



L5

X-Ray Structure Methods at the Institute of Condensed Matter, Faculty of Science, Masaryk University Brno: History and Presence

RENTGENOVÉ STRUKTURNÍ METODY NA ÚSTAVU FYZIKY KONDENZOVANÝCH LÁTEK PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY MASARYKOVY UNIVERZITY V BRNĚ: HISTORIE A SOUČASNOST

Mojmír Meduňa, Ondřej Caha, Petr Mikulík

*Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno
mjme@physics.muni.cz*

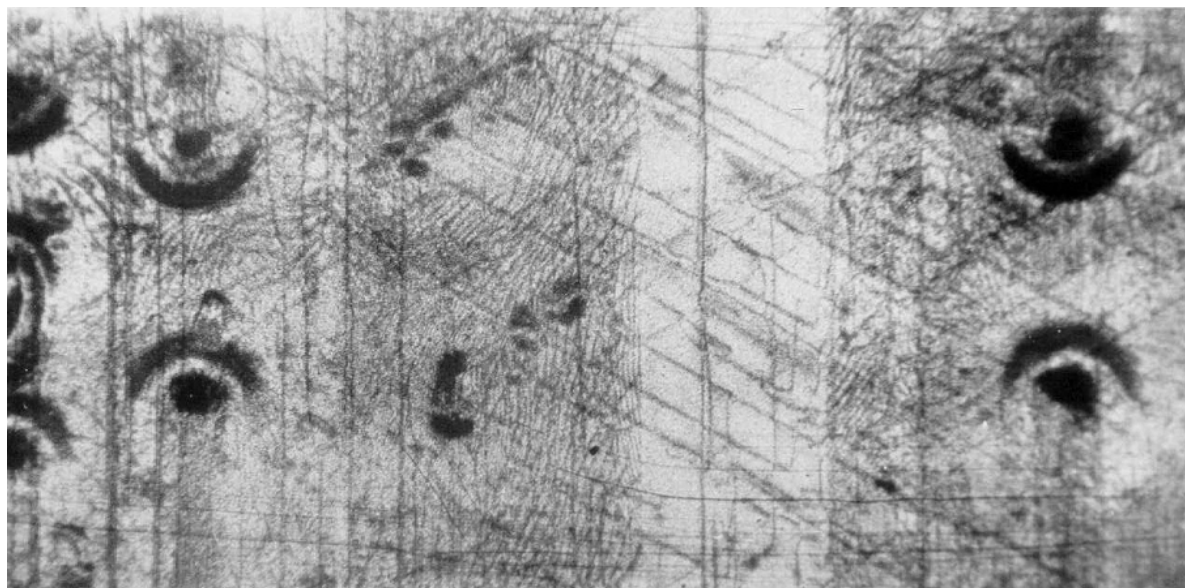
Stručná historie naší rentgenové fyzikální laboratoře na Ústavu fyziky kondenzovaných látek [1] od doby jejího vzniku na přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně včetně popisu experimentálního vybavení byla popsána již kolegy Josefem Kuběnou a Václavem Holým v roce 2001 [2]. Od té doby však došlo k řadě změn v provozovaných zařízeních i v personálním složení a proto se v tomto článku zaměříme na širší shrnutí historie až po současný stav laboratoře v roce 2010.

1. Úvod do historie

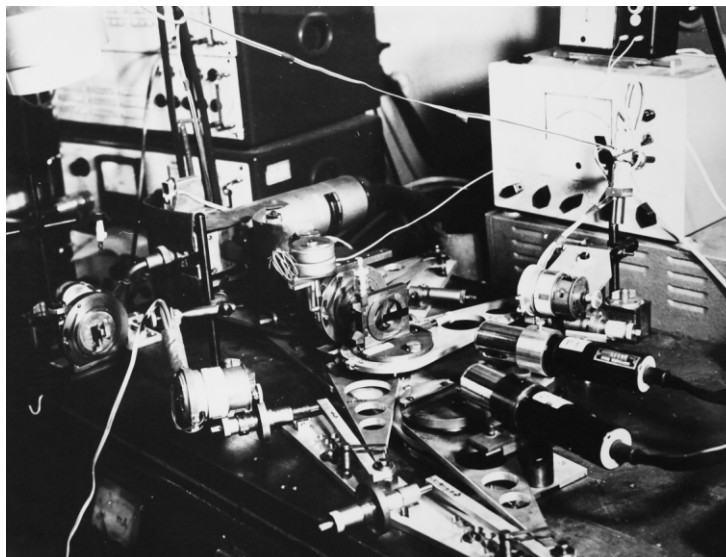
Historie rentgenové laboratoře sahá až do období po konci druhé světové války v roce 1945, kdy po odchodu německé armády byl znovu otevřen univerzitní areál a v něm nalezen stolní rentgenový zdroj Müller s Debyeovou–Scherrerovou komorou, komorou na zpětný odraz a Laueho metodu. Tehdejší zaměstnanci Ústavu experimentální fyziky Přírodovědecké fakulty tuto aparaturu postupně zprovozili a ta byla využívána pro měření a analýzu různých technických materiálů. Nejvíce se této problematice věnovali Jan Čermák a Martin Černohorský. Jan Čermák později přešel do Prahy na Ústav fyziky pevných látek ČSAV a Martin Černohorský zůstal v laboratoři do roku 1956, kdy přešel do Ústavu fyzikální

