky rozptýlené elektrony) aniž by prodělaly další interakci.

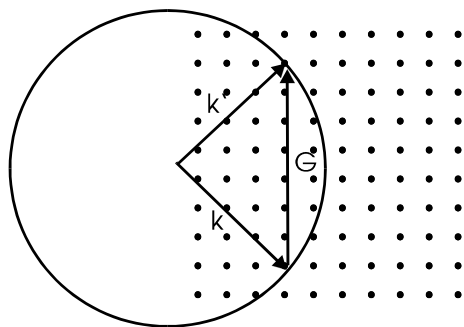
Krystalová struktura pevných látek se popisuje pomocí krystalové mřížky a báze spojené s každým mřížovým bodem. Krystalové mřížky se dělí na základě symetrie do 14 Bravaisových buněk (5 povrchových buněk). Bravaisovy buňky jsou potom seskupeny do 7 krystalových soustav na základě svých parametrů (vzájemných velikostí translačních vektorů a úhlů mezi nimi) a minimální symetrii. Krystalové roviny a směry se popisují Millerovými indexy.

Elektronové difrakční metody užívají primární monoenergetický svazek elektronů s vlnovou délkou λ srovnatelnou s mřížovou konstantou pevných látek. Vlnová délka je přitom dána urychlujícím napětím elektronové trysky.

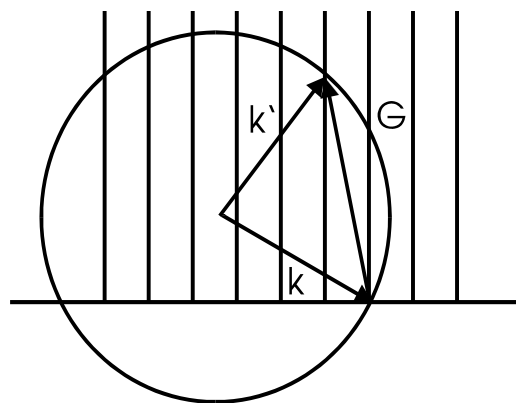
Zavedeme-li reciprokou mříž vztahy:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}},$$

kde $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ jsou translační vektory krystalové mřížky, lze vyjádřit podmínku difrakčního maxima ve tvaru $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, kde $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ je vektor reciproké mřížky (h, k, l jsou Millerovy indexy) a $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ je rozptylový vlnový vektor (\vec{k}, \vec{k}' jsou vlnové vektory dopadající a rozptýlené vlny a platí $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$). Z výše uvedeného vztahu vyplývá známá Ewaldova konstrukce (obr. 1). Primární respektive rozptýlený svazek je reprezentován vlnovými vektory \vec{k}, \vec{k}' . Směry difrakčních maxim určují průsečíky Ewaldovy sféry o poloměru $|\vec{k}|$ s body reciproké mřížky. Difrakční body tedy odpovídají určitému zobrazení reciproké mřížky. Z teorie difrakce dále vyplývá, že reciproká mříž atomárně rovného povrchu nekonečných rozměrů je složena z linií kolmých k povrchu (obr. 2).



