

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Vladimír Matolín

Heteroepitaxní vrstvy — modelové studie ve fyzice tenkých vrstev

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 43 (1998), No. 3, 204--217

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137584>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1998

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

## L i t e r a t u r a

- [1] MICHÈLE COUCHAN: *Nicolas Bourbaki, Faits et légendes*. Éditions du Choix, Argenteuil, 1995.
- [2] DENIS GUEDJ: *Nicolas Bourbaki, Collective Mathematician: an interview with Claude Chevalley*. Translated by Jeremy Gray. *The Mathematical Intelligencer*, vol. 7, no. 2, 18–22, 1985.
- [3] PIERRE CARTIER: *Les Mathématiques et l'Art*. Institut des Hautes Études Scientifiques, preprint, IHES/M/93/33.
- [4] A. B. YEHOSHUA: *The continuing Silence of a Poet*. In *The Continuing Silence of a Poet: collected stories*, Penguin Books, 1991.

# Heteroepitaxní vrstvy — modelové studie ve fyzice tenkých vrstev

Vladimír Matolín, Praha

## 1. Rozhraní, povrchy a tenké vrstvy

Tenké vrstvy hrají velmi významnou roli v mnoha současných technologiích. Tenkovrstvové systémy jsou základem mikroelektronických součástek, uplatňují se v optice, optoelektronice, ochraně povrchů proti vnějším vlivům, úpravě povrchových mechanických vlastností, v katalýze a pod. Tenkou vrstvu lze definovat jako útvar, jehož jeden rozměr (tloušťka) je zanedbatelný vůči zbylým dvěma rozměrům. Za tenké vrstvy můžeme považovat vrstvy o tloušťkách v rozsahu od nuly do několika  $\mu\text{m}$ . Vrstva připravená na povrchu nějakého substrátu je omezena dvěma rozhraními, přičemž rozhraní s vnějším prostředím můžeme nazývat povrchem.

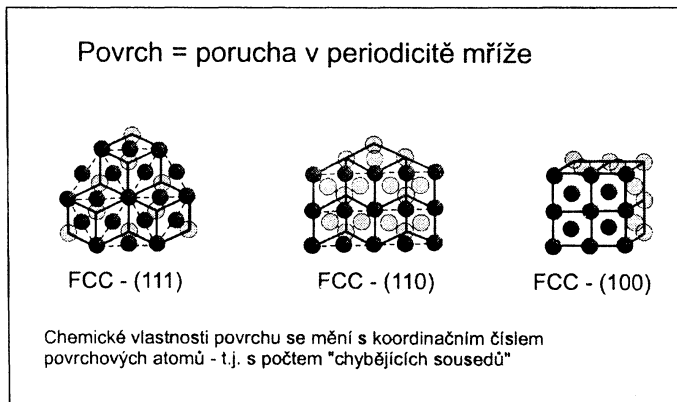
Povrchy a rozhraní mají obecně jiné fyzikální vlastnosti než objemové materiály. Je to dáno jiným okolím povrchových atomů, které mají menší počet nejbližších sousedních atomů (tzv. koordinační číslo) vzhledem k přerušení atomárních vazeb při vytváření povrchu nebo prostě jiné sousedy v případě rozhraní. Povrch můžeme

---

Prof. RNDr. VLADIMÍR MATOLÍN, DrSc. (1951), pracuje na katedře elektroniky a vakuové fyziky MFF UK, V Holešovičkách 2, Praha 8, e-mail: matolin@mbx.troja.mff.cuni.cz

Článek vznikl z obsahu „Strouhalovské přednášky z fyziky“, kterou prof. Matolín proslavil dne 14. 1. 1998 na veřejném zasedání vědecké rady MFF UK (viz zprávu v *PMFA 43* (1998), 170–171).

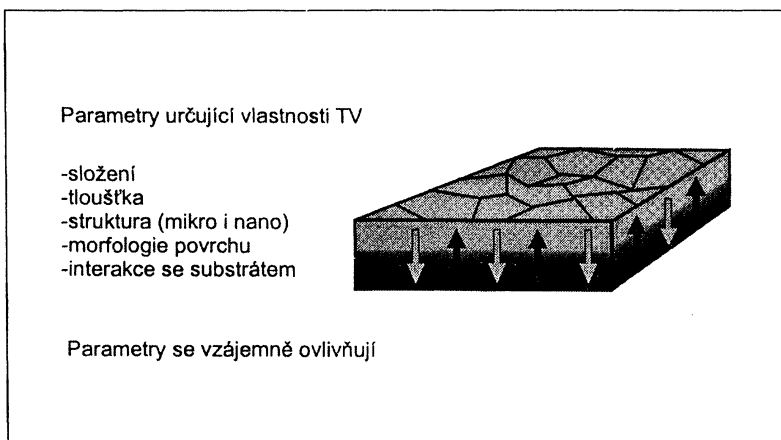
obecně chápat jako poruchu v periodicitě krystalové mříže. Povrchové vlastnosti jsou citlivé na mnoho parametrů. Jedním z nejvýznamnějších je uspořádání povrchových atomů, které závisí především na orientaci povrchové roviny vzhledem ke krystalové mříži materiálu. Vliv volby povrchové roviny na povrchovou strukturu je znázorněn na příkladu kubické plošně centrované mříže (FCC = face centered cubic je nejčastější krystalografickou strukturou kovů) na obr. 1. Orientace rovin vzhledem ke krystalové mříži je popsána tzv. Millerovými indexy. Na obrázku je vidět, že rovina (111) má kompaktní, hexagonální uspořádání atomů s koordinačním číslem 9. Naopak nejméně kompaktní rovinou je rovina (110). Z tohoto důvodu se často povrchové vlastnosti povrchů (111) a (110) velmi liší.