metalurgie ČSAV (ÚFM) v Brně a na Přírodovědeckou fakultu se opět vrátil po roce 1967. Vědecká práce ve zdejší laboratoři byla v té době zaměřena hlavně na přesné stanovení mřížkových parametrů polykrystalických látek podílovou metodou [3]; a v dobách bez výpočetní techniky a digitálního sběru dat byly Černohorského nomogramy velmi efektivní pomůckou pro rychlé určení struktury [4]. V roce 1960 nastupuje do laboratoře Josef Kuběna, který se v rámci své diplomové práce pod vedením Martina Černohorského zabýval analýzou profilů rentgenových difrakcí na polykrystalických materiálech. Josef Kuběna působí v laboratoři prakticky až do současnosti a svým experimentálním umem přispěl k rozvoji laboratoře velmi významným podílem.

V letech 1960–1970 se rtg laboratoř stala organizačně součástí Katedry fyziky pevné fáze, jejíž název byl změněn až v roce 2000 na současný Ústav fyziky kondenzovaných látek. V této době se rozvíjela spolupráce s ÚFM v oboru difuzivity v kovech a také byl pořízen nový stabilizovaný rentgenový zdroj Mikrometa 2E brněnské firmy Chirana a goniometr. Stabilita zdroje byla klíčovou vlastností, která umožnila provádět série kvantitativně reprodukovatelných měření difrakčních čar. Rtg laboratoř sloužila také pro výuku studentů a tvorbu diplomových prací.



Obrázek 1. První historický topogram výkonového nízkofrekvenčního tranzistoru v naší laboratoři pořízený Z. Janáčkem roku 1975 (z vlastního archivu poskytl J. Kuběna).



Obrázek 2. První počítačem řízený dvoukrystalový a trojkrystalový difraktometr s osmibitovým mikropočítačem IQ-151 v naší laboratoři. Vlevo je na televizní obrazovce vidět záznam difrakční křivky prošlého a difraktovaného svazku (z vlastního archívu poskytl J. Kuběna).

Období 70. let minulého století znamenalo přeorientování celé katedry na výzkum fyzikálních vlastností polovodičů a začala se významně rozvíjet spolupráce s tehdejší Teslou Rožnov. Jednalo se především o studium struktury polovodičů modifikovaných implantací iontů a o studium defektů v monokrystalech. V rtg laboratoři se začaly exponovat první topogramy, které pomocí dvoukrystalového uspořádání pořídil kolem roku 1975 Zdeněk Janáček v rámci diplomové práce, viz obr. 1.

Od roku 1973 se v naší laboratoři nachází Langova komora pro topografii se systémem ABAC (Automatic Bragg Angle Control) firmy Siemens, která se sem dostala v rámci první obchodní dohody po uznání Spolkové republiky Německo Československem. Tato novinka výrazně pomohla při tehdejším výzkumu a byla využívána až do konce tisíciletí. V roce 1975 nastupuje do laboratoře Václav Holý, který zde začíná svou diplomovou práci v oblasti studia rtg difrakce kovů. Těžištěm vědecké práce v této a pozdější době se pak stalo studium koherence dynamické difrakce rtg záření na dokonalých a náhodně porušených krystalech.

V 80. letech 20. století se pokračuje v řešení řady teoretických a experimentálních problémů, jako bylo například studium vzniku kontrastu při zobrazování strukturních defektů v křemíku. K tomu byla používána dvoukrystalová topografie a další difraktometrické metody aplikované především pro stanovení objemové hustoty a jiných parametrů mikrodefektů. Byly používány dvou a trojkrystalové difraktometry vlastní konstrukce. Významným hybatelem a iniciátorem otázek ve výzkumu v té době byl polovodičový průmysl, který vyžadoval řešení problémů souvisejících s výrobou monokrystalů a s technologií výroby integrovaných obvodů, například při vzniku defektů při iontové implantaci. Od roku 1986 se do spolupráce s polovodičovým průmyslem v rámci rtg laboratoře významně zapojil také Zdeněk Bochníček, který se věnuje studiu vysokoteplotní rentgenové difrakci. V polovině 80. let se zásluhou středoškoláků Alana

Kuběny a Pavla Zemčíka pod vedením Josefa Kuběny zprovozuje zřejmě první počítačem řízený dvoukrystalový a trojkrystalový difraktometr se současným digitálním sběrem dat intenzity difraktovaného a prošlého svazku v Československu, viz obr. 2. Osmibitovým počítačem IQ-151 byly řízeny krokové motorčky, kde unikátním systémem výměnných předpružených pák bylo možné dosáhnout přesnosti otáčení krystalu kolem Braggovy polohy s krokem 0,8 úhlové vteřiny.

