MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE

Jan Krčmář

Brno, 2009

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Jan Krčmář

Rtg. difrakce stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách v grazing-incidence geometrii

Disertační práce

Školitel: prof. RNDr. Václav Holý, CSc. Brno, 2009

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Mgr. Jan Krčmář
Název disertační práce:	Rtg. difrakce stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách v grazing-incidence geometrii
Název disertační práce anglicky:	Standing-wave-grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers
Studijní program:	Fyzika
Studijní obor:	Fyzika kondenzovaných látek
Školitel:	prof. RNDr. Václav Holý, CSc.
Rok obhajoby:	2009
Klíčová slova v češtině:	grazing-incidence rtg. difrakce, stojatá vlna, polykrystalické multivrstvy
Klíčová slova v angličtině:	grazing-incidence x-ray diffraction, standing wave, polycrystalline multilayers

© Jan Krčmář, Masarykova univerzita, 2009

Děkuji především svému školiteli prof. RNDr. Václavu Holému, CSc. za vedení mé práce a cenné konzultace během studia. Také děkuji ostatním kolegům z Ústavu fyziky kondenzovaných látek Masarykovy univerzity, zejména doc. RNDr. Josefu Kuběnovi, CSc. a Mgr. Ondřeji Cahovi, Ph.D. za pomoc při řešení experimentálních problémů. Také bych rád poděkoval Ing. Ivo Vávrovi, CSc., za zhotovení vzorků a snímků z elektronového mikroskopu a doc. RNDr. Zdeňku Bochníčkovi, Dr. za měření rtg. reflektivity. Poděkování za podporu patří též mé rodině, přátelům a mé manželce Martě.

Abstrakt

V této disertační práci prezentujeme novou metodu, která využívá rtg. stojatou vlnu v grazing-incidence geometrii, ve které úhel dopadu i výstupu $\alpha_{i,f}$ jsou blízké kritickému úhlu α_c totálního odrazu. Pokud je úhel dopadu primárního záření na periodickou multivrstvu α_i blízký α_c nebo „Braggovským“ maximům na reflexní křivce, vznikne interferencí odražených a prošlých vln stojatá vlna v objemu multivrstvy, perioda této vlny je srovnatelná s periodou multivrstvy. Jestliže multivrstva obsahuje polykrystalická zrna (krystality), pak intenzita difrakce na těchto krystalitech závisí na vzájemné poloze krystalitů a kmiten stojaté vlny. Také vlna difraktovaná na krystalitech se odráží na rozhraních multivrstvy, což opět vede ke vzniku stojaté vlny. Polohu extrémů stojaté vlny lze posouvat změnou α_i nebo α_f, takže z měřené závislosti difraktované intenzity na $\alpha_{i,f}$ je možné určit polohu difraktujících krystalitů. Navíc měřením závislosti difraktované intenzity na rozptylovém úhlu 2θ pro různé α_i je možné určit laterální velikost krystalitů v různé hloubce v multivrstvě. Teoretický popis rozptylového procesu je založen na Distorted-Wave Born aproximaci.

V této práci dokazujeme realizovatelnost měření efektů stojaté vlny na C/Ni_3N multivrstvách za použití synchrotronového záření. Z měření jsme schopni určit velikosti krystalitů v rozdílných hloubkách v multivrstvě a tloušťku amorfní Ni_3N přechodné vrstvy na rozhraní C/Ni_3N.

Dále ukazujeme, že tato metoda může být provedena také na upraveném rtg. difraktometru a je možné takto studovat strukturu krystalických vrstev v periodických multivrstvách i v laboratoři. Použili jsme tuto metodu pro výzkum struktury Nb/Si multivrstev a získali tloušťky amorfní a krystalické části Nb vrstev. Tyto tloušťky velmi dobře odpovídají výsledkům z transmisního elektronového mikroskopu.

Popsaná metoda je velmi vhodná pro detailní studium velikostí a poloh krystalitů v periodických multivrstvách a také pro určení hloubkového profilu velikosti krystalitů.