Obr. 1. Základní typy povrchových struktur kubického plošně centrovaného krystalu.

Jak již bylo řečeno, tenká vrstva (TV) je ohraničena dvěma, co do vzdálenosti velmi blízkými rozhraními, což vysvětluje často specifické a od objemových vlastností odlišné vlastnosti tenkých vrstev. Vlastnosti TV závisí na mnoha parametrech, z nichž vedle čistě strukturních parametrů je nutno zmínit i interakci se substrátem a okolním prostředím (např. kontaminace nebo adsorpce plynů na povrchu může hrát významnou roli). Interakce se substrátem je zprostředkována vytvářením vazeb a přenosem náboje tak, jak je znázorněno šipkami na modelu na obr. 2.

Studium vlivu struktury vrstev a morfologie povrchu na jejich vlastnosti je často velmi složitým problémem především vzhledem ke značnému počtu parametrů, které se uplatňují současně a navzájem se ovlivňují. Jednou z cest řešení tohoto problému v moderní fyzice tenkých vrstev je vytváření *modelových systémů*. Dnes je již běžné počítačové modelování, jehož možnosti popsat reálný systém jsou ale v mnoha případech značně omezeny. Druhou možností je příprava skutečných, tenkovrstvových modelových systémů — dobře definovaných co do složení a struktury. Těmi mohou být např. monokrystalické vrstvy. Při dobře zvládnuté přípravě a diagnostice lze cíleně měnit jednotlivé parametry a určovat jejich vliv na vlastnosti systému substrát–vrstva.



Obr. 2. Schéma tenké vrstvy ohraničené povrchem a rozhráním.

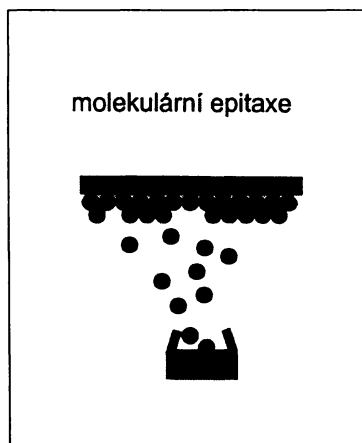
## 2. Růst tenkých vrstev — heteroepitaxe

Jednou z nejběžnějších metod přípravy tenkých vrstev je depozice vakuovým vypařováním. Ve vakuové komoře se deponovaný materiál zahřeje tak, že se jeho atomy nebo molekuly začnou vypařovat, případně sublimovat, a kondenzují na substrátu umístěném v proudu par. Výsledné vlastnosti vrstvy jsou ovlivněny mnoha fyzikálními mechanismy. V počáteční fázi růstu se vytvářejí nukleační centra, která „získávají“ další atomy jak přímým dopadem, tak difúzí po podložce [1]. Struktura vzniklých útvarů je silně ovlivněna „snahou“ o minimalizaci volné energie systému, což vede k vytvoření rovnovážných forem krystalů [2-5], které vytvářejí vrstvu.

Charakter vznikající vrstvy je ovlivněn velmi podstatně interakcí se substrátem. Pokud při depozici vznikají třídimenzionální, izolované ostrůvky, mluvíme o růstu *Volmerova-Weberova* typu. Opakem je růst typu *Frank-Van der Merwe*, kdy vznikají postupně monoatomární vrstvy deponovaného materiálu. Často je pozorován kompromisní mechanismus nazývaný *Stranski-Krastanov*, kdy po vytvoření jedné nebo několika spojitých monovrstev následuje růst podle Volmerova-Weberova mechanismu.

Pokud deponujeme vrstvu na monokrystalickém substrátu, může při splnění určitých podmínek (především při pomalé rychlosti růstu, kdy páry mají podobu molekulárního svazku, a při dostatečné povrchové mobilitě deponovaných částic) nastat jev tzv. molekulární epitaxe, kdy pravidelné geometrické uspořádání atomů substrátu vede k pravidelnému uspořádání atomů nebo molekul depozitu a dochází k růstu monokrystalických vrstev. Schematicky je proces znázorněn na obr. 3.

Dostatečné mobility se dosahuje ohřevem substrátu, molekulární svazek se vytváří nejčastěji vypařováním z kelímků s malým otvorem (*Knudsenových cel*). Relativně je snadné dosáhnout epitaxe při stejném materiálu substrátu  $S$  a depozitu  $D$  (*homoepitaxe*). V případě rozdílných materiálů, tj. při heterogenním růstu, je proces epitaxe (*heteroepitaxe*) obtížněji realizovatelný vzhledem ke vzájemné rozdílnosti velikostí



Obr. 3. Proces molekulární epitaxe — páry deponovaného materiálu kondenzují na povrchu substrátu.

mřížových parametrů depositu a substrátu. Vrstva deponovaná na monokrystalickém substrátu je pod vlivem dvou protichůdných jevů. Interakce mezi atomy vrstvy vede k ustanovení rovnovážné meziatomové vzdálenosti  $d$ , interakce  $D-S$  naopak k ustanovení meziatomové vzdálenosti substrátu  $s$ . Je zřejmé, že při slabé interakci  $D-S$  vzniká stabilní rozhraní, kde  $d \neq s$ . Parametrický nesoulad je vyjádřen poměrem  $(d - s)/s$ . Při silné interakci je  $d = s$ , vrstva tzv. *akomoduje*. K epitaxnímu růstu dojde ovšem i v případě slabé interakce, kdy hodnoty  $d$  a  $s$  jsou si blízké. Obecně lze říci, že o epitaxním růstu rozhoduje energetická bilance, kdy energie, kterou je zapotřebí dodat pro změnu meziatomových vzdáleností, je kompenzována energií získanou vytvořením rozhraní  $D-S$  [4].