Po roce 1989 sice došlo k rozpadu tehdejšího československého polovodičového průmyslu napojeného na RVHP, ale na druhé straně otevření hranic umožnilo rozvíjení a navazování nových vědeckých kontaktů. Tyto změny vyvolaly zásadní obrat ve výzkumném zaměření laboratoře. Václav Holý se stal hlavním organizátorem výzkumu a vůdčím duchem rtg laboratoře a díky svým mezinárodním kontaktům se laboratoř začala zabývat převážně strukturou monokrystalických a amorfních multivrstev, studiem drsností rozhraní supermřížek pomocí difúzního rozptylu a obecně došlo k zaměření na tenké vrstvy. To souviselo také s přechodem ke studiu kvantových drátů a teček ke konci tisíciletí, kdy se práce soustřeďuje i na teoretické i experimentální řešení problémů difrakce a reflexe na modulovaných strukturách. Do stávajícího týmu tří pracovníků přichází Petr Mikulík, nejdříve jako pomocná vědecká síla v laboratoři, od roku 1991 jako diplomant s tematikou difrakce na kvaziperiodických supermřížkách a později jako doktorand zabývající se rtg reflektometrií na laterálně strukturovaných multivrstvách, přičemž část svého studia strávil v Grenoblu. Od první poloviny 90. let se objevují vzorky, kdy pro určení jejich struktury již rtg laboratorní zdroje nestačují, a proto začínáme experimentovat i na synchrotronech.

Přelom nového tisíciletí znamenal významnou obnovu experimentálního vybavení v naší laboratoři. Díky mnoha kontaktům a spolupráci v zahraničí vznikla řada kvalitních publikací, které vzápětí přinesly na tu dobu štědré projekty.



Z prostředků grantových agentur bylo možné rozšířit a modernizovat experimentální zařízení, které opět dosáhlo úrovně srovnatelné se světovým měřítkem. To stimulovalo další práci hlavně v oboru studia defektů v polovodičových nanostrukturách, napětí deformačních polí a drsností tenkých vrstev, strukturní stability multivrstev při vysokých teplotách a také studium multivrstev jako rtg zrcadel a jiné rtg optiky pomocí metod ray-tracing. V roce 1997 přichází do laboratoře Mojmir Meduňa, který se zabývá studiem tenkých vrstev a drsností rozhraní v materiálech Si a Ge a pokračuje společně s dalšími doktorandy (Jan Grim a později Jiří Novák, který po ukončení doktorského studia odchází do ESRF) v charakterizaci polovodičových samouspořádaných nanostruktur. V roce 2001 přichází do naší laboratoře také Ondřej Caha, jehož práce se zaměřuje na růst tenkých vrstev a jejich studium pomocí rozptylu rentgenového záření. V době ke konci tisíciletí se také obnovuje spolupráce s polovodičovým průmyslem (firmy transformované z původní Tesly v Rožnově pod Radhoštěm) a v rámci společných projektů se opět podílíme na diagnóze defektů uvnitř křemíku vznikajících výrobními procesy v polovodičové technologii. Tyto problémy jsou studovány pomocí difúzního rozptylu v okolí rtg difrakce při vysokém rozlišení, na nichž se podílel student doktorského studia Pavel Klang.

2. Experimentální vybavení laboratoře

Především od roku 1997 začalo docházet k výrazné modernizaci laboratoře, kdy začaly být postupně nahrazovány zdroje Mikrometa zdroji moderními a docházelo k sestavování nových zařízení s novými optickými elementy. Naše laboratoř byla v té době jediná v republice, kde bylo úspěšně používáno Göbelovo parabolické zrcadlo [5]. V té době jsme také zprovoznili polohově citlivý detektor mBRAUN. Díky podpoře vědecké práce naší laboratoře Grantovou Agenturou ČR a MŠMT došlo během 5 let ke kompletní přestavbě tří rtg aparatur, jejichž základní charakteristika a záměr používání je ve velké míře zachován dodnes. Přesto jsme během posledních 2 let provedli za pomoci financí z Výzkumného záměru a projektů GAČR další výraznou modernizaci všech zařízení.