Abstract

In this dissertation we present a new method, which uses the concept of x-ray standing wave in the grazing-incidence geometry, in which both the incidence and exit angles $\alpha_{i,f}$ are close to the critical angle α_c of total external reflection. If the angle of incidence α_i of the primary x-ray wave onto a periodic multilayer is close to α_c or to a "Bragg-like" maximum on the reflectivity curve, the interference of the transmitted and reflected waves creates a standing wave pattern in the multilayer volume, the period of which equals the multilayer period. If the multilayer contains crystalline grains (crystallites), the intensity of diffraction from these crystallites depends on the mutual position of the crystallites and the antinodes of the standing wave. Similarly, the wave diffracted by the crystallites is reflected from the multilayer interfaces, which results in a standing wave pattern as well. The standing wave pattern is shifted by changing α_i or α_f so that from the measured dependence of the diffracted intensity on $\alpha_{i,f}$ it is possible to determine the position of the diffracting crystallites. Moreover, measuring the dependences of the diffracted intensity on the in-plane scattering angle 2θ at various α_i it is possible to determine the lateral sizes of the crystallites in different depths in the multilayer. The theoretical description of the scattering process is based on the Distorted-Wave Born approximation.

I this work we prove the feasibility of this concept by measuring the standing-wave effects in C/Ni_3N multilayers using synchrotron radiation, and we were able to determine the sizes of the crystallites in different depths in the multilayer and the thicknesses of amorphous Ni_3N transition layers at the C/Ni_3N interfaces.

We demonstrate that this method can be carried out also at a modified x-ray diffractometer, and it is capable of studying the structure of crystalline layers in a periodic multilayer at a laboratory. We have used this method for the investigation of the structure of Nb/Si multilayers, and we obtained the thicknesses of amorphous and crystalline parts of the Nb layers. These thicknesses agree very well with the transmission electron microscopy observations.

Presented method is very suitable for a detailed study of sizes and positions of crystallites in periodic multilayers, as well as for the determination of the depth profile of the crystallite size.

