

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Mojmír Láznička

Difrakce pomalých elektronů

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 15 (1970), No. 1, 16--32

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139164>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1970

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>

12. Bibliografické poznámky. V úvodu zmíněné články jsou: VYŠÍN J., *Afinní zobrazení v rovině*; PMFA 1 (1956), str. 520—551 (poněkud ve zkrácené formě znovu : VYŠÍN J., *Vybrané stati z elementární geometrie*; učební text přírodovědecké fakulty vysoké školy pedagogické v Praze, SPN 1959, str. 5—42); ŠINDELÁŘ K., *Kuželosečky*; PMFA 4 (1959), str. 145—156 a od téhož autora *Kvadratické plochy*, PMFA 4 (1959), str. 289—301; KLUCKÝ D., *Afinity v třírozměrném afinním prostoru*, PMFA 5 (1960), str. 41—52, 147—157.

Pojem invariantních čar (odst. 3) zaveden podle KUCZMA M., *Functional equations in a single variable*; PWN Warszawa, 1968, str. 274—287; k řešení funkcionálních rovnic, které se tu vyskytují, viz LATTÈS S., *Sur les équations fonctionnelles qui définissent une courbe ou une surface invariable par une transformation*; Ann. Mat. pura ed appl. (Milano), (3) 13 (1907), str. 1—138 (zvl. str. 27—29).

Analytickou klasifikaci afinít v rovině (odst. 4) provádí KOMISSARUK A. M., *Osnovy affinnoj geometrii na ploskosti*; Vysšaja škola, Minsk 1967, str. 190—218.

Ruský překlad tzv. erlangenského programu (Kleinova principu) najde se např. ve sborníku *Ob osnovanijach geometrii* (red. A. P. NORDEN, Moskva 1956), str. 399—434.

Komplexní zápis zobrazení, příp. přemístění, příp. pohybu \mathcal{X} v rovině (odst. 5) zaveden a využit v knize PÍRKO Z., *Úvod do kinematické geometrie*, SNTL Praha, 1968; pro základy analytické rovinné geometrie v komplexních souřadnicích je vhodný CARVER W. B., *The conjugate coordinate system for plane euclidean geometry*; Supplement to the Amer. Math. Monthly, 63 (1956), str. 1—86.

K vlastnostem přemístění \mathcal{X} , zejména k jejich euklidovské interpretaci (odst. 10) viz ARTOBOLEVSKU J. J. a spolupr., *Sintéz ploskich mechanizmov*; Moskva 1959, str. 727—805. O komplexním dvojpoměru a jeho aplikaci v knize JAGLOM J. M., *Kompleksnyje čisla i jich primeněnie v geometrii*; Moskva 1963, str. 38—83.

Pro základy algebraické a kinematické geometrie lze jako nejvhodnější doporučit GERONIMUS JA. L., *Geometričeskij apparat teorij sintěza ploskich mechanizmov*; Moskva 1962. O významu kubiky uvedené v odst. 10 viz více GEISE G., *Eine analytische Behandlung der Mittelpunktkurve*; Maschinenbautechnik [Getriebetechnik] 10 (1961), str. 333—336 [G 53—G 56].

DIFRAKCE POMALÝCH ELEKTRONŮ

MOJMÍR LÁZNIČKA, Praha

ÚVOD

Metoda difrakce pomalých elektronů (dále DPE) vznikla na základě prací DAVISONA a GERMERA [1], kteří studovali rozptyl elektronů o energii řádově sto elektronvoltů (eV), tzv. pomalých elektronů, při odrazu na kovech. Vzhledem ke klasickým představám vykazovaly elektrony anomální chování, které se uvedeným autorům podařilo v r. 1927 vysvětlit jako difrakční jevy a potvrdit de Broglieho hypotézu o vlnové podstatě elektronu, podle níž lze každé pohybující se částici připsat vlnu

jejíž délka

$$(1) \quad \lambda = \frac{h}{p},$$

kde h je Planckova konstanta a $p = mv$ je impuls částice, m její hmota a v rychlost.

Nezávisle demonstroval v r. 1928 ohyb elektronů G. THOMSON [2], který použil primárních elektronů o energii několika desítek keV a polčil tak základ metody difrakce elektronů, které budeme dále nazývat rychlé elektrony. Difrakce rychlých elektronů (dále DRE) se rozšířila jako užitečná metoda zkoumání struktur pevných látek, především tenkých vrstev, vzhledem k tomu, že na rozdíl od rentgenového (rtg) záření jsou elektrony rozptylovány též jádry atomů, a tedy mnohem účinněji než rtg záření. Hloubka průniku rychlých elektronů do pevné látky činí několik set až tisíc angströmů.

Průnik pomalých elektronů je ve srovnání s elektrony rychlými řádově nižší a činí pouze několik angströmů. K ohybovým jevům dochází v tomto případě přímo na povrchu zkoumaných látek.

V historii rozvoje metody DPE sehrál malý průnik elektronů důležitou roli. Na jedné straně představuje specifičnost metody, která spočívá v možnosti studia povrchové vrstvy atomů, na druhé straně vysoká citlivost metody ke stavu zkoumaného povrchu znamenala v letech prvních pokusů téměř nepřekonatelné potíže. Metody získávání ultravysokého vakua (UVV) nebyly dosud rozvinuty a práce ve vysokém vakuu znamenala, že stav zkoumaných povrchů se rychle měnil v důsledku adsorpce zbytkových plynů. Výsledkem byla obtížná a mnohdy zcela nemožná reprodukovatelnost experimentálních výsledků. Vedle experimentálních potíží nebyly vyřešeny základní teoretické problémy interakce pomalých elektronů s pevnou látkou, takže nebylo snadné interpretovat experimentální výsledky.

Mnohem jednodušší byla situace v případě DRE. Zatímco tato metoda prodělává od dob Thomsonovy demonstrace rychlý rozvoj, zůstává metoda DPE na pokraji zájmu a pouze FARNSWORTH a jeho spolupracovníci jí věnují průběžně pozornost. Teprve s rozvojem techniky UVV v padesátých letech se metoda DPE dostává do popředí zájmu. Metody zkoumání difrakce jsou postupně zdokonalovány a začátkem šedesátých let přicházejí na trh první komerční aparatury.

EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ

Základními prvky všech typů difrakčních komor jsou: zdroj primárních elektronů, zkoumaný vzorek a zařízení pro registraci difraktovaných svazků.

