

### Závěr

Holografie s atomárním rozlišením je nová metoda, která umožňuje zobrazit okolí atomů vybraného prvku. Přestože se pomocí holografie doposud nepodařilo vyřešit žádnou neznámou strukturu, jeví se tato technika jako velice perspektivní hned z několika důvodů. Na rozdíl od difrakčního obrazu obsahuje holografický záznam informaci jak o amplitudě rozptýlené vlny, tak i o její fázi. Odpadá tak nutnost řešit fázový problém vlastní difrakčními metodám. Holografie nevyžaduje translační periodicitu atomární struktury, čímž se otevírá možnost určovat struktury i organických látek, které nelze zkrystalizovat, či kvazikrystalů, studovat lokální okolí nečistot, implantovaných iontů o malých koncentracích, okolí atomů adsorbovaných na povrchu materiálů atd.

1. D. Gabor, *Nature* **161**, 777 (1948).
2. G. Faigel a M. Tegze, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 355 (1999).
3. A. Szöke, v *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Application*, editoři D. T. Attwood a J. Bokor, AIP Conf. Proc. č. 147 (AIP, New York, 1986).
4. např. M. Born a E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1980).
5. G. R. Harp, D. K. Saldin, B. P. Tonner, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1012 (1990).
6. M. Tegze a G. Faigel, *Nature (London)* **380**, 49 (1996).
7. T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley, C. Sanchez-Hanke, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
8. J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
9. M. Kopecký, A. Lausi, E. Busetto, J. Kub, A. Savoia, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 185503 (2002).

## Multiple crystal diffractometry VÍCEKRystalOVÁ DIFRAKTOMETRIE

Zbyněk Šourek

*Fyzikální ústav, Akademie věd ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8*

### Keywords:

X-ray diffraction, high resolution X-ray diffraction techniques, reciprocal space mapping.

### Abstract

Industrial requirement for rapid, non-destructive analysis of defects in highly perfect materials for electronics industry stimulated the explosive growth of many crystal X-ray diffractometers. We define the geometry and instrumental parameter common to the double-axis and triple-axis diffractometers. We also mention the DuMond diagram for visualization of X-ray optics. The reciprocal space representation of many crystal diffraction maps is discussed.

Dlouhá desetiletí po objevu rentgenového záření dominovaly ve studiu materiálů difrakčními metodami v podstatě metody dví. Strukturní analýza vyřešila krystalovou strukturu bezpočtu monokrystalů a dnes je např. neocenitelným nástrojem v pochopení složitých biologických procesů. Prášková difrakce polykrystalickými materiály se stala neocenitelnou metodou pro praktický výzkum vlastností široké škály vzorků.

V posledních zhruba třech desetiletích vzrostla potřeba metody nazývané rentgenová difrakce s vysokým rozlišením, která využívá zásadně vícekrystalové diffraktometry. Důvodem byly především požadavky průmyslu na rychlou nedestruktivní analýzu poruch ve vysoce dokonalých materiálech pro elektroniku a optoelektroniku, a tato analýza byla mimo možnosti zmiňovaných metod pro jejich nedostatečné rozlišení. K prudkému rozvoji metody rentgenové difrakce s vysokým rozlišením přispěla jednak možnost použití intenzivních zdrojů rentgenového záření, jednak i dostupnost velmi dokonalých velkých krystalů pro prvky rentgenové optiky.

Interakci záření s téměř dokonalými krystaly úspěšně popisuje dynamická teorie difrakce rentgenového záření. Jedním z jejích základních pojmů je krystalová funkce  $C$ . V případě dopadající rovinné monochromatické vlny jí rozumíme závislost intenzity difraktované krystalem na úhlu jeho natočení vůči směru této vlny normovanou na intenzitu dopadající. Krystalová funkce v sobě nese většinu základních informací o zkoumaném vzorku. Typické hodnoty její úhlové šířky  $W$  v polovině maxima jsou zhruba mezi 0,5" a 15".

Divergence synchrotronového svazku může být 1", jde ale o bílé záření, divergence svazku z konvenční rentgenové lampy ve vzdálenosti 1 m je asi 80". U synchrotronu jednodokrytalová difrakční křivka charakterizuje spektrum zdroje a i ve všech ostatních případech jednodokrytalových metod je difrakční křivka dána především spektrálními vlastnostmi zdroje a je jen málo ovlivněna vzorkem. Instrumentální funkce zkreslení pro jednodokrytalové diffraktometry je příliš široká na to, aby se s nimi mohli měřit jemné změny difrakční křivky téměř dokonalých krystalů.