2.1 Difraktometr s Bartelovým monochromátorem pro měření difúzního rozptylu a deformačních polí v okolí difrakčních bodů na odraz a na průchod

Difraktometr „Bartels“ byl sestaven v roce 2003 původně ze součástí difraktometru využívající starou Mikrometu a goniometr Siemens. Zdroj byl nahrazen novou rentgenkou s ohniskem $8 \times 0,04 \text{ mm}^2$ a vysokonapěťovým (VN) zdrojem Kristaloflex 760 od firmy Bruker a pro zvýšení toku intenzity bylo použito Göbelovo parabolické zrcadlo firmy AXO. Vzhledem k tomu, že aparatura byla primárně sestavena za účelem měření difúzního rozptylu v okolí difrakčních bodů a stanovování deformačních polí defektů uvnitř polovodičových krystalů, pro monochromatizaci byl použit Ge Bartelsův monochromátor v difrakci na rovinách 220 justovatelný pákovým systémem a jako analyzátor byl použit dvoukrystal, rovněž Ge 220, který je odnímatelný z ramene goniometru, viz obr. 3. Od roku 2010 je také možné, po výměně parabolického zrcadla a Ge mono-

chromátorů, provozovat celou aparaturu s molybdenovou rentgenkou, což nám umožňuje měřit napěťová pole defektů v Si deskách tlustých až 3 mm v Laueho difrakci na průchod.

Goniometr byl na zakázku vyroben u firmy Delong Instruments, přičemž v minulém roce k němu byla dodána navíc goniometrická kolébka umožňující motorizovaný náklon vzorku. Pro detekci užíváme dva scintilační detektory Radicon se sadou automaticky nastavitelných absorpčních filtrů. Celá aparatura je řízena softwarem „X-ray goniometr control MAR“, vyvinutým v naší laboratoři Alanem Kuběnou a spouštěným v prostředí Matlab. Tento software umožňuje řízení celého goniometru a sběru intenzit z obou používaných detektorů současně.

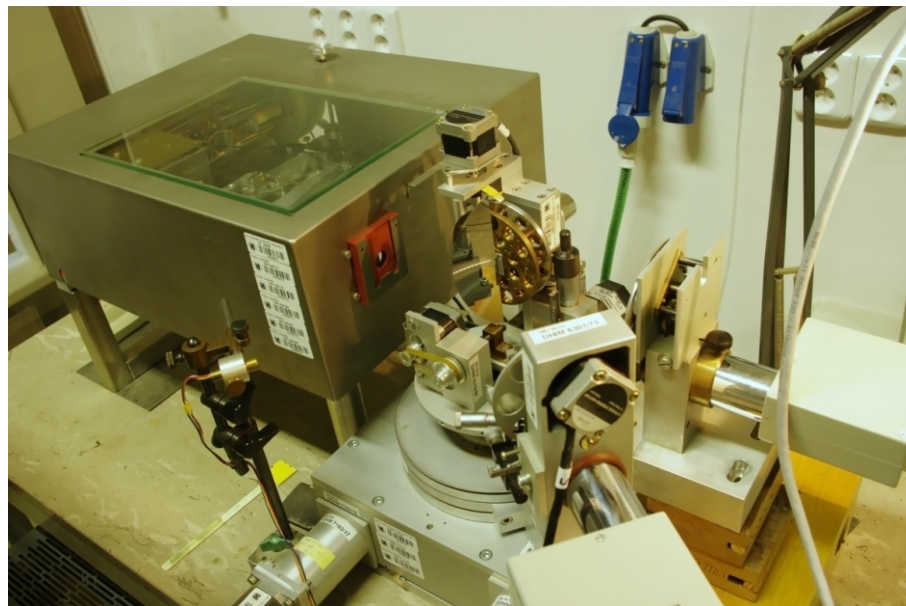
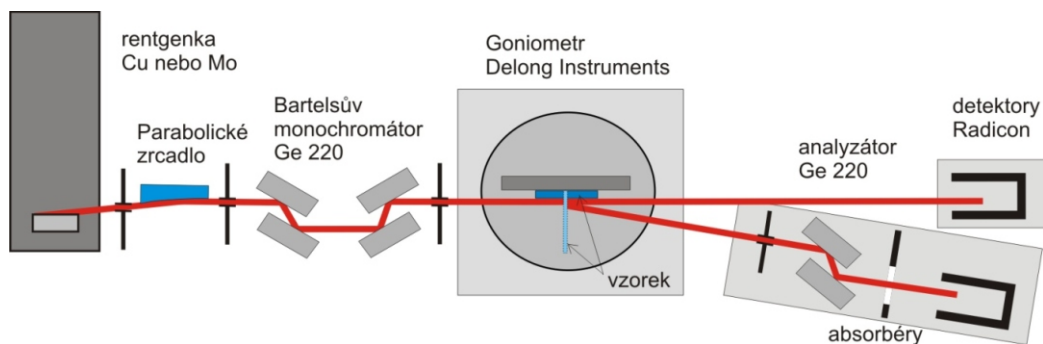
2.2 Reflektometr pro studium reflektivity a difúzního rozptylu na multivrstvách a difraktometr pro měření práškové difrakce s vysokou intenzitou s možností rozšíření o in-situ vysokoteplotní vakuovou komůrku s omezeným úhlovým oborem

Původně reflektometr „Huber“ byla úplně první novodobá rtg aparatura sestavená z nově zakoupených komponent v roce 1997. Měděná rentgenka s ohniskem $8 \times 0,04 \text{ mm}^2$ je napájena z VN zdroje Kristaloflex 760 od firmy Siemens a rtg paprsek je dále kolimován a částečně monochromatizován Göbelovým parabolickým zrcadlem firmy Osmic, viz obr. 4. Pro potřeby rtg reflektometrie a práškové difrakce je monochromatizace na úroveň Cu K_1 a Cu K_2 s divergencí $0,03^\circ$ dostatečná. To nám umožňuje dosáhnout toku intenzity v plném primárním svazku $8 \times 1,3 \text{ mm}^2$ při parametrech zdroje 40 kV a 30 mA až $1,5 \times 10^8$ cps. Za zrcadlem následuje sada 8 absorpčních automatických filtrů a pomalá závěrka pro vypnutí svazku.