### 3. Experimentální uspořádání

Jak již bylo řečeno, zařízení pro heteroepitaxní růst tenkých vrstev metodou depozice molekulárním svazkem musí umožňovat přípravu vrstev při kontrolované rychlosti růstu, která často musí být velmi nízká. Z toho přímo vyplývá i požadavek na vysokou čistotu, tj. nutnost pracovat v podmínkách ultravysokého vakua. Dále je nezbytné mít možnost kontrolovat strukturu vrstev, případně i jejich složení během depozice. Kvalita vypařovacích zdrojů a diagnostických metod jsou tedy hlavními předpoklady úspěchu.

#### 3.1. Vypařovací zdroje

Pro molekulární epitaxi materiálů s nízkými vypařovacími teplotami, přibližně do 2000 K, se používají cely Knudsenova typu, kelímky s malým otvorem, ze kterého se šíří molekulární svazek vypařovaného materiálu.

Na našem pracovišti se věnujeme proto vývoji vypařovacích elementů, které jsou vhodné pro depozici epitaxních vrstev kovů, včetně kovů s vysokou vypařovací tep-

lotou. Tyto zdroje, označované MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source), pracují na principu elektronového bombardu. Vypařovaný materiál ve formě drátu o průměru 0,5–2 mm je umístěn na lineárním posuvu umožňujícím jeho posun, který kompenzuje spotřebu danou vypařováním. Konec drátu je ohříván elektrony urychlenými na energii 1–3 keV, čímž vzniká kapka tekutého materiálu udržovaná na hrotu povrchovým napětím. Výhodou je vysoká čistota vypařovaného materiálu, nízké tepelné zatížení aparatury a možnost vypařovat v libovolném směru, i vodorovně [6].

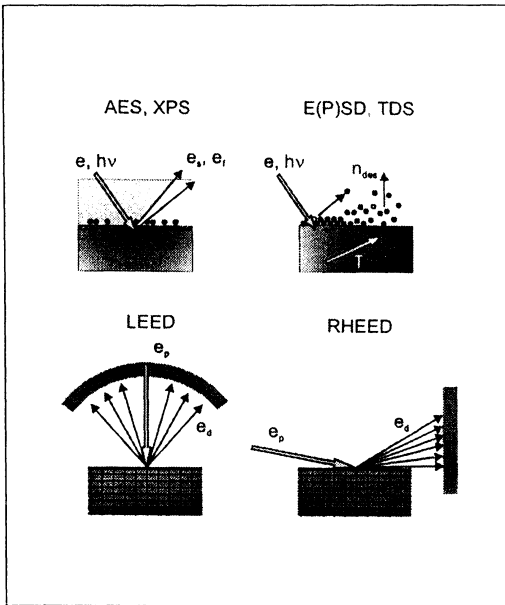
### 3.2. Kontrola struktury a složení vrstev

Moderní zařízení pro přípravu vrstev molekulární epitaxí jsou vybavena diagnostickými metodami umožňujícími kontrolu krystalografické struktury a chemického složení vrstev buď přímo v procesu jejich přípravy, nebo v analyzační komoře, do které lze vzorky přesouvat bez přerušování vakua.

Ke kontrole chemického složení lze použít elektronovou spektroskopii, především Augerovu elektronovou spektroskopii (AES — Auger electron spectroscopy), a rentgenovskou fotoelektronovou spektroskopii (XPS — x-ray photoelectron spectroscopy). Obě metody jsou založeny na analýze energetického rozdělení sekundárních elektronů  $e_s$  a fotoelektronů  $e_f$  energetickým elektronovým analyzátozem [7]. V energiích elektronů excitovaných tzv. Augerovým přechodem nebo absorpcí fotonu je skryta informace o tom, ze které hladiny kterého prvku elektron pochází. Augerův proces, nazvaný podle francouzského fyzika Pierra Augera, je procesem emise sekundárních elektronů, při kterém nejdříve primární elektron excituje elektron na některé z vnitřních atomárních hladin, kde se vytvoří „díra“. Ta se potom může zaplnit při deexcitačním procesu elektronem z některé z vyšších hladin a získaná energie může být předána třetímu elektronu, a je-li dostatečná, tj. vyšší než energie vazební, elektron může být emitován vně vzorku. Energie takto vzniklého Augerova elektronu je dána „energetickou vzdáleností“ zúčastněných hladin a vazebnou energií emitovaného elektronu a závisí proto na druhu atomu a ne na energii primární. V případě fotoelektronové spektroskopie je emitován elektron přímou absorpcí kvanta  $h\nu$  a jeho energie proto závisí na primární energii a vazebné energii, která je opět (pro určitou elektronovou hladinu) funkcí atomového čísla. Vzhledem k malé výstupní hloubce elektronů (několik málo atomových vrstev) podávají získané informace obraz o složení povrchové vrstvy, případně o adsorpci na povrchu nebo jeho kontaminaci. Schematicky je princip metod znázorněn na obr. 4.

Další metody jsou založeny na hmotnostní analýze částic desorbujících z povrchu v důsledku přerušování adsorpčních vazeb vlivem elektronové nebo fotonové excitace anebo ohřevu povrchu. V prvním případě jde o elektronově (fotonově) stimulovanou desorpci (ES(P)D — electron (photon) stimulated desorption), ve druhém metodu nazýváme termodesorpční spektroskopii (TDS — thermo-desorption spectroscopy). K hmotnostní analýze se používají hmotnostní spektrometry.