Obr. 1: Ewaldova konstrukce – objemová difrakce

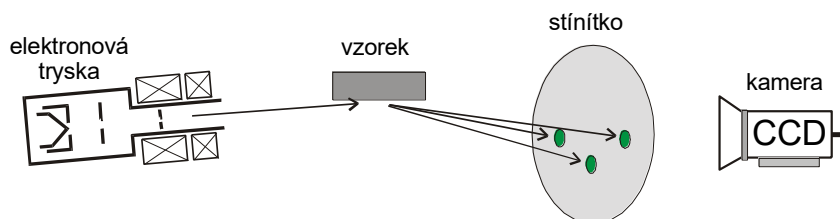


Obr. 2: Ewaldova konstrukce – povrchová difrakce

K neznámějším elektronově-difrakčním metodám patří metody LEED a RHEED. Metoda RHEED je používána již od 30-tých let pro výzkum vlnové povahy elektronů. Již od 50. let sloužila ke studiu epitaxního růstu. V 70. letech došlo k velkému rozvoji metody LEED, která umožňovala komplexní popis povrchové struktury. To způsobilo dočasný odklon zájmu od metody RHEED. Rovněž velká povrchová citlivost byla považována spíše za nevýhodu. V souvislosti s rychlým vývojem v oblasti polovodičových technologií a nanotechnologií prožívá tato metoda renesanci. Je široce užívána při sledování růstu vrstev polovodičových materiálů připravovaných epitaxi molekulárním svazkem (MBE). S rozvojem ultravysokovakuových zařízení se stala zajímavá i vysoká povrchová citlivost. V poslední době je metoda RHEED stále častěji používána jak v technologických zařízeních, tak i v laboratořích díky svému výhodnému geometrickému uspořádání, které umožňuje nepřetržité sledování povrchu vzorku během různých procesů např. růstu vrstev, rekonstrukce povrchů apod.

Schéma uspořádání metody RHEED je znázorněno na obrázku 3. Monoenergetický svazek elektronů je fokusován na povrch zkoumaného vzorku. Difraktované elektrony dopadají na stínítko, kde jejich dopad vyvolá emisi světelného záření ve viditelné oblasti. Takto získaný obraz se snímá citlivou CCD kamerou spojenou s počítačem. Digitální záznam umožňuje následné počítačové zpracování obrazových dat. Nízká efektivní hloubka průniku elektronů a tedy vysoká povrchová citlivost metody RHEED je i při vysoké energii primárních elektronů (10 až 40 keV) dána velmi malým úhlem dopadu (při úhlu 30 mrad a energii 10 keV je efektivní hloubka průniku elektronů 0,5 až 1 nm). Vysokoenergetický svazek elektronů je

v Ewaldově konstrukci reprezentován velkým vlnovým vektorem \vec{k} . Difrakční obrazec potom odpovídá téměř rovinnému řezu reciprokou mříží.



Obr 3: Schéma uspořádání metody RHEED

Analýzou difrakčního obrazce lze získat informace o struktuře a morfologii povrchů. Teorie difrakce poskytuje návod, jak z difrakčního obrazce určit krystalovou strukturu studovaného vzorku i jeho orientaci vzhledem k primárnímu elektronovému svazku. Z kinematické teorie difrakce vyplývá, že intenzita difrakčních stop je ovlivněna zejména složením báze krystalové mříže (tzv. strukturním faktorem) a že tvar difrakčních stop – intenzitní profil - v sobě nese informaci o morfologii objektů na povrchu (obecně lze říci – čím širší je profil stopy, tím menší je rozměr objektu v daném směru). Na základě profilové analýzy difrakčních stop je možno kvantitativně popsat schodovité a terasovité povrchy, ostrůvkové struktury, povrchové rekonstrukce apod. Pro získání přesnějších poloh atomů v rekonstruovaných površích se používají tzv. „rocking“ křivky (RHEED), které jsou analogické I-V křivkám u metody LEED. Tyto metody spočívají v naklánění primárního elektronového svazku respektive změně jeho energie a sledování průběhu intensity difrakčních stop. Získané křivky se vyhodnocují porovnáním s teoretickým modelem vypočteným na základě dynamické teorie difrakce. V průběhu homoepitaxního růstu např. polovodičových materiálů dochází ke změně intenzit difraktovaných svazků a pozadí. Tento jev je znám jako intenzitní oscilace a byl intenzivně zkoumán v posledních letech v souvislosti s rozvojem nových technologií přípravy polovodičových materiálů metodou MBE.