Řešením je použití dalšího difrakčního systému před vzorkem, který funguje jako kolimátor i monochromátor. A to je vlastně klasický dvoukrystalový diffraktometr. Existuje mnoho variací tohoto uspořádání, základní schéma je na obr. 1. Měřená difrakční křivka, tzv. rocking curve, je, jak dále zmíníme podrobněji, konvolucí krystalových funkcí  $C_1$  kolimátoru a  $C_2$  vzorku. Z ní už lze odvodit většinu charakteristik vzorku, je mimořádně citlivá na velmi jemné změny napětí a deformace. Velkou výhodou je i to, že její teoretický průběh lze s vysokou přesností spočítat základě dynamické teorie difrakce rentgenového záření [1].

Nejjednodušším kolimátorem umístěným na první hlavní ose kolmé k rovině dopadu je dokonalý krystal s rovným povrchem, v němž existuje systém difrakčních rovin s touž mezirovinnou vzdáleností jakou má vzorek. Kolimátor řídí úhlovou divergenci a vlnový rozsah svazku. Často jím dnes bývá celá soustava difraktujících prvků a štěrbin v anglosaské literatuře nazývaná beam-conditioner. Svazek „upravený“ kolimátorem dopadá na vzorek. Ten je umístěn na druhé hlavní ose, také kolmé k rovině dopadu, která musí umožňovat přesnost otáčení lepší než 1". Vzorek musí mít dále justovatelný náklon, aby bylo možno dát kolmice k difrakčním rovinám kolimátoru i vzorku do roviny dopadu, a to s vysokou přesností. Dnešní difraktometr obvykle obsahuje daleko více os (ladění kolimátoru, náklony a umístění krystalů do svazku apod.). Pro měření difrakční křivky je ale podstatný pouze vzájemný pohyb hlavních os kolimátoru a vzorku a tím je také dána přesnost zařízení. Difraktovaný svazek dopadá do detektoru, který integruje veškeré záření rozptýlené vzorkem a zachycené detektorem. Dvoukrystalový difraktometr je základním zařízením oboru rentgenové difraktoimetrie s vysokým rozlišením.

V dvoukrystalovém uspořádání se rozlišují dvě základní vzájemné polohy krystalů. V poloze paralelní {*anti-paralelní*} jsou kolmice prvního (kolimátoru) i druhého (vzorku) krystalu přísně rovnoběžné {*svírají úhel daný přibližně součtem Braggových úhlů obou krystalů*}, poloha bývá označována (+,-) {(+,+)} nebo podle řádu Braggovy rovnice (n,-n) {(n,n)}. Přístroj v této poloze propouští všechny vlnové délky zároveň {*právě jednu vlnovou délku*}. Otočíme-li vzorkem nepatrně okolo hlavní osy, naráz zrušíme současné splnění Braggovy podmínky pro všechny vlnové délky {*Braggova rovnice zůstane splněna zároveň pro oba krystaly, ale pro jinou vlnovou délku*}. Difrakční křivka nezávisí na vlnovém rozdělení (mluví se tedy často o bezdisperzním uspořádání) ani na vertikální divergenci dopadajícího záření, je ovlivněna výhradně vlastnostmi použitých krystalů. {*Difrakční křivka je spektrálním rozložením dopadajícího záření, zkrusleným vertikální divergencí a vlivem konečné šířky krystalové funkce. Zařízení v této poloze je tedy dvoukrystalový rentgenový spektrometr.*}

Pro pochopení funkce a vlastností vícekrystalových zařízení je nesmírně užitečné grafické znázornění poprvé použité DuMondem [2]. Ten si totiž první uvědomil, že difrakční geometrii lze znázornit podle Braggovy rovnice grafem závislosti vlnové délky na úhlu dopadu. Protože podle dynamické teorie difrakce rentgenového záření krystal difraktuje pro jednu vlnovou délku v úhlovém rozmezí daném krystalovou funkcí, nahradil DuMond graf pásy, jejichž vodorovná šířka reprezentuje šířku  $W$ . Pro jisté  $\lambda_0$  vybere DuMondův graf určitý interval  $\Delta\theta$  a pro jisté  $\theta_0$  určí  $\Delta\lambda$ . Sklon pásu je

$$\frac{1}{D} \frac{d\lambda}{d\theta} = \frac{\lambda}{\tan \theta}$$

kde veličina  $D$  se nazývá disperze krystalu.