Nejběžnějšími metodami studia povrchové struktury jsou metody založené na difrakci elektronů na krystalové mříži. V případě dopadu primárního svazku nízko-



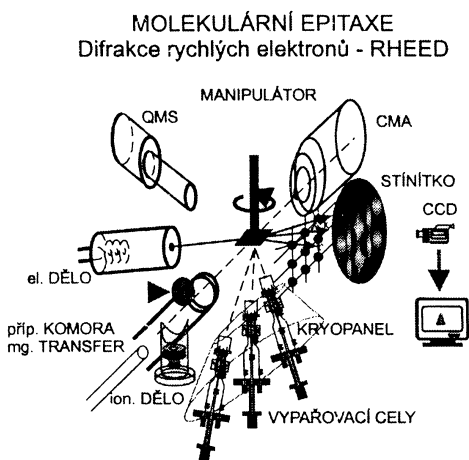
Obr. 4. Schematické znázornění principu metod povrchové analýzy: elektronové a desorpční spektroskopie, difrakce pomalých a rychlých elektronů.

energetických elektronů kolmo k povrchu jde o metodu LEED (low energy electron diffraction). Druhou metodou, zvláště vhodnou právě pro studium epitaxního růstu vrstev, je metoda RHEED (reflection high energy electron diffraction), kde svazek elektronů o energiích desítek keV dopadá na povrch v téměř tečném směru. Směry šíření difraktovaných svazků jsou schematicky znázorněny na obr. 4. Difrakční obrazce jsou pozorovány na fluorescenčním stínítku. Vhodnost metody RHEED spočívá právě v jejím geometrickém uspořádání, protože umístění elektronového děla a stínítka mimo osu vzorku umožňuje pozorovat vývoj struktury přímo během růstu vrstvy [8].

Difrakční obrazec z atomárně rovných povrchů se skládá z čar nebo bodů protažených ve směru kolmém k povrchu. Jestliže se na povrchu vyskytují třídímní útvary natolik velké (např. ostrůvky nějaké vrstvy), že primární elektrony procházejí skrze ně, odpovídá výsledný obrazec objemové difrakci, pro kterou je charakteristický bodový difraktogram.

Výzkum počátečních fází růstu vrstev vyžaduje velmi přesná měření profilů a intenzit difrakčních stop a vzdáleností mezi nimi. Zvýšení přesnosti těchto měření umožňuje číslkové zpracování obrazu s využitím matematických aproximačních metod. Systém pro snímání a digitalizaci difrakčních obrazců se skládá z počítačového systému a CCD kamery. Jeho přesnost je omezena prostorovým zkreslením kamery, vysokým poměrem signálu k šumu a rozšířením difrakčních stop, které komplikuje určení středu stopy a následně i mřížového parametru. K řešení těchto problémů využíváme metodu virtuální kamery a subpixelového detektoru [9].

Schéma aparatury používané na našem pracovišti pro přípravu epitaxních vrstev s kontrolou jejich struktury metodou RHEED je znázorněno na obr. 5. Vzorek je umístěn na manipulátoru umožňujícím jeho rotaci, složení zbytkové atmosféry v aparatuře je kontrolováno hmotnostním spektrometrem QMS (quadrupole mass spectrometer),



Obr. 5. Schéma aparatury pro přípravu epitaxních vrstev vybavené metodou reflexní difrakce rychlých elektronů.

složení povrchu Augerovým elektronovým spektrometrem s energetickým analyzáto-rem typu CMA (cylindrical mirror analyzer). Substráty jsou do aparatury vkládány prostřednictvím přípravné komory a magnetického transferu, což výrazně zkracuje dobu měřicích cyklů, protože není nutné zavzdušňovat hlavní komoru. V přípravné komoře je možné čistit povrch substrátů bombardem ionty argonu z tzv. iontového děla. Na obrázku je rovněž znázorněn princip interpretace difraktogramů (příklad difraktogramu je uveden v pravém horním rohu) založený na skutečnosti, že obrazec pozorovaný na stínítku lze považovat za projekci roviny reciproké mřížky, příslušející zkoumanému povrchu a kolmé ke směru dopadajícího svazku, na stínítku. Otáčením vzorku lze „zkonstruovat“ reciprokou mříž a následně určit reálnou mříž jí příslušející.

## 4. Modelové studie

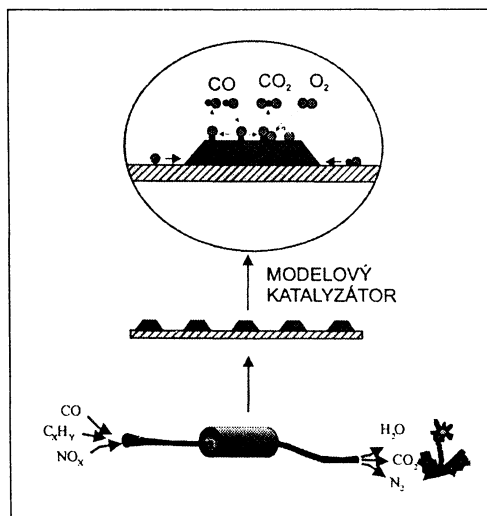
### 4.1. Modelové katalyzátory (Pd, Rh)

Studium interakce molekul s povrchy přechodových kovů, např. Pt, Pd, Ni, Rh, Ru, ... je velmi důležité z hlediska pochopení procesů probíhajících na povrchu aktivních složek katalyzátorů pro heterogenní katalýzu. Aktivní fáze je tvořena zpravidla malými nesenými ostrůvky, čímž se získá velký povrch při malém množství použitého kovu.

Morfologie povrchu, tj. existence atomárních hran, stupňů, defektů a vakancí (souhrnně adsorpčních míst s nízkým koordinačním číslem), může v případě reakcí „citlivých na strukturu“ významnou měrou ovlivnit mechanismus povrchových procesů.