Na rameni 2theta goniometru je možné umístit buď Göbelovo parabolické zrcadlo Osmic, pro snížení pozadí a jako úhlově citlivý detektor, nebo Sollerova clona s grafitovým monochromátorem pro difrakci na polykrystalických vrstvách. Pro detekci záření používáme scintilační detektor Radicon.

Tato aparatura obsahuje také komponenty, které umožňují její přestavění pro měření práškové difrakce pod malými úhly v uspořádání GID (Grazing Incidence Diffraction). Toto uspořádání provozoval hlavně v letech 2005–2008 v rámci své disertační práce Jan Krčmář [6].

Samotný theta-2theta goniometr, od firmy Huber, byl v loňském roce rozšířen o goniometrickou kolébku s náklonem vzorku vyrobenou na zakázku u Delong Instruments. Systém upevnění vzorku je vyměnitelný. Na tuto kolébku je možné umístit buď stolek s rotací azimutu vzorku pro měření za pokojových podmínek anebo dvouplášťovou vakuovou vysokoteplotní komoru s kaptónovými okénky a turbomolekulární vývěvou umožňující in-situ měření reflexe a některých difrakčních maxim až do teplot 1000°C při tlacích řádově do 10^{-6} mbar. Systém tří kaptónových okének v libovolně orientovatelném plášti dovoluje měření všech obvyklých difrakcí. Celé zařízení je opět ovládáno softwarem vyvinutým v naší laboratoři Alanem Kuběnou v prostředí Matlab.



Obrázek 3. Difraktometr s Bartelsovým monochromátorem pro měření difúzního rozptylu s vysokým rozlišením.

2.3 Reflektometr s vakuovou píčkou pro měření reflektivity in-situ určený ke studiu tepelné stability multivrstev

Další reflektometr byl zkonstruován kolem roku 2000 opět z původní aparatury, kterou tvořil starý zdroj Mikrometa 2E, systém pákových převodů a teplotní komůrka. V té době byla při přestavbě Mikrometa ještě zachována, ale kompletně byla inovována měřicí část – nový goniometr s optikou a detektorem. Používala se měděná rentgenka s ohniskem $5 \times 0,1 \text{ mm}^2$. Firmou Delong Instruments byl na zakázku vyroben goniometr s horizontální osou, jehož součástí je přímo vakuová komora s Be okénky, kde vzorek je v nulové poloze umístěn téměř vodorovně a rameno s detektorem se zvedá, viz obr. 5. Samotná komora umožňuje in-situ měření pouze u rtg reflexe do teplot $650 \text{ }^\circ\text{C}$ při tlacích řádově do 10^{-6} mbar.

Záření vycházející z rentgenky je kolimováno a monochromatizováno Göbelovým parabolickým zrcadlem a po průchodu 1 m dlouhou vakuovou trubicí dopadá na vzorek. Aparatura byla původně navržena i pro měření reflexe na kapalinách, takže primární svazek je mírně skloněný vůči vodorovné poloze. Na rameni se scintilačním detektorem Radicon je před sadou absorpčních filtrů umístěna sada dvou rovinných rtg zrcadel z multivrstev v sériovém uspořádání, které slouží jako sekundární monochromátor pro odstranění zbývající čáry Cu K α a vytváří tak úhlově citlivý detektor.