Metoda RHEED rovněž umožňuje měření mřížového parametru pevných látek. Uvážíme-li geometrii difrakčního přístroje, dostaneme následující vztah mezi mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} a vzdáleností D_{hkl} odpovídajících difrakčních bodů:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{D_{hkl}}$$

kde L je vzdálenost vzorku a stínítka. Veličina $L\lambda$ se nazývá difrakční konstanta přístroje a nejčastěji se určuje kalibrací z difrakčního obrazce známého materiálu. Ze známé hodnoty mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} je možné vypočítat mřížový parametr zkoumané látky. Vztah pro výpočet mřížového parametru závisí na krystalické struktuře zkoumané látky. Tyto vztahy lze nalézt například v [4, 5]. V nejjednodušším případě kubické mříže můžeme vypočítat mřížový parametr a ze vztahu:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

kde h, k, l , jsou Millerovy indexy příslušné roviny. Mřížové parametry tenkých a nespojitých vrstev se mohou lišit od tabulkových hodnot v důsledku interakce s podložkou, relaxace povrchu vrstvy apod.

Program ADIF umožňuje zpracování difrakčních obrazců pořízených CCD kamerou s cílem přesného určení poloh difrakčních stop. Program ADIF obsahuje speciální dvourozměrnou geometrickou kalibraci CCD kamery určenou k potlačení deformací obrazu a uživatelské prostředí pro fitování funkcí dvou proměnných (funkce Gaussovy, Lorentzovy a pseudoVoigtovy) na geometricky restaurované obrazy difrakčních stop. Parametry nafitovaných funkcí včetně přesné polohy maxim difrakčních stop jsou uloženy v souborech typu .DAT. Tento typ souboru je textový soubor určený pro další zpracování v tabulkových procesorech, např. v programech Origin nebo Microsoft Excel a dalších (POZOR – desetinný oddělovač je tečka a nikoliv čárka). V prvním řádku souboru DAT je záhlaví tabulky, další řádky obsahují hodnoty atributů jednotlivých fitů. Program ADIF byl vytvořen ve skupině povrchů v rámci mezioborové diplomové práce informatika – fyzika a více informací lze získat v [7].

Aparatura RHEED na katedře fyziky povrchů a plazmatu je UHV komora vybavená přípravnou komorou pro rychlé vkládání vzorků a systémy RHEED – RHEA – 100 (STAIB Instruments) pro měření RHEED obrazců a REELS spekter. Jako zdroj primárních elektronů je použito elektronové dělo, které poskytuje monochromatický a fokusovaný elektronový

svazek s energií 25 keV. Dále je komora vybavena 16-ti kanálovým energiovým analyzátozem firmy VSW pro měření XPS spekter. Tato metoda umožňuje analýzu chemického složení a chemického stavu zkoumaných vzorků. Jako primární zdroj záření pro metodu XPS slouží rtg zdroj od firmy SPECS. Originální uspořádání této aparatury dává možnost měření všemi metodami současně a rovněž měření AES spekter buzených vysokoenergetickými elektrony užívanými pro metodu RHEED. Pro depozici kovů slouží vypařovací zdroje MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source) založený na ohřevu dopadem elektronového svazku.

Aparatura RHEED je navíc vybavena energetickým analyzátozem difraktovaných svazků, který umožňuje měření REELS spekter (Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy – spektroskopie charakteristických ztrát). Tato metoda poskytuje informace o buzení povrchových a objemových plazmonů a mezipásových přechodů v pevné látce, které jsou charakteristické pro daný materiál. Dostáváme tak další doplňkové informace o chemickém složení zkoumaného povrchu. Aparatura RHEED umožňuje jak in-situ přípravu epitaxních vrstev v podmínkách UHV tak i zkoumání výhodnou kombinací různých metod analýzy povrchů poskytující úplný popis jejich fyzikálně chemických vlastností.

Doporučená literatura:

- [1] L. Eckertová, Elektronika povrchů, skriptum MFF UK, SPN Praha 1983
- [2] L. Eckertová, Physics of Thin Films, Plenum Press, New York,
- [3] B. Smola, Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek, skriptum MFF UK, SPN Praha, 1983
- [4] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, Základy strukturní analýzy, Univerzita Karlova, Karolinum, Praha 1992
- [5] I. Kraus, Struktura a vlastnosti krystalů, Academia, Praha 1993
- [6] P.K.Larsen and P.J.Dobson (editors), Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces, NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 188, Plenum Press, New York, 1988
- [7] Milan Bok, Diplomová práce, Katedra elektroniky a vakuové fyziky, MFF UK Praha 2001