Zdroji primárních elektronů jsou elektronová děla, poskytující svazek elektronů, jehož energii lze plynule měnit v rozmezí několika eV až 1000 eV. Průměr svazku primárních elektronů dopadajících na povrch zkoumaného vzorku bývá 0,5 až 1,5 mm. Proud dopadajícího svazku bývá 1 i více μA . O konstrukci elektronových děl

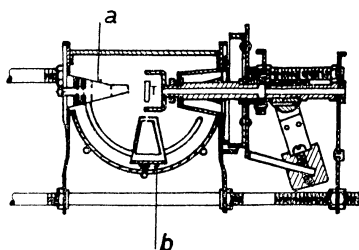
neuvádějí autoři obvykle podrobnosti. Výjimkou je práce [3]. Jednou ze zvláštností některých elektronových děl pro pomalé elektrony je umístění žhavé katody mimo osu elektronového systému, čímž se vylučuje možnost kontaminace zkoumaného povrchu částicemi vypařovanými z katody.

Ve vzdálenosti několika centimetrů (2—5 cm) od poslední elektrody elektronového děla bývá na speciálním držáku umístěn zkoumaný vzorek. Držák vzorku je konstruován tak, aby umožňoval pohyb vzorkem, jeho ohřev, případně chlazení a v některých případech je uzpůsoben tak, aby umožňoval štípání vzorku v UVV. Štípání vzorku v UVV je jednou z nejdokonalejších metod přípravy čistého povrchu, tj. takového, který je tvořen pouze atomy stejnými jako v objemu vzorku a neobsahuje žádné např. adsorbované nečistoty. Je však vhodná pouze pro omezený počet dobře štípatelných materiálů.

Registrace difraktovaných elektronů se provádí v zásadě dvojím způsobem. Jedním z nich je dodatečné urychlení elektronů na fluorescenční stínítko a druhým registrace pomocí pohyblivého Faradayova kolektoru. V obou případech je postaráno o to, aby měření, případně vizuální pozorování nebylo rušeno sekundárními nebo nepružně odraženými elektrony.

a) Aparatura Germerova-Davissonova

Návrh aparatury, konstruované v roce 1927, je na obr. 1. Elektrony emitované wolframovým vláknem opouštějí elektronové dělo, procházejí prostorem, v němž jsou všechny části na stejném potenciálu a dopadají pod úhlem 90° na vzorek. Po



Obr. 1. Germerovo-Davissonovo uspořádání. *a* — elektronové dělo, *b* — kolimátor, *T* — vzorek.

interakci s povrchem zkoumaného vzorku jsou zachycovány kolektorem Faradayova typu s dvojitými stěnami. Elektrony, jejichž energie je po interakci s povrchem vzorku stejná jako energie primárních elektronů, procházejí otvorem ve Faradayově kolektoru a jsou měřeny citlivým galvanometrem. Elektrony, opouštějící vzorek po nepružných interakcích s rychlostmi menšími než rychlost dopadajících elektronů, jsou vyloučeny brzdným potenciálem mezi vnější a vnitřní stěnou Faradayova kolektoru.

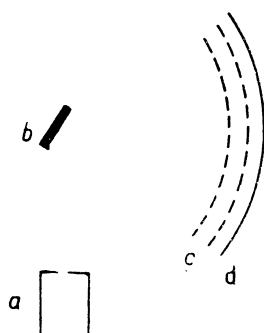
Úhel mezi směrem dopadajícího svazku a přímkou spojující bombardovanou oblast s otvorem v kolektoru může být měněn od 20° do 90° . Vzorkem lze otáčet

kolem osy koincidující se směrem dopadajícího svazku a kolektor je volně otáčivý kolem horizontální osy procházející bombardovanou oblastí kolmo k dopadajícímu svazku. Úhlová poloha kolektoru se mění otáčením celé trubice kolem této osy.

Vzdálenost od konce elektronového děla ke vzorku je 7 mm, otvor ve vnějším plášti Faradayova kolektoru má průměr 1 mm a ve vnitřním plášti 2 mm. Vstupní otvory jsou umístěny co nejbližší okraje kolektoru sousedícího s dělem, aby byl zkoumaný úhlový obor co největší. vzdálenost od bombardované oblasti k otvoru v kolektoru byla 11 mm.

b) Aparatura Ehrenbergova

Registraci difraktovaných elektronů dodatečným urychlením na fluorescenční stínítko poprvé použil ve své aparatuře EHRENBORG v r. 1934 obr. 2. Stínítko bylo



Obr. 2. Ehrenbergovo uspořádání. *a* — zdroj elektronů, *b* — vzorek, *c* — mřížky, *d* — fluorescenční stínítko.

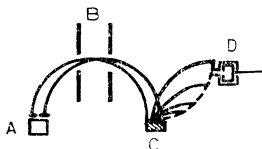
ve tvaru části válcové plochy a před ním byla umístěna mřížka téhož tvaru, mezi níž a stínítko se zavádělo urychlující napětí až 5 kV. Další mřížka byla použita pro vytvoření brzděného pole, které nedovolovalo průchod sekundárním a nepružně odraženým elektronům. Úhel dopadu primárních elektronů byl menší než 90° . vzdálenost poslední elektrody děla od středu vzorku byla 1 cm.

Ehrenbergova konstrukce a všechny další, které vycházejí z její koncepce mají oproti výše popsanému typu výhodu v tom, že umocňují vizuální pozorování většího množství difraktovaných svazků současně.

c) Uspořádání Sproullovo

Svým uspořádáním odstranil SPROULL [5] v r. 1933 nedostatek konstrukce Germerovy a Davissonovy, spočívající v tom, že nebylo možné registrovat svazek elektronů nultého řádu; obr. 3. Primární i difraktované elektrony procházely homogenním magnetickým polem kolmo k siločarám. Elektrony vycházející z děla se pohybovaly po kruhové dráze a dopadaly kolmo na zkoumaný povrch. Difraktované elektrony se pohybovaly rovněž po kružnicích a byly registrovány pohyblivým

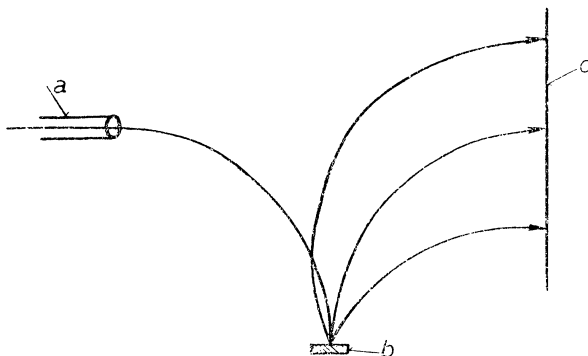
Faradayovým kolektorem. Sproullovo uspořádání nevyžaduje žádné zvláštní opatření pro oddělení sekundárních a nepružně odražených elektronů, poněvadž tuto funkci vykonává magnetické pole, v němž se elektrony pohybují.