V případě malých částic jejich tvar a tím i morfologie povrchu závisí na jejich velikosti, interakci s povrchem substrátu a na interakci s adsorbátem. Zdá se zřejmé, že právě u reálných katalyzátorů, tj. u malých, nanometrových klastrů tvořených desítkami až stovkami atomů lze očekávat drastické změny morfologie, způsobené rekonstrukcí vlivem adsorpce. Změny morfologie s sebou přinášejí, zvláště u reakcí „citlivých na strukturu“, změny reaktivity. Důsledkem jsou jevy, které lze souhrnně nazvat rozměrovými jevy v katalýze.

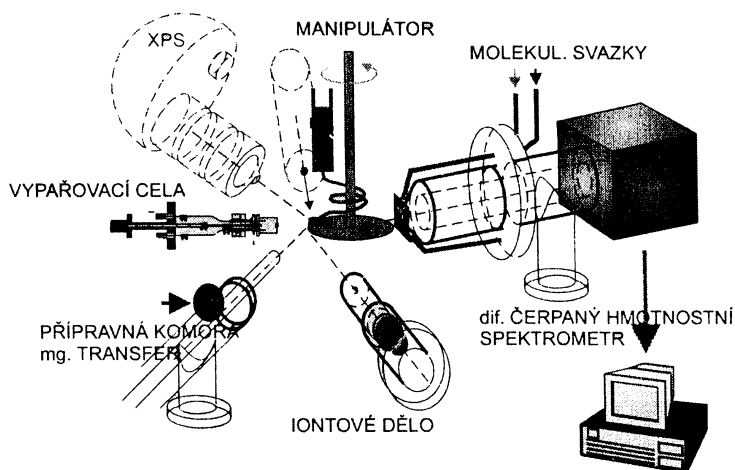


Obr. 6. Modelové studie v heterogenní katalýze.

Jako příklad modelových studií lze uvést studium oxidace CO na částicích Pd, Rh a Pt. Tyto studie mají význam pro vývoj účinných katalyzátorů pro detoxikaci výfukových plynů spalovacích motorů. Oxidace CO je jednou ze základních reakcí, probíhající zároveň s redukcí oxidů dusíku a oxidací uhlovodíků. Katalyzátor umístěný ve výfukovém potrubí převádí škodlivé plyny na nezávadné produkty tak, jak je znázorněno na obr. 6. Jako modelový systém lze použít nanokrystaly připravené molekulárně epitaxní depozicí na monokrystalické podložce [10, 11]. Mechanismus reakce a aktivita katalyzátoru závisí na elementárních procesech, které je možno studovat s využitím povrchově citlivých metod, např. TDS. V případě oxidace CO jsou to disociativní adsorpce kyslíku, molekulární adsorpce CO, migrace CO po povrchu, povrchová reakce mezi adsorbáty a desorpce výsledného produktu — molekuly CO<sub>2</sub>. Na obr. 7 je uvedeno schéma aparatury, kterou k těmto studiím používáme v naší laboratoři.

Substrát je umístěn na manipulátoru, kterým jej lze nastavit proti vypařovací cele pro depozici nespojitě epitaxní vrstvy, tj. vrstvy tvořené epitaxními částicemi. Povrchové složení lze sledovat pomocí elektronové a fotoelektronové spektroskopie, substráty lze čistit iontovým bombardem. Expozice povrchu se provádí prostřednictvím dopadu molekulárních svazků molekul CO a O<sub>2</sub>, teplotně závislá desorpce molekul je sledována hmotnostním spektrometrem, který pro větší rozlišení má vlastní, tzv. diferenciální čerpání [12].

## Termodesorpční spektrometrie molekulární svazky



Obr. 7. Schéma aparatury pro studium adsorpčních a reakčních procesů na površích.

Výsledky dosavadních prací jasně ukazují na odlišné vlastnosti povrchů objemových monokrystalů a nesených klastřů. Např. adsorpce CO na 2 nm klastrech Pd deponovaných na slídě a alumině je částečně disociativní [12–14], což není pozorováno na velkých částicích a spojitých površích. Aktivační energie desorpce (energie nutná k přerušení vazby) CO na Pd na alumině klesá s klesající velikostí klastřů [12], zatímco na Pd/MgO [15] je tomu naopak. Důvodem tohoto rozporu je zřejmě rozdílná morfologie částic.

### 4.2. Modelové supravodivé vrstvy (Nb)

Supravodivé vlastnosti tenkých vrstev a elektrické vlastnosti obecně závisí do značné míry na krystalografické struktuře. Jako příklad lze uvést vrstvy niobu, které se používají např. k přípravě supravodivých povrchů urychlovacích rezonátorů urychlovačů částic.

Supravodivostní kavity urychlovače LEP2 v Evropském středisku jaderného výzkumu (CERN) v Ženevě pracují při 352 MHz a slouží ke kompenzaci ztrát energie urychlených částic daných synchrotronním zářením. 250 kavit o průměru zhruba 1 m a délce 2,5 m je vyrobeno z mědi, pokryto zevnitř tenkou vrstvou Nb o tloušťce přibližně  $1 \mu\text{m}$  a chlazené na teplotu kapalného helia v heliových kryostatech. Tím je dosaženo supravodivého stavu vnitřního povrchu a vysokého součinitele jakosti rezonátorů. Současná technologie výroby rezonátorů je založena na depozici Nb vrstev magnetronovým naprašováním. Takto připravené vrstvy vykazují mnoho strukturních