Obsah

1 Úvod ... 11

2 Teorie ... 15

2.1 Základní definice ... 15

2.1.1 Vliv přístrojového rozlišení ... 17

2.1.2 Separace vlivu přístrojového rozšíření pomocí standardu ... 17

2.2 Integrální metody určování velikosti krystalitů ... 18

2.2.1 Klasická Williamsonova-Hallova metoda ... 18

2.2.2 Modifikovaná Williamsonova-Hallova metoda ... 21

2.3 Fourierovy metody určování velikosti krystalitů ... 21

2.3.1 Klasická Warrenova-Averbachova metoda ... 21

2.3.2 Fourierova analýza pseudoVoigtovy funkce ... 22

2.3.3 Modifikovaná Warrenova-Averbachova metoda ... 22

2.4 Distribuční funkce velikosti krystalitů ... 22

2.4.1 Log-normální rozdělení ... 23

2.5 Teorie rtg. reflektivity ... 23

2.5.1 Vlnová rovnice ... 24

2.5.2 Podmínky spojitosti ... 25

2.5.3 Maticová symbolika ... 26

2.5.4 Rtg. reflektivita a drsnost rozhraní ... 28

2.6 Prášková difrakce na multivrstvách v GID uspořádání ... 28

2.6.1 Metoda DWBA ... 29

2.6.2 Výpočet v_B ... 31

2.6.3 Středování přes polohy krystalitů ... 32

2.6.4 Středování přes tvary, velikosti a orientace krystalitů ... 34

3 Numerické příklady ... 38

4 Experimentální vybavení ... 46

4.1 Aparatura HUBER I ... 46

4.2 Aparatura HUBER II – přechodná konfigurace ... 49

4.3 HUBER II – konečná konfigurace ... 50

4.3.1 Rozlišení v rovině *zy* – divergence svazku v úhlu 2θ ... 52

4.3.2 Rozlišení v rovině *xy* – divergence svazku v úhlu dopadu α_i ... 53

4.3.3 Integrace přes úhel α_f ... 54

4.3.4 Náklon vzorku ... 56

4.3.5 Úprava pro práškovou difrakci v symetrickém uspořádání ... 57

4.3.6 Poznámka k justování ... 57

4.3.7 Přehled parametrů ... 58

4.4 Synchrotron v Grenoble, beamline ID01 ... 59

4.5 Přístrojová funkce ... 61

4.6 Programové vybavení ... 63

5 GID na synchrotronu ... 67

5.1 Příprava vzorků ... 67

5.2 Parametry vzorků – rtg. reflektivita ... 68

5.3 Parametry vzorků - prášková difrakce ... 72

5.3.1 Prášková difrakce v GID uspořádání pro různé úhly dopadu α_i ... 75

5.4 Stojatá vlna – α_f scany – difrakční mapy ... 76

5.5 Stojatá vlna – α_f scany pro různá maxima ... 78

5.6 Stojatá vlna – α_f scany pro různé úhly dopadu α_i ... 79

5.7 Stojatá vlna – α_f scany pro různé energie rtg. záření ... 80

5.8 Stojatá vlna – fitování α_f scanů ... 82

5.9 Stojatá vlna – α_i scany ... 87

6 GID v laboratoři ... 88

6.1 Vzorky C/Ni_3N v laboratoři ... 88

6.2 Vzorek platiny na křemíku ... 91

6.2.1 Vzorek Pt – rtg. reflektivita ... 92

6.2.2 Vzorek Pt – prášková difrakce a α_i scan ... 93

6.3 Multivrstvy Nb/Si na křemíku ... 95

6.3.1 Vzorky Nb/Si – rtg. reflektivita ... 95

6.3.2 Vzorky Nb/Si – prášková difrakce 97
6.3.3 Vzorky Nb/Si – α_i scany 101
6.3.4 Vzorky Nb/Si – TEM 102
7 Diskuze výsledků a závěr 104
7.1 Měření na synchrotronu 104
7.2 Měření v laboratoři 105
7.3 Závěrečné shrnutí 106
7.4 Úkoly do budoucna 106
Apendix A: Index lomu 107
Apendix B: FT tvarové funkce 108
Apendix C: Výpočet korelační funkce W_j 110
Literatura 111
Seznam publikací a prezentací na konferencích 113
Životopis 115

1 Úvod

Tenké vrstvy a multivrstvy mají v dnešní době své nezastupitelné místo v optice a elektrotechnice. V této práci se budeme zabývat vrstvami o tloušťce jednotek, maximálně několika desítek nanometrů, které jsou buď čistě amorfní, nebo polykrystalické, tj. složené z krystalků s rozměry řádově srovnatelnými s tloušťkou příslušné vrstvy. Tyto krystalky budeme nazývat krystality, často se užívá i označení polykrystalická zrna. Multivrstvou označujeme strukturu vzniklou opakováním určité kombinace vrstev. Tato kombinace se nazývá perioda, která je tvořena nejčastěji dvěma (ale i více) vrstvami s různou elektronovou hustotou.

Základními metodami určování mikrostruktury tenkých polykrystalických vrstev a multivrstev jsou rentgenová reflektivita a prášková difrakce. Rentgenová reflektivita (odrazivost) je citlivá na rozhraní mezi dvěma materiály s rozdílnými elektronovými hustotami. Tato metoda dává informaci o tloušťce jednotlivých vrstev, elektronové hustotě materiálu a o topologii rozhraní, nejčastěji vyjádřenou pomocí střední kvadratické drsnosti. Krystalová struktura naopak na reflektivitu nemá žádný vliv.