Obr. 3. Sproullovo uspořádání. *A* -- zdroj primárních elektronů, *B* - clony, *C* -- vzorek, *D* - kolimátor.

d) Tuckerovo uspořádání

V r. 1962 popsal svou aparaturu TUCKER [6]; obr. 4. Konstrukce je kombinací metody znázornění na fluorescenčním stínítku podle Ehrenberga a metody vychylování primárních a difraktovaných svazků v příčném homogenním magnetickém poli podle Sproula. Na rozdíl od Ehrenberga bylo použito rovinné stínítko.

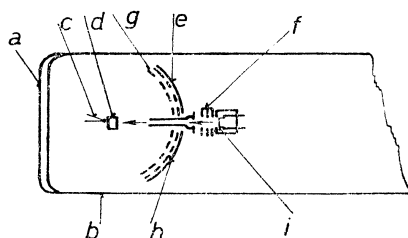


Obr. 4. Tuckerovo uspořádání. *a* -- elektronové dělo, *b* - vzorek, *c* -- stínítko.

e) Germerovo uspořádání

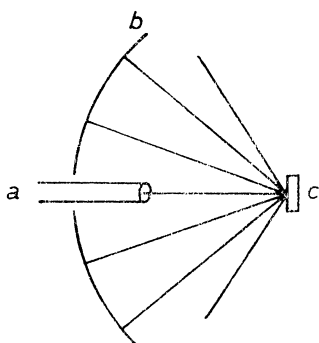
Nejčastěji používaným typem aparatury se stala konstrukce, k níž dospěl GERMER se spolupracovníky v r. 1960. V podstatě jde o typ umožňující vizuální pozorování difrakčního obrazu na fluorescenčním stínítku. Zvláštností Germerova uspořádání jsou stínítko a mřížky, vyrobené ve tvaru soustředných kulových vrchlíků, jimiž prochází kolimátor elektronového děla a v jejichž společném středu je umístěn vzorek, obr. 5. Geometrické rozměry jsou voleny tak, aby primární elektrony dopadaly kolmo na zkoumaný povrch a aby bylo možno registrovat difraktované svazky v prostorovém úhlu 120° . Difrakční obraz se pozoruje a fotografuje přes skleněné okénko. Kulově symetrické uspořádání usnadňuje vyhodnocování fotografických záznamů. Obvykle se zavádí kolimátor, vzorek a první mřížku stejné

napětí a dráhy difraktovaných svazků lze pak znázornit obrázkem 6a. Při práci s elektrony zvláště malých energií je výhodné použít urychlující potenciál cca 100 V mezi vzorkem a první mřížkou. Zabrání se tak případné defokusaci prostorovým

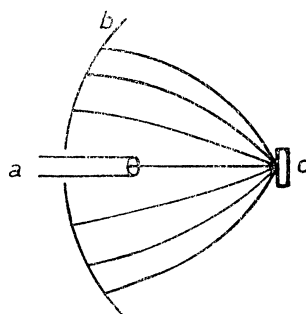


Obr. 5. Germerova aparatura. *a* – okénko, *b* – skleněná trubice, *c* – termočlánek, *d* – vzorek, *e* – fluorescenční stínítko, *f* – elektronové dělo, *g* – 1. mřížka, *h* – 2. mřížka, *i* – katoda elektronového děla.

nábojem, citlivosti k magnetickým polím, rozostřování se změnou potenciálu vzorku a zvětší se prostorový úhel, v němž lze difraktované svazky pozorovat ze 120° na 180° a zvětší se proud. Obrázek 6b znázorňuje schematicky dráhy, po nichž se v takovém případě pohybují difraktované elektrony. Použití urychlujícího pole vede k homogennímu radiálnímu zkreslení difrakčního obrazu, které však není na závadu, jde-li o zkoumání difrakčního obrazu v průběhu experimentu. Při stanovování mřížkových konstant je třeba vzít v úvahu zkreslení a zavést příslušnou korekci.



Obr. 6a. Pohyb difraktovaných elektronů při aplikaci stejného potenciálu na poslední elektrodu elektronového děla (*a*), 1. mřížku (*b*) a vzorek (*e*).



Obr. 6b. Pohyb difraktovaných elektronů při aplikaci urychlujícího napětí mezi 1. mřížkou a vzorkem.

Největší předností popsaného uspořádání je to, že lze současně buď vizuálně, nebo fotograficky sledovat řadu difrakčních stop a tím i symetrii a periodicitu difraktoqramu.

Měření intenzit difraktovaných svazků se u aparatur Germerova typu provádí

bodovým teleskopickým fotometrem. Tato metoda je poměrně málo přesná, reprodukuje však přesně relativní změny a její citlivost je vysoká.

f) Aparatura Farnsworthova typu s osciloskopickým záznamem

Pro své původní pokusy používal FARNSWORTH aparaturu podobného typu jako Germer a Davisson. Její předností byla možnost přesného měření intenzit difraktovaných svazků. Proměření všech difraktovaných svazků trvalo však velmi dlouho a během měření se měnily mnohdy podmínky na povrchu krystalu. Ve své nové konstrukci s osciloskopickým záznamem spojil FARNSWORTH a PARK [7] možnost přesného měření intenzit s možností získat celkový difrakční obraz během velmi krátké doby.