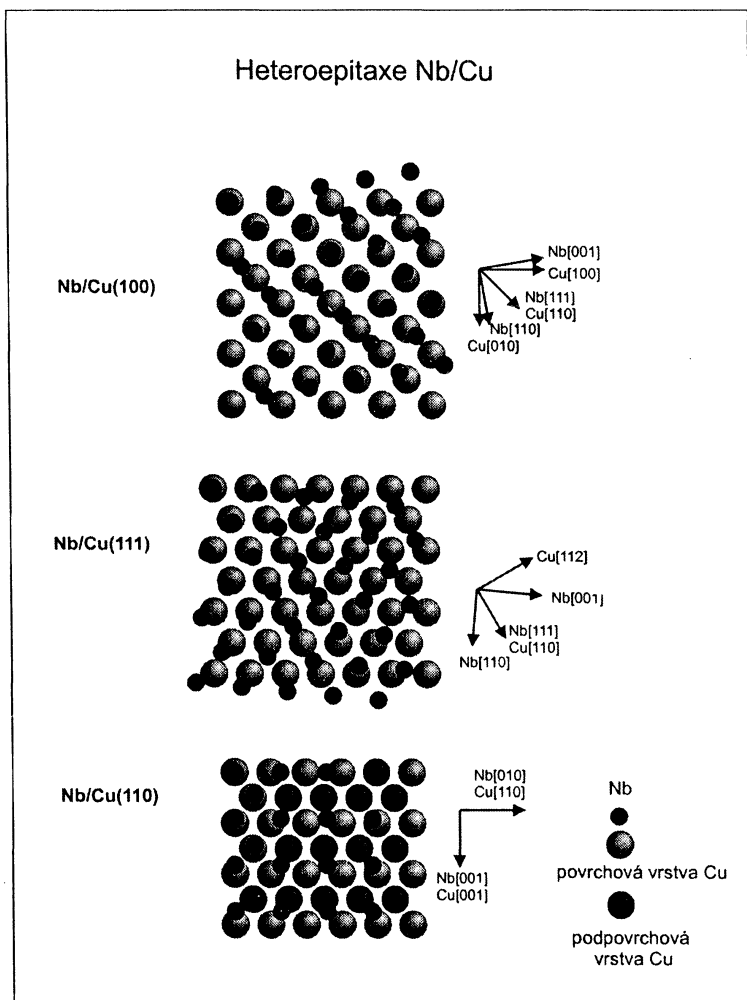
defektů, nehomogenitu krystalových zrn a obsahují i relativně velké množství rozpuštěných plynů. Všechny tyto odchylky od ideální struktury omezují do určité míry součinitel jakosti, což se projevuje energetickými ztrátami, k jejichž kompenzaci je nutná elektrická energie za 4 miliony francouzských franků za rok.

Ve spolupráci s CERN jsme začali pracovat na studii, jejímž cílem bylo připravit definované kvalitní vrstvy Nb bez defektů metodou molekulární epitaxe o různé orientaci a na těchto modelových systémech zjistit, jak který parametr a typ defektů ovlivňuje nízkoteplotní vysokofrekvenční parametry tenkých vrstev. Vrstvy byly připravovány heteroepitaxním růstem na monokrystalech mědi s různou orientací. Výsledkem je jedinečná studie heteroepitaxního růstu Nb/Cu, jejíž výsledky jsou stručně shrnuty na obr. 8. Praktický význam výsledků studie spočívá mimo jiné v tom, že se ukazuje, že jednou z cest vedoucích ke zvýšení účinnosti urychlovacích kavit je rekrystalizace měděných stěn, které jsou zároveň substrátem, tak, aby jejich povrch byl tvořen relativně velkými zrny Cu s povrchy o orientaci (111) a (100). K rekrystalizaci je možno využít např. laserový ohřev. Po depozici vrstvy Nb lze stejnou metodu použít i k rekrystalizaci vrstvy, která má tendenci „přizpůsobit se“ substrátu dosažením termodynamické rovnováhy systému, tj. minimalizací volné energie rozhraní Cu/Nb a své vnitřní energie.

Jedním z nejkoumanějších rozhraní kov-oxid je niob- $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzhledem k jeho vynikající teplotní stabilitě, přibližně stejnému koeficientu teplotní dilatace obou složek a jeho využití v různých supravodivých systémech. Jako příklad lze uvést tzv. josephsonovské přechody — struktury využívající tunelového jevu v supravodičích, které jsou tvořeny dvěma supravodiči oddělenými tenkou izolační vrstvou tloušťky několik nm. Při dosažení určitého napětí na supravodivých elektrodách začne izolační bariérou protékat elektrický proud, přičemž přechod do takového stavu může být velice rychlý. Podrobnější vysvětlení mechanismu procesu najde čtenář v každé obsáhlejší učebnici fyziky pevných látek. Josephsonovské struktury mohou tedy být využity jako superrychlé spínací obvody, které v rychlosti mnohonásobně převyšují klasické polovodičové systémy. Ve speciálních aplikacích výhoda vysoké rychlosti proto převyšuje nad zjevnou nevýhodou — nutností chladit systém na teplotu kapalného helia.

Technologický význam josephsonovských tunelových přechodů pro mikrovlnné a digitální systémy vede ke stále častějším studiím elektrických a strukturních vlastností niobových a oxidových vrstev, které určují vlastnosti vrstevnatých struktur Nb- $\text{AlO}_x$ -Nb, a to především v laboratořích v USA a Japonsku. Bylo ukázáno, že strukturální parametry niobových vrstev, jako jsou velikosti zrn, mřížový parametr, tloušťka, hrubost povrchu a především koncentrace defektů, úzce souvisejí s nízkoteplotními elektrickými parametry [např. 16]. Podobně jako v případě urychlovacích kavit se proto jeví jako velmi slibné použití monokrystalických vrstev Nb [17], připravených heteroepitaxním růstem niobu, například na monokrystalech safíru ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [18, 19].