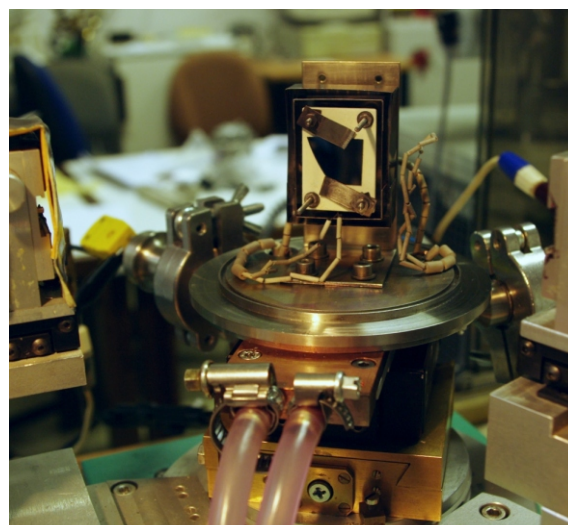
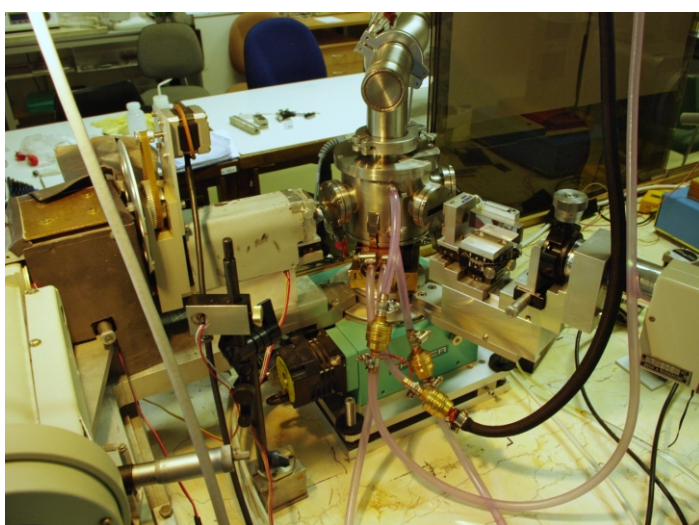
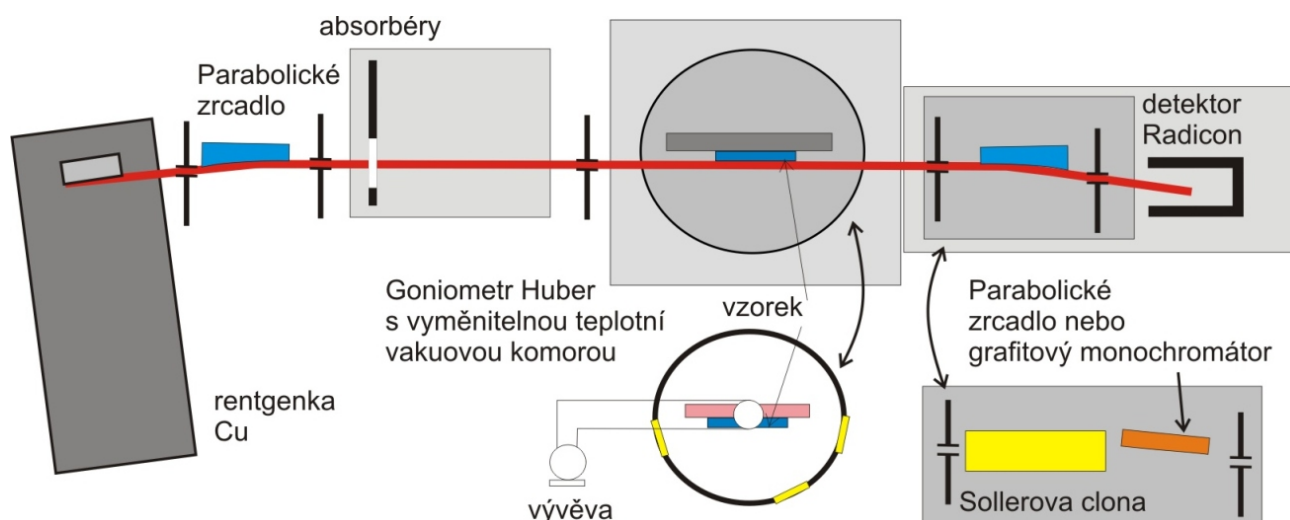
V roce 2008 byl starý VN zdroj Mikrometa nahrazen novým zdrojem vyrobeným na zakázku na Ústavu přístrojové techniky AV ČR (ÚPT) v Brně. Kompletní měření včetně řízení teplotní komory je ovládáno softwarem X2, jehož autorem je Zdeněk Bochníček. Toto zařízení je v současnosti spravováno ve spolupráci s Ústavem fyzikální elektroniky na naší fakultě.

2.4 Mikrofokální zdroj JEOL

Za účelem možnosti pořizování topografických snímků Si desk a zviditelňování defektů po jejich procesním žhání byl na náš ústav v roce 2009 přestěhován původně vyřazený rtg zdroj – mikrofokální jednotka JEOL JMX-8H s minimální velikostí ohniska $10 \text{ }\mu\text{m}$ a volitelnými materiály antikatody. K němu přísluší goniometr pro Langovu difrakční topografii a scintilační detektor.

2.5 Školní rentgenová aparatura PHYWE

V roce 2004 byl do praktika z pevných látek, vyučovaném ve 3. ročníku bakalářského studia, pořízen malý stolní školní rentgen se vzduchem chlazenou rentgenkou o maximálním výkonu zdroje 35 kV a 1 mA. Toto zařízení obsahuje sestavu s goniometrem pro školní demonstrace měření rtg spekter, práškové difrakce, snímání Lauegramů a zobrazování radiografických snímků na velkém fluorescenčním stínítku. Experimenty je možné provádět



Obrázek 4. Reflektometr a difraktometr s nízkým rozlišením a vakuovou komorou do teplot 1000 °C. Vlevo je pohled na goniometr s komorou a vpravo pohled do vnitřku komory s topným tělesem.

s měděnou nebo molybdenovou rentgenkou. Později byla sada úloh na tomto přístroji rozšířena o měření rtg emisních spekter a detekce různých prvků za použití polovodičového spektrálně citlivého PIN detektoru.