Farnsworthovo uspořádání je konstruováno tak, že umožňuje rychlé otáčení vzorku kolem osy svazku dopadajících elektronů a pomalé otáčení kolektoru podobně jako u Germerovy a Davissonovy aparatury. Otáčením vzorku se mění azimutální úhel φ a plynulá změna polohy kolektoru zajišťuje registraci svazků difraktovaných pod různými difrakčními úhly ν . Na vertikální vychylovací destičky katodové trubice je přiváděn signál úměrný $\sin \nu \sin \varphi$ a na horizontální destičky signál úměrný $\sin \nu \cos \varphi$. Stopa na stínítku obrazovky kreslí spirálu s poloměrem rovným $\sin \nu$ a vytvoří jednu otočku pro každou otočku krystalu. Čas potřebný pro získání kompletního difrakčního obrázku je asi 80 sec. Jas bodu na obrazovce je modulován intenzitou kolektorového proudu a na obrazovce tak vzniká celkový difrakční obraz.

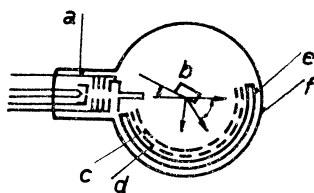
Intenzitní měření je možno provádět buď jako v uspořádání Germerově-Davissonově, nebo znázorněním průběhu intenzity v závislosti na urychlujícím napětí na stínítku obrazovky. V posledním případě se urychlující napětí přivádí na horizontální vychylovací destičky a na vertikální destičky se přivádí signál z kolektoru.

g) Miyakeho aparatura

Ve všech dosud uvedených aparaturách se zkoumají difrakční jevy v závislosti na energii primárních elektronů. Potíže s interpretací, které do značné míry souvisí s charakterem interakce pomalých elektronů použitých v širokém energetickém oboru navrhl MIYAKE [8] odstranit tím, že se místo měření intenzit v závislosti na energii primárních elektronů provádí měření intenzit v závislosti na úhlu dopadu primárních elektronů na zkoumaný vzorek při konstantní energii primárních elektronů.

Difrakční komora má tvar válce; obr. 7. V ose válce leží střed zkoumaného vzorku a kolmo k ose míří elektronové dělo. Mřížky i stínítko jsou válcového typu. V podstatě jde tedy opět o typ, který využívá možnosti registrace difraktovaných svazků na stínítku. Komůrka je vyrobena ze skla a svítící stopy na stínítku se pozorují z opačné strany, než je umístěn vzorek. Toto uspořádání má výhodu v tom, že ani vzorek ani jeho držák nebrání v pozorování difrakčního obrázku jako v uspořádání Ger-

merově. Totéž platí o mřížkách a to umožňuje registrovat jemnou strukturu difrakčních obrázků s vyšší citlivostí. Obor rozptylových úhlů, které mohou být sledovány je podstatně širší, než u Germerovy konstrukce.



Obr. 7. Miyakeho uspořádání. *a* — elektronové dělo, *b* — vzorek, *c* — 1. mřížka, *d* — 2. mřížka, *e* — fluorescenční stínítko, *f* — skleněná stubice.

h) Komerční aparatury

Největšího rozšíření se metoda DPE dočkala doposud v USA. Krátce po renesanci tohoto oboru uvádí firma Varian Palo Alto v r. 1964 na trh první komerční zařízení, jehož konstrukce vychází z Germerovy koncepce. V současné době nabízí uvedená firma tři typy aparatur, které se navzájem liší především vlastnostmi vakuového zařízení. Vlastní difrakční systém zůstává přitom v podstatě nezměněn. V r. 1968 nabízelo difrakční zařízení již 7 různých firem.

V následující tabulce je uveden přehled komerčních zařízení s udáním výrobce,

Tabulka

Firma	Země	Typ. označení	Druh difrakčního systému
Varian	USA	981 0000	Germerův
Varian	USA	120 LEED System	Germerův
Varian	USA	360 LEED System	Germerův
JEOL	Japonsko	JLED-2	kombinovaný Germerův a Miyakeho
ULVAC	Japonsko	EDL-3	Miyakeho
CSF	Francie	—	Germerův
Thomson Houston	Francie	THN 270	Germerův
Vaccum Generators	Anglie	L2A, L2B	Germerův
VEECO	Anglie	GAL-X-E	Germerův

typového označení a druhu difrakčního systému. S výjimkou zařízení uvedeného na konci tabulky jde o systémy, které jsou vybaveny UVV jednotkami umožňujícími dosahovat vakua v oblasti 10^{-10} torr a lepšího. Základem všech UVV systémů jsou

iontové vývěvy, předčerpávané vývěvami sorpčními. V některých případech se dodávají též titanové sublimační vývěvy, které podstatně zvyšují čerpací rychlost celého systému. Vakuové systémy jsou vybaveny měřicími jednotkami a ve většině případů též zařízením pro napouštění kontrolovatelného množství plynů. Základním vybavením difrakční komory je vedle elektronově optického systému manipulátor umožňující pohyb vzorkem a obvykle též jeho ohřev, případně chlazení a iontové dělo používané v převážné většině případů pro čištění vzorků. Cena difrakčních zařízení včetně základního vybavení se pohybuje kolem 40 000 \$.

K difrakčním aparaturám jsou většinou firm nabízeny přístroje, které dovolují doplnit metodu difrakce pomalých elektronů dalšími metodami vhodnými pro zkoumání povrchu pevných látek, případně umožňujícími studium interakce pomalých elektronů s pevnou látkou. Jsou to např.: zařízení pro Augerovu spektroskopii, zařízení pro studium charakteristických ztrát energie elektronů, hmotové spektrometry pro analýzy zbytkových plynů různých konstrukcí, přídatné zařízení pro difrakci rychlých elektronů atd.

TEORIE A NĚKTERÉ APLIKACE METODY DPE

Malý průnik primárních elektronů nás opravňuje předpokládat, že difrakčního procesu se zúčastní především první vrstva atomů zkoumaného monokrystalu. Pro difrakci na dvourozměrné mřížce platí v případě kolmého dopadu primárních elektronů následující vztah mezi vlnovou délkou λ , mřížkovou konstantou d a úhlem mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem v :

$$(2) \quad n\lambda = d \sin v .$$

Vlnová délka elektronu se určí ze vztahu

$$(3) \quad \lambda = \sqrt{\left(\frac{150,4}{V}\right)} \text{ \AA} ,$$

kde V je napětí urychlující primární elektrony.