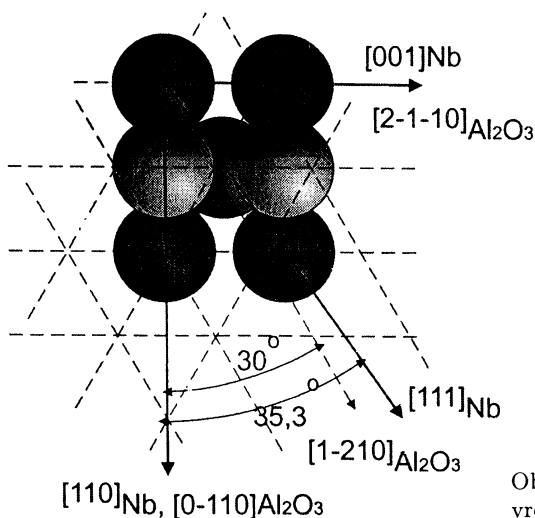
Podstatnou složkou josephsonovského tunelového přechodu je oxidová bariérová vrstva, u níž nejdůležitějšími parametry jsou stechiometrie oxidu, spojitost a tloušťka. Nejběžnější metoda přípravy, již je oxidace tenkých hliníkových vrstev, se ale nejeví jako optimální vzhledem k výskytu zbytkového kovového hliníku ve vrstvách.



Obr. 8. Heteroepitaxe niobu na povrchu krystalů mědi o různé povrchové orientaci.

Vzhledem ke všem uvedeným vlivům na kvalitu tunelového přechodu se nabízela velmi lákavá myšlenka připravit celý Josephsonovský přechod metodou molekulární heteroepitaxe, a to včetně bariérové vrstvy, jako monokrystalický sendvič Nb–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb. Z tohoto důvodu jsme se začali zabývat heteroepitaxí Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a naopak, což ovšem vyžadovalo i vývoj vhodných vypařovacích zdrojů.

Nb roste na povrchu krystalu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s orientací (0001) tak, že rovina Nb(110) je rovnoběžná s povrchem při azimutální orientaci [110]Nb // [0-110]Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Model takového růstu je znázorněn na obr. 9. Analýza tvaru intenzitních profilů RHEED ukazuje, že vrstva roste zpočátku ve formě třídimenzionálních ostrůvků vykazujících azimutální anizotropii růstu — růst nastává preferenčně ve směru [111]Nb. Silnější vrstvy o tloušťkách nad 5 nm jsou spojitě, ale s hrubým povrchem, což se projevuje

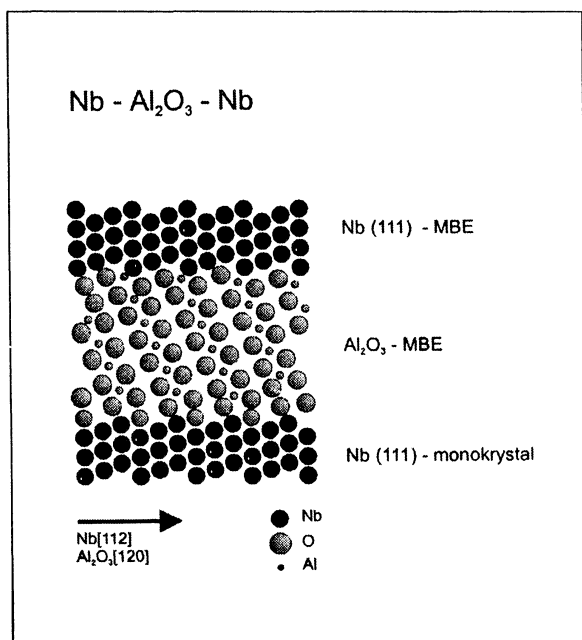


Obr. 9. Heteroepitaxe niobu na povrchu (0001) monokrystalu safíru.

bodovým tvarem difrakčních stop RHEED. Analýza mřížového parametru vrstev dala zajímavé výsledky: 4% kontrakce ve směru [111]Nb, 1,5% dilatace ve směru [011]Nb, 8% dilatace ve směru [110]Nb kolmém na epitaxní rovinu. Přerušovanými čarami na obr. 9 je znázorněna povrchová mříž atomů kyslíku substrátu. Dilatace ve směru [011]Nb zajišťuje prakticky úplnou akomodaci vrstvy v tomto směru.

Pro heteroepitaxní růst oxidu hliníku na monokrystalických površích Nb, především na Nb(111) a Nb(001), jsme použili Knudsenovy cely vyrobené z grafitu, ohříváné elektronovým bombardem. Povrchy monokrystalických substrátů byly připraveny kombinací vakuového ohřevu a iontového bombardu tak, že byly atomárně hladké a velmi čisté — koncentrace povrchových nečistot byla pod detekčním limitem Augerovy elektronové spektroskopie (zlomky procenta monovrstvy).

Studie ukázala, že za dodržení některých nutných experimentálních podmínek lze metodou molekulární epitaxy připravit kvalitní orientované vrstvy oxidu hlinitého, konkrétně v modifikaci gama, tj. v modifikaci, která je charakterizovaná kubickou krystalografickou strukturou. Zmíněné „nutné“ podmínky jsou především kombinace depozice za zvýšené teploty substrátu (560 °C) s následnou rekrytalizací ve vakuu při 1200 °C. Nejlepších výsledků, pokud jde o kvalitu oxidových vrstev, bylo dosaženo při růstu na povrchu Nb(111). Epitaxní rovina (rovnoběžná s rozhraním) měla v tomto případě orientaci (210). Následná molekulárně-epitaxní depozice niobu vedla k vytvoření vrstvy, která měla stejné parametry jako základní krystal Nb. Podařilo se tedy vytvořit plně monokrystalickou strukturu Nb(111) //  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(210) // Nb(111), jejíž struktura je znázorněna na obr. 10. Jde o originální a původní výsledek, který je významný nejen z hlediska otevření nové cesty k přípravě velmi kvalitních josephsonovských struktur, ale i z hlediska studia mechanismů heteroepitaxního růstu technologicky velmi zajímavých systémů kov–keramika.