3. Další výzkumné aktivity

Od roku 2004, po částečném odchodu Václava Holého do Prahy, naše laboratoř spolupracuje významně s Katedrou fyziky kondenzovaných látek na Matematicko-fyzikální fakultě Karlovy univerzity v Praze. Témata spolupráce spočívají především v oblasti studia deformačních polí od defektů v polovodičích, v nanostrukturách a magnetických vrstvách. Kromě řady společných publikací jsou výsledkem této spolupráce také návštěvy našich studentů na spolupracujícím pracovišti.

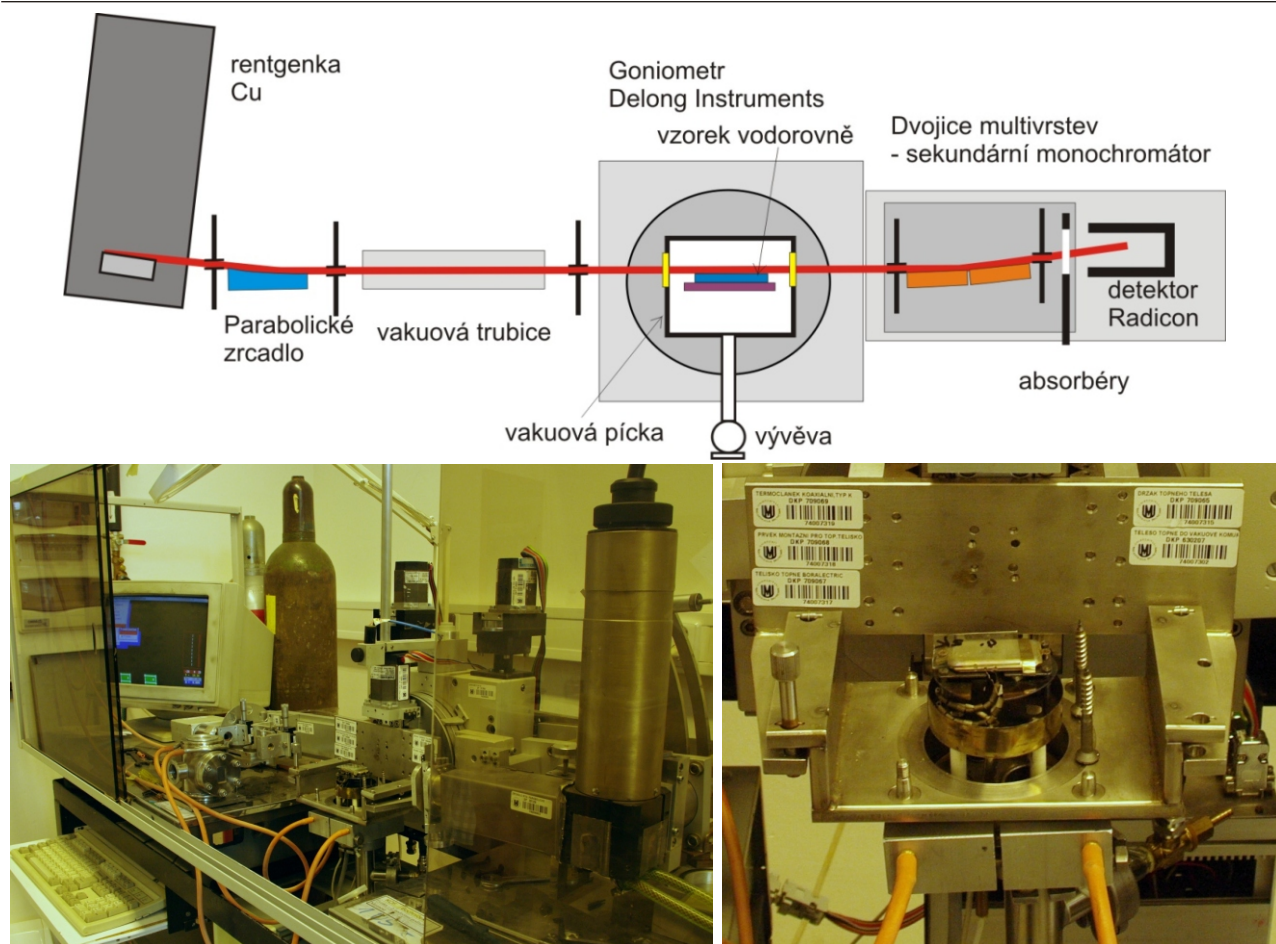
Naše rtg laboratoř spolupracuje také dlouhá léta s Ústavem fyziky polovodičů Univerzity J. Keplera v Linzi (Rakousko) a výsledkem této spolupráce je velká řada společných publikací, zejména s G. Bauerem a J. Stanglem. Navíc řada dřívějších a současných zaměstnanců naší laboratoře strávila v Linzi mnohaměsíční stáže. Výsledky těchto prací byly hlavně v oblasti rtg difúzního rozptylu na polovodičových nanostrukturách, heterostrukturách,

studium jejich tepelné stability a difúze studované pomocí rtg rozptylu.