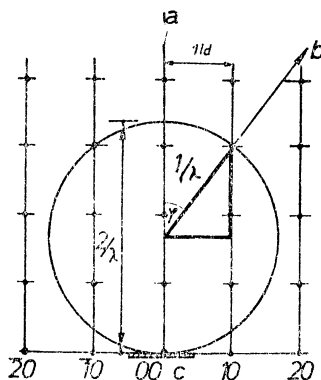
Na základě vztahu (2) můžeme tedy určit mřížkovou konstantu d , stanovíme-li úhel v a je-li známa energie dopadajících elektronů. Vektorový zápis difrakčních podmínek představují v případě difrakce na dvourozměrné mřížce dvě ze tří dobře známých Laueho podmínek [9]

$$(4) \quad \begin{aligned} |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| \mathbf{a}_x &= 2\pi h \\ |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| \mathbf{a}_y &= 2\pi k , \end{aligned}$$

kde \mathbf{k}_0 je vlnový vektor dopadající vlny, \mathbf{k} vlnový vektor difraktované vlny, \mathbf{a}_x a \mathbf{a}_y jsou elementární mřížkové vektory v příslušných směrech a h a k jsou Millerovy indexy.

O výše uvedené vztahy se opírá geometrická teorie difrakce pomalých elektronů, na jejímž základě lze bez potíží stanovit symetrie a periodicitu pozorovaných povrchových struktur.

Grafickým vyjádřením podmínek difrakce je Ewaldova konstrukce [10]. Na rozdíl od trojrozměrného případu tvoří reciprokou mříž soustava rovnoběžných přímek, jejichž vzájemné vzdálenosti jsou $1/d$. Průřez reciprokou mříží a Ewaldovou koulí je znázorněn na obr. 8. Poloměr Ewaldovy koule je $1/\lambda$ a pro $\lambda < d$ protíná Ewaldova koule vždy některou z přímek reciproké mříže. Prakticky to znamená, že měníme-li spojitě energii primárních elektronů, reflexe na stínítku difrakční komory nevymizí.



Obr. 8. Průřez Ewaldovou koulí. *a* — směr dopadajícího paprsku, *b* — směr difraktovaného paprsku.

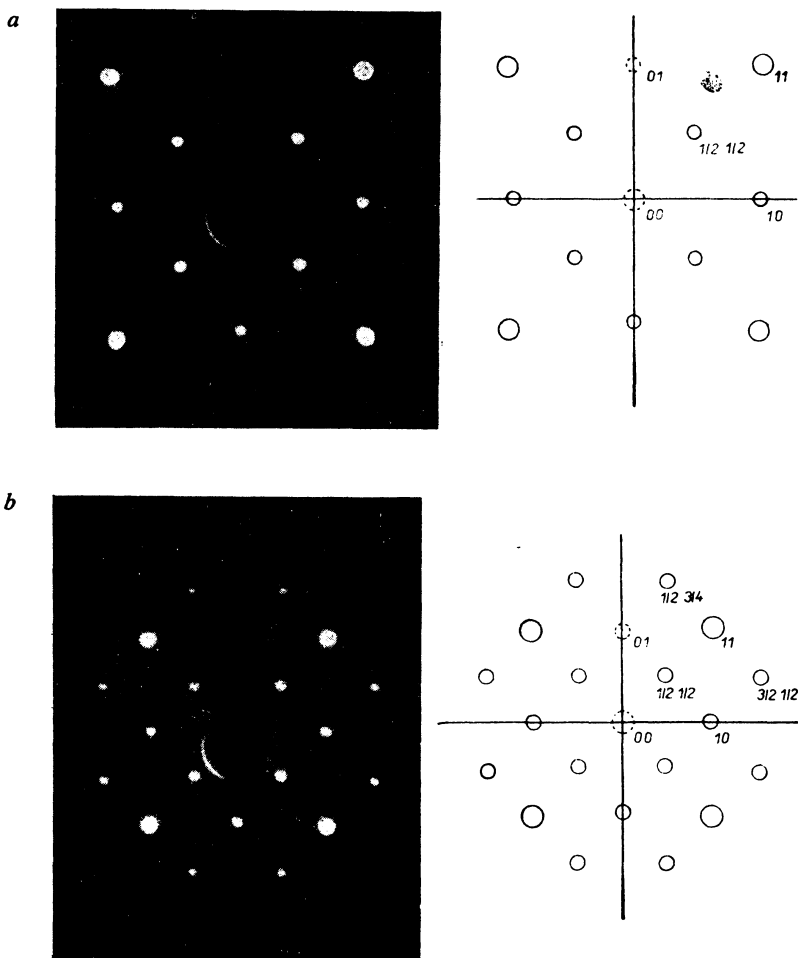
To je rozdíl od difrakce na trojrozměrné mříži, kdy reciprokou mříž tvoří soustava mřížových bodů a ke splnění difrakční podmínky dochází jen pro diskrétní hodnoty vlnové délky.

Zvyšujeme-li spojitě energii primárních elektronů stahují se difrakční stopy směrem k 00 reflexi. Situace je ilustrována na snímcích obr. 9ab, pořízených při energiích 92 eV a 167 eV z povrchu (100) železných whiskerů. Reflexe 00 není na snímcích viditelná a leží ve středu soustavy difrakčních stop. Současně s rostoucí energií primárních elektronů, tj. s klesající vlnovou délkou, přibývá na stínítku difrakčních stop.

Popsanou vlastnost lze s výhodou použít např. při studiu epitaxiálního růstu k zjištění existence krystalografických ploch svírajících s rovinou podložky určitý úhel. Reflexe příslušné takovým plochám se nestahují k 00 reflexi podložky, tj. při kolmém dopadu primárních elektronů na podložku ke středu stínítka, ale pohybují se směrem k reflexím 00 příslušným skloněným rovinám, jejichž poloha závisí na sklonu epitaxiálně narostlé roviny.