Pro určení intenzity prošlého zařízení pro určité úhlové nastavení dávají DuMondovy grafy sice velmi názornou, ale pouze kvalitativní představu. Přesněji si lze

pro paralelní polohu představit, že intenzita každého „paprsku“ difraktovaného prvním krystalem se násobí reflexním koeficientem, představovaným krystalovou funkcí, druhého krystalu pro úhel, pod nímž paprsek dopadá na druhý krystal. Celkovou intenzitu získáme integrací přes všechny paprsky. Matematicky se jedná o konvoluci krystalových funkcí dvou dokonalých krystalů vypočítaných podle teorie difrakce. Jsou-li  $C_1(\alpha)$  a  $C_2(\alpha)$  krystalové funkce prvního a druhého krystalu jako funkce úhlu dopadu  $\alpha$ , pak pro měřenou difrakční křivku  $R(\beta)$  v libovolné poloze  $\beta$ , kde  $\beta$  je úhel vzájemného natočení prvního a druhého krystalu, platí

$$R(\beta) = \frac{C_1(\alpha)C_2(\alpha-\beta)d\alpha}{C_1(\alpha)d\alpha}$$

Difrakční křivka je v případě dvou totožných krystalů pouze o 40 % širší než krystalová funkce. Její šířka může být v případě velmi dokonalého krystalu, krátké vlnové délky  $a$  nebo vysokého řádu reflexe užší než 1".

V metodě dvoukrystalového difraktometru se užívá tzv. otevřený detektor, který integruje veškeré záření rozptýlené vzorkem přes všechny úhly v rámci svého okna (apertury). I když to je poměrně rychlé a pohodlné, ztrácí se tím informace, např. signál pro touž mezirovinnou vzdálenost z prohnutých nebo mozaikových vzorků se objevuje v různých nastaveních vzorku a takové podrobnosti jako jsou interferenční proužky nebo velmi úzké píky se mohou rozmazat nebo úplně ztratit. Tyto nedostatky lze odstranit použitím trojkrystalového difraktometru, kde třetí krystal - analyzátor - je umístěn před detektor do směru záření rozptýleného vzorkem. Difrakční křivka je opět dána vzájemným pohybem kolimátoru, vzorku a analyzátoru okolo hlavních os. Možnost jejich přesné justáže je základním kritériem přesnosti celého zařízení.

Analyzátor může být na ose soustředně s osou vzorku, ale musí se otáčet samostatně kolem své hlavní osy opět kolmé k rovině dopadu a přísně rovnoběžné s hlavními osami kolimátoru i vzorku. Pak je možné analyzovat rozložení intenzity vzhledem ke směru záření rozptýleného vzorkem. To nejen odstraňuje komplikace s prohnutými a mozaikovými krystaly, ale také umožňuje rozlišit záření rozptýlené různými částmi krystalu. Záření rozptýlené drsnými povrchy lze oddělit od záření rozptýleného dokonalým krystalem a co je nejdůležitější, deformaci, tedy změnu mezirovinné vzdálenosti lze jednoznačně rozlišit od náklonu.

Podstatným požadavkem na konstrukci trojkrystalového difraktometru je opět zajištění úhlové přesnosti. Nejdůležitější je, aby osa detektoru, koncentrická s osou vzorku, sledovala osu vzorku co nejpřesněji a nepřerušovaně s přesností lepší než 1" pro většinu analýz polovodičových vzorků. To odpovídá rozlišení v recipročním prostoru asi  $5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ . Náhodné chyby způsobují zvýšené „pozadí“ v recipročním prostoru, systematická chyba pak systematické zkruslení mapy reciprokého prostoru. Artefakty způsobené vůlí a excentricitou převodového soukolí se jasně projeví.



První krystal má opět dvě úlohy, totiž kolimaci a monochromatizaci svazku dopadajícího na vzorek. Úhlové rozlišení se zlepší použitím monolitických monochromátorů, tzv. channel-cut krystalů, které omezí instrumentální zkreslení. Co se týče vlnového rozlišení, obvykle dostačuje odstínit záření  $K_{\alpha 2}$ , toho lze dosáhnout i jen vložením vhodné štěrbinu za kolimátor.

Podle požadovaného rozlišení lze vybrat vhodný typ analyzátoru. Pro nejmenší jen štěrbinu. Rozumným kompromisem mezi intenzitou a rozlišením může být asymetrický křemíkový nebo germaniový analyzátor. Symetrický křemíkový analyzátor se čtyřmi reflexemi 111 dává vysoké rozlišení a je optimální pro většinu analýz polovodičových vzorků. Obecně je výhodné používat detektor s širokým dynamickým rozsahem a dobrou funkční charakteristikou pro malé signály, protože jevy jako difúzní rozptyl jsou velmi slabé a rentgenoptické prvky nutně intenzitu ještě snižují. Pro rychlou analýzu bez nároku na vyšší rozlišení lze s výhodou použít plošný detektor.