V oblasti simulací růstu epitaxních vrstev a výpočtů napětí v tenkých vrstvách spolupracujeme s oddělením fyziky Univerzity v Houstonu, USA (S.C. Moss, K.E. Bassler). Tyto výpočty používáme pro srovnání s reálnou strukturou polovodičových multivrstev zjištěnou rtg metodami. V této oblasti spolupracujeme rovněž s Ústavem tažení krystalů v Berlíně (M. Schmidbauer).

Pracovníci naší laboratoře se účastní a podnikají řady experimentů na synchrotronech, to na ESRF v Grenoblu, na DESY v Hamburku či na synchrotronu ANKA v Karlsruhe. Díky užší spolupráci s experty z experimentálních linií v ESRF (BM20, ID01, ID19, BM5) vznikly některé práce z oblasti difúze v SiGe a polovodičových meso a nanostruktur, rtg zobrazovacích metod a rtg optiky.

Během posledních 5 let jsme se také podíleli na projektu standardizace metody rtg reflektometrie pod záštitou projektů VAMAS. Společně s kolegy na univerzitě v Brescii (Itálie), kteří jsou koordinátory projektu, a dalšími asi 20 laboratořemi z celého světa, jsme provedli měření reprodukovatelnosti metody rtg reflexe a v současnosti vzniká standard ISO pro tuto techniku.



Obrázek 5. Vertikální reflektometr s vysokoteplotní vakuovou komorou do 650 °C.

Naše laboratoř udržuje také spolupráci s Fyzikálním ústavem v Praze (J. Hrdý), Elektrotechnickým ústavem Slovenské akademie věd v Piešťanech a Bratislavě (D. Korytár, M. Jergel), s Ústavem pro Nano a Biosystémy ve Výzkumném centru Jülich (G. Mussler, D. Grützmacher), Ústavem pro synchrotronové záření v Karlsruhe (T. Baumbach, M. Riotte) a další.

Velmi významnou kapitolu vědecké činnosti naší rtg laboratoře zahrnuje výzkum defektů v krystalickém křemíku, studium vlivu teplotních procesů na precipitaci kyslíku a tvorby dalších defektů. V tomto směru již po mnoho desetiletí udržuje náš ústav spolupráci s polovodičovými firmami v Rožnově pod Radhoštěm (dříve Tesla Sezam a Terosil, dnes ON Semiconductor Czech Republic).

4. Závěr

V nejbližších letech plánujeme zachovat současné odborné zaměření rtg laboratoře. Studium tenkovrstevnatých struktur a nanostruktur je velmi perspektivní pro své elektronické, optoelektronické a magnetické aplikace. Těžištěm výzkumu v laboratoři bude nadále studium deformačních polí defektů v krystalickém křemíku a dalších polovodičích, studium tepelné stability materiálů. Výhodou používaných experimentálních zařízení bude i nadále jejich modularita, možnost přestavby a tudíž znalost možných technických problémů při provozu, na druhé straně tytéž výhody přinášejí i nevýhody, kdy čas na výzkum je potřeba věnovat konstrukci, ladění a technic-

kým problémům aparatury. Z toho důvodu plánujeme v naší laboratoři také nákup kompletního komerčního difraktometru, od kterého si slibujeme ušetřený čas při měření. Naše laboratoř se bude také nadále podílet na výuce studentů a výchově nových odborníků v rentgenové strukturní analýze.

References

1. Webová stránka ÚFKL: www.physics.muni.cz/ufkl.
2. J. Kuběna, V. Holý, *Materials Structure* **8**, (2001), 106.
3. V. Holý, *Čs. čas. fyz.* **58**, (2008), 76; M. Černohorský, *Acta Cryst* **13**, 823 (1960).
4. M. Černohorský, *Nomogramy pro Kubické mřížky; Grafické řešení Braggovy rovnice*, *Acta Academiae Scientiarum Českoslovenicae Basis Brunensis* Vol. XXX no 4, 1958 str. 131–159.
5. J. Kuběna, V. Holý, *Materials Structure* **4**, (1997), 91.
6. J. Krčmář, V. Holý, I. Vávra, *Materials Structure* **16**, (2009), k63.

Poděkování

Rozvoj laboratoře na Ústavu fyziky kondenzovaných látek PŘF MU by nebyl možný bez významné podpory MŠMT, Grantové Agentury ČR a Grantové Agentury AV a to projektů financovaných jak z výzkumných záměrů tak různých výzkumných projektů.