Pro popis povrchových struktur zavedla ve své práci o povrchové krystalografii WOODOVÁ [11] názvosloví, které je založeno na vztahu elementární buňky povrchové

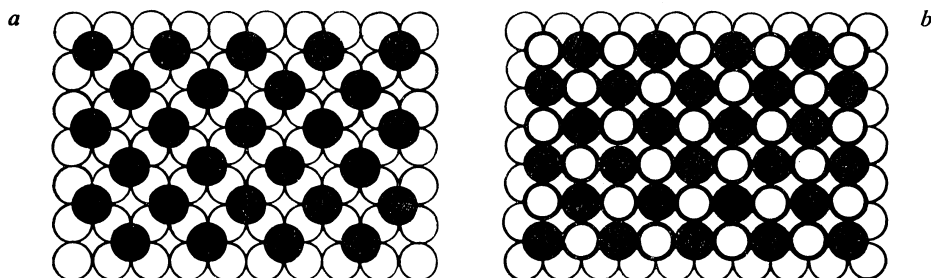
struktury k elementární buňce podložky. Tak např. struktura, která odpovídá difraktogramům na obr. 9ab, se popisuje $\text{Fe}(100) c(2 \times 2) - ?$. Nejprve je uveden materiál podložky a krystalografická plocha, na níž struktura vzniká. Další údaje se



Obr. 9. Difraktogram struktury $\text{Fe}(100) c(2 \times 2) - ?$ sejmутý při a) 92 eV, b) 167 eV.

týkají elementární buňky povrchové struktury. Písmeno c značí, že buňka je centrována a údaj v závorce znamená, že rozměry elementární buňky jsou v obou směrech dvojnásobkem rozměrů elementární buňky podložky. V uvedeném případě je elementární buňka povrchové struktury orientovaná stejným způsobem jako buňka podložky. V opačném případě by bylo zapotřebí uvést údaj o vzájemné orientaci. Konečně otazník v našem případě znamená, že není známo, jaký druh atomů je odpovědný za vznik povrchové struktury. Model struktury je na obr. 10a. Indexování reflexí zlomkovými Millerovými indexy vyplývá ze zavedeného popisu. Kdyby

reflexe se zlomkovými indexy na obr. 9ab, pro něž byl zaveden název mimořádné, nebyly přítomny, představovaly by celočíselné neboli řádné reflexe difraktogramu čisté plochy Fe (100). Zlomkové indexy jsou důsledkem toho, že elementární buňka povrchové struktury je větší než elementární buňka podložky.



Obr. 10. Model struktury Fe (100) s (2×2) – a) nesmíšené, b) smíšené, Železné atomy podložky jsou vyznačeny slabšími kroužky, železné atomy v povrchové vrstvě představují silné kroužky a kroužky plné označují cizí atomy.

Stejný difraktogram co do geometrie bychom obdrželi i tehdy, budou-li neobsazené polohy v modelu obr. 10a obsazeny atomy tak, že bude vytvořeno úplné pokrytí podložky, jestliže půjde o dva různé druhy atomů s různými rozptylujícími schopnostmi. Situaci znázorňuje model obr. 10b. O uvedených typech povrchových struktur se hovoří jako o smíšené či nesmíšené, resp. rekonstruované nebo nerekonstruované. Otázka rekonstrukce byla v poslední době předmětem mnoha úvah a sporů. Geometrická teorie difrakce nedovoluje odlišit dva výše uvedené příklady. Z hlediska strukturní analýzy má zásadní význam studium intenzit difraktovaných svazků. Podobně jako u ostatních druhů difrakce existuje i u DPE kinematický a dynamický přístup k řešení problému.

Kinematická teorie [9, 10] je formulována za předpokladu, že primární elektron je rozptýlován pouze jednou, že nedochází k interakci mezi primárním a rozptýleným svazkem elektronů a jedinou hraniční podmínkou je zachování intenzity a vlnové délky. Vychází se z předpokladu o rozptylu primárních vln na stavebních elementech mřížce a vyšetřuje se celková intenzita jako součet intenzit jednotlivých rozptýlených vln. Intenzita difraktovaného záření je úměrná čtverci absolutní hodnoty strukturního faktoru, který má ve vyšetřovaném případě tvar

$$(5) \quad F_{hk} = \sum_j f_j(\lambda, \nu) \exp \left\{ 2\pi i \left[hx_j + ky_j + \frac{z_j}{\lambda} (1 + \cos \nu) \right] \right\}.$$

Součet je proveden přes j v úvahu připadajících atomů, jejichž rozptylová mohutnost je charakterizována atomovými strukturními faktory $f_j(\lambda, \nu)$ a jejich poloha souřadnicemi x_j, y_j . Třetí člen v závorce exponentu vyjadřuje pak příspěvek k difraktovaným intenzitám od atomových rovin ležících pod nejvrchnější vrstvou.

Do vztahu pro strukturní faktor se dále zavádějí různé korekční faktory, z nichž nejdůležitější je korekce na adsorpci. Podrobnější rozbor zde nebudeme uvádět. Zájemci jej mohou nalézt např. v práci [9]. Všimněme si pouze jedné závažné skutečnosti, která do značné míry ovlivňuje možnosti strukturních analýz. Abychom se při studiu povrchových struktur mohli dopracovat kvantitativních výsledků, musíme stanovit početně nebo experimentálně atomové strukturní faktory. Dosavadní zkušenosti ukazují, že v oblasti malých energií elektronů je interakce elektronů s pevnou látkou natolik komplikovaná, že početní metody ji nejsou schopny postihnout a výsledky, které byly získány, nejsou dostatečně přesné. Experimentální hodnoty atomových faktorů nejsou v převážné většině případů známy. To znamená, že provádět strukturní analýzu s takovými možnostmi jako má rtg difrakce, je prakticky v současné době vyloučené. Nicméně je možné na základě kinematické teorie kvalitativně vyložit mnohé z pozorovaných vlastností difraktogramů.

Na rozdíl od kinematické teorie uvažuje dynamická teorie krystal jako celek a hledá řešení uvnitř a vně krystalu a na rozhraní je spojuje. Řada teoretiků se pokusila modifikovat dynamickou teorii původně vypracovanou BETHEM [12] a LAUEM [13], případně přistoupit k problémům zahrnutím nových aspektů, avšak výsledky byly převážně příliš komplikované, než aby měly praktický význam. Relativně jednoduchým způsobem řeší problém MARCUS a JEPSEN [14], kterým se podařilo vyřešit přímý difrakční problém, tj. výpočet intenzit, je-li znám vnitřní potenciál krystalu. Dosud ne zcela vyřešeným zůstává komplikovanější případ, dedukce struktury na základě intenzitních měření [15].