Prášková difrakce je používaná k určování krystalové struktury a vlastností jednotlivých krystalitů, jako jsou jejich rozměry, mikropnutí v krystalitech a jejich orientace (natočení). Rozměry krystalitů a mikropnutí v nich se klasicky určují z několika difrakčních maxim, kdy je možné oddělit vliv velikosti a mikropnutí v krystalitech na rozšíření maxim. Tyto metody jsou v zásadě dvě – Williamsonova-Hallova [1] a Warrenova-Averbachova [2,3]. Prášková difrakce je obvykle měřena na rovinách rovnoběžných s povrchem, velikost krystalitů je tak určená ve směru kolmém k povrchu (vertikální směr). Určování mikrostrukturních parametrů doznalo v posledních letech velký pokrok. Se zlepšováním přístrojového vybavení se vyvíjí i nové teoretické postupy. Z klasické Williamsonovy-Hallovy a Warrenovy-Averbachovy metody se vyvinuly jejich modifikované formy umožňující určit nejen „rozměr“ krystalitů, ale i distribuční funkci rozložení velikosti krystalitů, hustotu dislokací atd. [4]. Zároveň se také rozvíjejí metody Rietveldova typu, kdy se modeluje celá difrakční křivka najednou v závislosti na mikrostruktuře [5].

Všechny tyto postupy vycházejí z velkého množství vstupních předpokladů (například z tvaru krystalitů, tvaru distribuční funkce rozložení velikosti krystalitů, textuře vrstvy a typu poruch v krystalitech) a používají se především pro práškové vzorky. Jejich univerzální použití i pro tenké vrstvy a pro přesné kvantitativní určení mikrostruktury je problematické, a tak největší

uplatnění nalézají v kvalitativním sledování strukturních změn ve vzorku při různých technologických operacích.

Základními rozdíly mezi práškovou difrakcí na tenkých vrstvách oproti difrakci na bulkovém materiálu jsou tyto:

- Menší ozářený objem a z toho plynoucí menší intenzita difraktovaného záření.
- Tenké vrstvy jsou často silně texturované – klasická prášková difrakce, měřená na krystalografických rovinách rovnoběžných s povrchem vzorku, dá méně difrakčních maxim.

Zvýšení intenzity se dociluje difrakcí pod konstantním malým úhlem dopadu, kdy se zvětší ozářená plocha na vzorku, nicméně pak dochází k difrakci na rovinách různě skloněných s povrchem, což komplikuje korektní vyhodnocení velikosti krystalitů klasickými metodami.

Důležitým rozdílem mezi multivrstvou oproti bulkovým materiálům je možná hloubková závislost mikrostrukturních parametrů. Zatímco bulkové materiály obvykle mívají tyto parametry na hloubce nezávislé, v multivrstvách můžou mít hloubkový profil. Například vrstvy lokalizované více u povrchu mohou být tvořeny menšími krystality nebo i být úplně amorfní oproti vrstvám blíže k substrátu. I samotná polykrystalická vrstva často bývá u rozhraní amorfní. Mikrostrukturní parametry určené klasickými metodami jsou pouze průměrné hodnoty z ozářeného objemu.

Proto existuje snaha vyvinout metodu, kterou by bylo možné účinně studovat polykrystalické tenké vrstvy a multivrstvy. Základní myšlenka nové metody a první jak numerické, tak i experimentální výsledky na multivrstvě Nb/Al byly publikovány v [6]. Jednou větou by se mohla nová metoda shrnout jako „difrakce rtg. stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách v GID geometrii“.

V nekoplanární GID geometrii (grazing-incidence diffraction) dopadající i difraktovaný svazek svírá s rovinou povrchu velmi malý úhel, přičemž k difrakci dochází na rovinách kolmých k povrchu. Úhlem dopadu lze ladit hloubku vniku rtg. záření. Teorie difrakce v GID uspořádání pochází z přelomu sedmdesátých a osmdesátých let dvacátého století [7,8] a dnes je často používanou metodou pro měření strukturních vlastností povrchů, tenkých vrstev i epitaxních vrstev a multivrstev. Již samotné měření práškové difrakce v GID geometrii na rovinách kolmých k povrchu s konstantním úhlem dopadu a výstupu a následné určení velikosti krystalitů klasickými metodami dá novou informaci o rozměru krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem (laterální směr). S rozměrem určeným z klasické práškové difrakce tak můžeme odhadnout tvar krystalitů.