Obr. 10. Příčný řez heteroepitaxní strukturou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb připravenou na povrchu (111) monokrystalu niobu.

## 5. Závěr

Jak je možné vidět z příkladů uvedených v tomto článku, heteroepitaxním růstem lze připravit dobře charakterizované systémy, vhodné ke studiu závislosti jejich vlastností na struktuře. Dosavadní výsledky studia strukturně závislých adsorpčních a reakčních vlastností nespojitých vrstev ukazují na bohatost informací, které lze takto získat. Jako zvláště pozoruhodné se jeví značné deformace krystalových mříží epitaxních ostrůvků. Lze předpokládat, že takovéto odchylky od ideální struktury mohou mít značný vliv na elektrochemické vlastnosti vrstev a jejich povrchů.

Heteroepitaxe supravodivých niobových vrstev na různých substrátech dává nové možnosti jak v oblasti modelování reálných systémů, tak i v oblasti přípravy systémů reálných. Vedle dnes již relativně rozšířeného využívání tenkovrstvových modelů v heterogenní katalýze tak začínáme rozvíjet nový směr v tomto moderním a zajímavém oboru fyziky povrchů, rozhraní a tenkých vrstev.

## L i t e r a t u r a

- [1] ECKERTOVÁ, L.: *Physics of Thin Films*. SNTL, Praha 1986.
- [2] ZENGWILL, A.: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge 1988.
- [3] ADAMSON, A. W.: *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley, New York 1990.
- [4] VILLAIN, J., PIMPINELLI, A.: *Physique de la croissance cristalline*. Eyrolles, Paris 1995.
- [5] WULFF, G.: *Z. Kristallogr.* 34 (1901), 449.
- [6] NEHASIL, V., MAŠEK, K., MOREAU, O., MATOLÍN, V.: *Czech J. Phys.* 47 (1997), 261.
- [7] BRIGGS, D., SEAH, M. P.: *Practical Surface Analysis — vol. 1*. J. Wiley, Chichester 1990.

- [8] LARSEN, P. K., DOBSON, P. J.: *RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces*. New York, Plenum Press 1988.
- [9] MATOLÍN, V., PEUCHOT, B.: *Thin Solid Films* 259 (1995), 65.
- [10] DOERING, D. L., DICKINSON, J. T., POPPA, H.: *J. Catalysis* 73 (1982), 104.
- [11] MATOLÍN, V., GILLET, E., REED, N., VICKERMAN, J. C.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (15) (1990), 2749.
- [12] STARÁ, I., MATOLÍN, V.: *Surface Sci.* 313 (1994), 99.
- [13] HENRY, C. R., CHAPON, C., DURIEZ, C.: *Z. Phys.* D 19 (1991), 347.
- [14] MATOLÍN, V.: *Application de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à l'étude de l'oxydation catalytique de CO sur particules de palladium*. (Doktorská disertační práce.) Universita Aix-Marseille 1987.
- [15] HENRY, C. R., CHAPON, C., GOYHENEX, C., MONOT, R.: *Surface Sci.* 272 (1992), 283.
- [16] LACQUANITI, V., MAGGI, S., MONTICONE, E., STENI, R.: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 151 (1995). 335
- [17] GIBAUD, A., MCMORROW, D. F., SWADDLING, P. P.: *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995). 2645
- [18] FLYNN, C. P., YADAVALLI, S.: *Acta Metall. Mater.* 40 (1992), S45.
- [19] MAŠEK, K., MATOLÍN, V.: *Thin Sol. Films* 317 (1998), 183.

## Nedávné poznatky o čísle $\pi$

*Ivan Netuka a Jiří Veselý, Praha*

**Úvodem.** Na konci prvního čtvrtletí r. 1998 se na českém knižním trhu objevil překlad [8] knížky PETRA BECKMANNNA s názvem *Historie čísla  $\pi$* . Je to čtivě napsaná publikace, kterou může čtenář zhltnout v krátkém čase a která přináší zajímavé informace, bohužel bez větších nároků na úplnost a přesnost obvyklou u matematických textů. Nebyl to však také autorův záměr, neboť sám píše v předmluvě toto:

*„Ačkoliv nejsem ani historik, ani matematik, cítil jsem se pro napsání této historie velmi kvalifikován. (...) Tato poznámka je míněna sarkasticky, ale je v ní pravdivé jádro. Nejsa historikem, nejsem povinen nosit masku chladné nestrannosti. (...) Nejsa matematikem, nejsem povinen komplikovat své výklady přemrštěnou matematickou přesností.“*

Přestože knížka pokrývá časový úsek bezmála 4000 let, nezahrnuje vůbec vývoj posledního čtvrtstoletí; např. závěrečná tabulka důležitých výsledků je dovedena do r. 1967. V překladu není uvedena žádná informace o nedávném pokroku v poznání  $\pi$ ,

Prof. RNDr. IVAN NETUKA, DrSc. (1944), a doc. RNDr. JIŘÍ VESELÝ, CSc. (1940), jsou pracovníky Matematického ústavu UK, MFF UK, Sokolovská 83, 186 75 Praha 8, e-mail: [netuka@karlin.mff.cuni.cz](mailto:netuka@karlin.mff.cuni.cz), [jvesely@karlin.mff.cuni.cz](mailto:jvesely@karlin.mff.cuni.cz)

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury UK (grant 186/96).