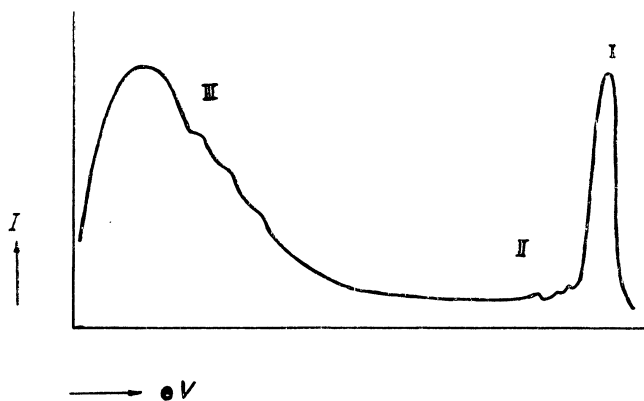
Metoda DPE se nesporně setkává s mnohem většími experimentálními i teoretickými potížemi, než je tomu u rtg difrakce, případně u DRE. To však neznamená, že by užitečnost metody byla minimální. Její význam spocívá v současné době především v možnosti studia kinetiky procesů probíhajících na povrchu pevných látek jako fyzisorpce, chemisorpce, počátečního stadia oxidace a nemalé jsou naděje, že se metoda DPE uplatní při řešení základních problémů heterogenní katalýzy.

Mnohé z nedostatků teorie lze překonat kombinací metody DPE s jinými metodami, vhodnými pro studium povrchů pevných látek, jako např. s elektronovou a iontovou emisní mikroskopií, elipsometrií nebo Augerovou spektroskopií. Poslední z uvedených metod představuje velký přínos právě pro řešení otázek strukturní analýzy. Z experimentálního hlediska je to metoda relativně jednoduchá, kterou lze s výhodou použít v Germerově typu difrakční aparatury. Vzhledem k tomu se o ní podrobněji zmíníme v následující kapitole.

AUGEROVA SPEKTROSKOPIE

Dopadají-li primární elektrony na pevnou látku, dochází k interakci mezi dopadajícími elektrony a pevnou látkou. V důsledku těchto interakcí vystupují z pevné látky elektrony, jejichž energie představují široký obor od energií rovnajících se energii

primárních elektronů až k energiím blízkým nule. Takové energetické spektrum znázorňuje obrázek 11. V energetickém spektru lze vymezit tři základní skupiny elektronů. Do první skupiny patří elektrony primární, které během interakce s pevnou látkou neztratily žádnou energii a ve spektru tvoří ostré maximum na straně nejvyšších energií. Převážná část těchto elektronů, koherentně rozptýlených, se účastní difrakčních procesů. Ty z nich, které jsou rozptylovány nekoherentně, vytvářejí pozadí v intenzitních měřeních. Množství nekoherentně rozptýlených elektronů je závislé především na stupni uspořádanosti či neuspořádanosti povrchové struktury.



Obr. 11. Energetické spektrum elektronů. I — maximum pružně odražených elektronů, II — maxima odpovídající charakteristickým ztrátám elektronů, III — sekundární elektrony s maximy Augerových elektronů.

Druhou skupinu tvoří elektrony, které ztratily během interakce s pevnou látkou část své energie a ve spektrální křivce vytvářejí řadu menších diskretních maxim poblíž nízkoenergetického okraje maxima první skupiny. Hodnoty energetických ztrát jsou charakteristické pro druh zkoumané pevné látky a pohybují se v rozmezí od několika eV do několika desítek eV. Mluvíme o charakteristických ztrátách energie elektronů. O procesech, které vedou k těmto ztrátám, viz např. [16].

Konečně třetí skupinu elektronů tvoří právě sekundární elektrony, tj. elektrony pevné látky, které převzaly od primárních elektronů energii dostatečnou k tomu, aby mohly opustit pevnou látku. Široké maximum těchto elektronů leží u nízkoenergetického okraje spektrální křivky. Na jeho okraji u vyšších energií lze obvykle pozorovat nepřilíš výrazná maxima, která se připisují Augerovým elektronům.

Je-li atom pevné látky ionizován dopadajícím elektronem, takže se vytvoří vakance na vnitřní slupce elektronového obalu, může dojít k přechodu elektronu z vyšší hladiny do této vakance. Přitom se uvolní energie, která se objeví buď jako rtg záření, nebo je předána jinému elektronu téhož atomu a ten je emitován jako Augerův elektron. Energie Augerova elektronu je charakteristická pro atom, který jej vysílá.

Myšlenku, že studium Augerových maxim může být vhodná metoda pro povrchovou analýzu, vyslovil LANDER [17]. Této myšlenky se ujal HARRIS [18], který

metodu propracoval a demonstroval její možnosti. Získání energetického spektra emitovaných elektronů je proveditelné několika způsoby, které byly souhrnně popsány v práci [16]. V kombinaci s DPE použili Augerovu spektroskopii SCHEIBNER a THARP [19], kteří pracovali s difrakční komorou Germerova typu s dodatečným urychlením elektronů na fluorescenční stínítko. Germerovo uspořádání je vhodné pro užití metody brzdného pole. Difrakční systém je doplněn třetí mřížkou, přičemž první a třetí mřížka je na potenciálu poslední elektrody elektronového děla a zkoumaného vzorku. Prostřední mřížka slouží k aplikaci brzdného napětí, na které se superponuje střídavé napětí malé amplitudy.

$$(6) \quad \Delta V = V_0 \sin \omega t .$$

Proud, který měříme na kolektoru, jímž je v našem případě stínítko, je funkcí brzdného napětí V a ΔV

$$(7) \quad i = f(V + \Delta V) .$$

Střídavá složka měřeného proudu je úměrná derivaci funkce rozdělení elektronů podle energií $F(E)$, což lze snadno vidět, rozložíme-li vztah pro i do Taylorovy řady:

$$(8) \quad i = f(V) + \Delta V_0 \sin \omega t f'(V) + \frac{1}{2}(\Delta V_0)^2 \sin^2 \omega t f''(V) + \dots ,$$

po úpravě obdržíme

$$(9) \quad i = f(V) + \Delta V_0 \sin \omega t f'(V) + \frac{1}{4} \Delta V_0 f''(V) - \frac{1}{4}(\Delta V_0)^2 \cos 2\omega t f''(V) + \dots$$

a pro proměnnou složku i_{\sim}

$$(10) \quad i_{\sim} = \Delta V_0 \sin \omega t f'(V) - \frac{1}{4}(\Delta V_0)^2 \cos 2\omega t f''(V) + \dots$$

Část i_{\sim} úměrnou první derivaci můžeme měřit, použijeme-li úzkopásmového zesilovače naladěného na frekvenci střídavého napětí přiváděného na mřížku.