Měřením intenzity v okolí bodu reciproké mříže s reciprokým vektorem  $\mathbf{q}$  získáme mapu reciprokého prostoru. Souřadnice v této mapě odpovídají složkám difrakčního vektoru kolmým a rovnoběžným s reálným povrchem vzorku. Mapa reciprokého prostoru umožňuje rozlišit difrakční jevy způsobené změnou mezirovinné vzdálenosti a náklonu mříže a získat strukturní informace obsažené v difúzně rozptýleném záření. Většinou se měří tak, že se ve smyčce měří  $\theta-2\theta$  křivka pro vzorek v jedné poloze  $\theta$ . Poloha vzorku se pak změní o určitý krok a měří se další  $\theta-2\theta$  křivka. Tak se získají údaje pro čtvercovou nebo obdélníkovou síť v příslušné části reciprokého prostoru. Je samozřejmě třeba převést úhlové míry na

souřadnice reciprokého prostoru. Mapy se zobrazují obvykle v logaritmickém měřítku jako grafy vrstevnic téže difraktované intenzity v okolí daného bodu reciproké mříže.

Teorie dvoukrystalového spektrometru byla popsána Comptonem a Allisonem [3], teorii trojkrystalového difraktometru podali Bubáková, Drahokoupil a Fingerland [4]. Výklad byl v češtině shrnut např. také na minulém kolokviu věnovaném experimentálním technikám v roce 1994 v práci Šourek, Kub [5]. Rentgenové difraktometrii s vysokým rozlišením jsou mj. věnovány moderní publikace Bowen, Tanner [6] a Holý, Pietsch a Baumbach [7]. V nich lze nalézt řadu odkazů na původní práce a mnoho příkladů použití vícekrystalové difraktometrie.

1. R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, Bell London 1948.
2. J. W. M. DuMond, *Phys. Rev.*, 52 (1937) 872.
3. A. H. Compton, S. K. Allison: *X-rays in theory and experiment*. New York 1935. Van Nostrand.
4. R. Bubáková, J. Drahokoupil, A. Fingerland, *Czech. J. Phys.*, B11 (1961) 205.
5. Z. Šourek, J. Kub, v *Experimentální techniky v rentgenové a neutronové strukturní analýze*, ed. R. Kuřel. Krystalografická společnost 1994.
6. D. K. Bowen, B. K. Tanner: *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. London 1998. Taylor & Francis.
7. V. Holý, U. Pietsch a T. Baumbach: *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*. Berlin 1999. Springer.

## X-ray topography RENTGENOVÁ TOPOGRAFIE

Milena Polcarová

*Fyzikální ústav AV ČR, 182 21 Praha, ČR*

### Keywords:

X-ray topography, Berg-Barrett method, Schulz method, Lang method, topography with synchrotron radiation

### Abstract

Principles of the topographic contrast - orientation, extinction are explained. Both laboratory (Berg-Barrett, Schulz, Lang methods, multiple crystal topography) and synchrotron radiation topographic methods are briefly described and their resolution discussed. Typical applications of individual methods are given.

Rentgenová difrakční topografie je soubor metod, které pomocí difrakce rentgenového záření umožňují zobrazit krystal tak, že místu na vzorku je jednoznačně přiřazeno místo na snímku - topogramu. Používají se ke studiu krystalových poruch o malé hustotě. Dokonalý krystal se zobrazí stejnoměrným zčernáním. Poruchy v krystalu se zobrazí odlišnou intenzitou difraktovaného svazku a tudíž

odlišným zčernáním na topogramu. Analýzou kontrastu lze identifikovat různé typy poruch a určit jejich charakteristiky. Sledovaná hustota poruch je omezena rozlišovací schopností, která je v nejlepším případě  $\cong 1 \mu\text{m}$  (např. dislokace jsou rozlišitelné do hustoty  $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ). Topografické snímky dávají nezvětšený obraz krystalu, zvětšení je třeba provést dodatečně. Možnostmi zvětšení a rozlišení jsou rentgenové topografické metody v nevýhodě proti elektronové mikroskopii. Na druhé straně jsou mnohem citlivější na slabé deformace krystalu a umožňují studovat makroskopicky velké vzorky, jejichž stav není tolik ovlivněn povrchem, jako je tomu u tenkých folií v transmisní elektronové mikroskopii. Podrobný rozbor základních topografických metod včetně vzniku kontrastu a příkladů aplikací je v monografiích [1,2] nebo sbornících [3, 4].

Rozdíl mezi *orientačním a extinkčním* kontrastem je znázorněn na obr.1 [3]. Vznik extinkčního kontrastu na poruchách krystalu je možné vysvětlit pomocí dynamické teorie difrakce [5].