Augerova maxima jsou poměrně málo výrazná a určení energie jim příslušné může činit potíže. HARRIS [18] proto navrhl pozorování derivace spektrální křivky, tj. $dF(E)/dE$, což lze snadno provést, měříme-li druhou harmonickou složku kolektorového proudu.

Jak ukázali PALMBERG a RHODIN [20] je metoda Augerovy spektroskopie velmi citlivá na malou koncentraci nečistot přítomných na povrchu zkoumaného materiálu. Metoda dovoluje stanovit nečistoty, je-li jimi tvořena 1/10 monovrstvy, a předpokládá se, že citlivost metody bude možné dále zvýšit.

Užitím metody Augerovy spektroskopie není obtížné stanovit, je-li zkoumaná povrchová struktura stabilizována nečistotami nebo je-li tvořena pouze atomy daného materiálu. Augerova spektroskopie je tedy velmi účinným doplňkem metody DPE při strukturních studiích. Vedle toho umožňuje identifikaci čistých povrchů,

jejichž získáním se obvykle difrakční experimenty začínají. Doposud se za kritérium čistoty považovala ostrost difrakčních stop a malá intenzita pozadí. Problematičnost takového kritéria se projevila v mnohých nesrovnalostech experimentálního materiálu.

Uplatnění Augerovy spektroskopie je výhodné především pro identifikaci lehkých prvků, neboť s rostoucím atomovým číslem klesá Augerova emise a spektra nabývají složitějšího charakteru. To je specifická vlastnost Augerovy spektroskopie na rozdíl od rtg spektroskopie, vhodné především pro těžké prvky.

Vedle identifikace druhu atomů přítomných na zkoumaných površích je možné užít Augerovu spektroskopii pro stanovení absorpčního koeficientu. Z hlediska DPE je velmi závažná možnost stanovení účinných průřezů pro rozptyl elektronů v oblasti energií 10—1000 eV, neboť poměr nepružných a pružných účinných průřezů udává míru, jakou jsou ovlivňovány intenzity difrakčních stop vícenásobným rozptylem.

V současné době jsou charakteristická spektra Augerových elektronů známa jen pro omezený počet látek. Racionální využití metody předpokládá katalogizaci údajů pro mnoho různých materiálů a jejich kombinací.

ZÁVĚR

Seznámili jsme se krátce s metodou, od jejíhož objevu uplynulo více než třicet let, která však byla teprve v posledních deseti letech velmi intenzivně zdokonalována a uplatňována při studiu povrchových struktur a kinetiky fyzikálně chemických a chemických procesů probíhajících na površích pevných látek.

Přes velké množství experimentálního materiálu, získaného především v několika posledních letech, a přes řadu prací teoretických věnovaných této metodě stojí DPE teprve na prahu svých možností. Její význam poroste souběžně se získáváním nových poznatků o interakci pomalých elektronů s pevnou látkou a s upřesňováním a zjednodušováním výsledků teoretických zpracování difrakčního problému. K širokému uplatnění DPE přispěje bezpochyby též kombinace s jinými metodami zkoumání povrchů pevných látek. Z tohoto hlediska se zvláště nadějně jeví možnost řešení problémů souvisejících s heterogenní katalýzou, které mohou mít velký ekonomický význam.

Není bez zajímavosti povšimnout si skutečnosti, že zavádění nové metody do laboratoří základního i aplikovaného výzkumu je až na velmi malé výjimky z posledních let výsadou vyspělých západních států. Vyplývá to zřejmě především z vysokých pořizovacích nákladů.

Jaké možnosti mají fyzikální laboratoře u nás? Principiálně je možná laboratorní konstrukce difrakčního zařízení. Nedá se však očekávat, že by se takovým způsobem mohl vybavit difrakčními aparaturami větší počet laboratoří. Nadějnější by bylo, kdyby se výroby menšího počtu aparatur ujal některý z resortních výzkumných ústa-

vů, např. VÚVET, který má v principu vyřešeno získávání UVV moderními čerpacími metodami, nebo Tesla Brno, která má dlouholeté zkušenosti s výrobou elektronoptických zařízení. Výroba omezeného počtu kusů znamená však vysoké pořizovací náklady, i když úsporu deviz. Bohužel není u nás běžné, aby průmyslové podniky poskytovaly subvence laboratořím základního výzkumu.

S částečným uspokojením můžeme konstatovat, že se v minulém roce podařilo dvěma pracovištím v republice sehnat dostatečné množství deviz a nakoupit zařízení u firmy Varian a využít tak poslední, nejpřirozenější, bohužel málokdy dostupné možnosti.

Literatura

- [1] DAVISSON C., GERMER L. H.: *Phys. Rev.* 30 (1927), 705.
- [2] THOMSON G.: *Proc. Phys. Roy. Soc.* 117 (1928), 471.
- [3] LEE R. N.: *Rev. Sci. Instr.* 39 (1968), 1306.
- [4] EHRENBERG W.: *Phil. Mag.* 18 (1934), 878.
- [5] SPROULL R. S.: *R. S. I.* 4 (1933), 193.
- [6] TUCKER C. W. Jr.: *Appl. Phys. Letters* 1 (1962), 34.
- [7] PARK R. L., FARNSWORTH H. E.: *Rev. Sci. Instr.* 35 (1964), 1592.
- [8] MIYAKE S., HAYAKAWA K.: *J. Phys. Soc. Jap.* 21 (1966), 363.
- [9] LANDER J. J., MORRISON J.: *J. Appl. Phys.* 34 (1963), 3517.
- [10] HEINDENREICH R. D.: *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*, New York, Interscience Publishers 1964, 203.
- [11] WOOD E. A.: *J. Appl. Phys.* 35 (1964), 1306.
- [12] BETHE H.: *Ann. Phys.* 87 (ser. 4) (1928), 55.
- [13] LAUE M. v.: *Phys. Rev.* 37 (1931), 53.
- [14] MARCUS P. M., JEPSEN P. W.: *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968), 925.
- [15] JONA F.: *Hev. Phys. Acta* 41 (1968), 960.
- [16] LÁZNIČKA M.: *PMFA*, 13 (1968), 237.
- [17] LANDER J. J.: *Phys. Rev.* 91 (1953), 1382.
- [18] HARRIS L. A.: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), 1419.
- [19] THARP L. H., SCHREIBNER E. S.: *J. Appl. Phys.* 38 (1967), 3320.
- [20] PALMBERG P. W., RHODIN T. N.: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), 2425.