Stojatá vlna vzniká interferencí záření odraženého a prošlého rozhraními v multivrstvě a často je rtg. fluorescence nebo fotoluminiscence využívána jako vnitřní detektor její intenzity (reference [9,10] a řada dalších). V [11] byla stojatá vlna použita k modelaci difúzního rozptylu na drsných rozhraních polykrystalické multivrstvy. V práci [6] z roku 2005 je poprvé využita stojatá vlna k difrakci na krystalitech v multivrstvě, přičemž úhlem dopadu lze měnit jak hloubku vniku, tak polohy maxim a minim stojaté vlny, čímž lze určovat oblast, která bude difraktovat více nebo méně. Teoretický popis je založen na Distorted-Wave Born

aproximaci (DWBA). Vlna dopadající pod malým úhlem je rozptýlena strukturou multivrstvy (lze spočíst přesně, dynamicky – rtg. reflektivita) a vzniká stojatá vlna, která difraktuje na krystalitech (porucha, započtená kinematicky). Difraktovaná vlna je znova rozptýlena multivrstvou – vzniká opět stojatá vlna a výslednou vlnu pod malým úhlem s povrchem vzorku detekujeme.

V této práci se zaměříme na difrakci stojaté vlny v GID geometrii v aproximaci hladkých rozhraní. Započtení drsnosti rozhraní je obtížné a nebylo dosud uspokojivě vyřešeno, více k tomuto problému lze nalézt opět v [6] nebo v [12]. V práci bude ukázáno, že i výpočet bez uvážení drsností dává výsledky v dobré shodě s experimentem v případě běžných multivrstev. Z experimentálních dat je možné odhadnout jak polohu krystalitů ve vrstvě, tak i její případný hloubkový profil v multivrstvě. Dále bude demonstrována použitelnost této metody i s laboratorním vybavením, tj. nejen pro synchrotronové záření. Motivace k této práci by se tak dala shrnout ve třech základních bodech:

- Měření klasické práškové difrakce v GID geometrii pro různé úhly dopadu svazku – získání informace o rozměru krystalitů v laterálním směru v závislosti na hloubce vniku záření.
- Měření intenzity difrakce stojaté vlny v závislosti na úhlu dopadu nebo výstupu – získání informace o rozměru krystalitů ve vertikálním směru a o poloze krystalitů ve vrstvě, tj. možnost rozlišení amorfních částí vrstvy od polykrystalické, tyto parametry získat i v závislosti na hloubce v multivrstvě.
- Ověřit možnost provedení experimentu i s laboratorním vybavením.

Struktura práce

V druhé kapitole jsou nejprve definovány základní vztahy pro aproximaci difrakčních profilů analytickými funkcemi a popsán vliv přístrojových efektů na profil difrakčních maxim. Dále jsou nastíněny klasické metody určování velikosti krystalitů: Williamsonova-Hallova i Warrenova-Averbachova metoda a postup pro sestrojení distribuční funkce velikosti krystalitů. Kapitola dále pokračuje rtg. reflektivitou – odvozením vztahů pro výpočet amplitud odražených a prošlých vln v multivrstvě, tj. vztahy nutné pro popis stojaté vlny. Vliv drsnosti v případě rtg. reflektivity je omezen jen na uvedení korekčních vztahů Fresnelových koeficientů. Hlavní část druhé kapitoly obsahuje nejprve popis DWBA metody a odvození obecného vztahu pro diferenciální účinný průřez a následuje výpočet účinného průřezu v konkrétním případě difrakce stojaté vlny na krystalitech v multivrstvě. Vztah pro průřez je dále středován, tj. je spočtena střední hodnota účinného průřezu přes polohy krystalitů, jejich velikost, tvar a orientace. Výsledný vztah je odvozen pro sférické nebo eliptické krystality a jsou shrnuty všechny použité aproximace.

Třetí kapitola obsahuje numerické simulace rtg. reflektivity a difrakce pro ukázkovou multivrstvu. Je demonstrován tvar difrakčních křivek a jejich souvislost s reflektivitou, vliv divergence dopadajícího svazku, vliv nastavení úhlu dopadu a výstupu a vliv amorfnosti vrstev u rozhraní.

Kapitola čtvrtá je věnována experimentálnímu vybavení. Nejprve je popsána aparatura v laboratoři, používaná k měření klasické práškové difrakce a rtg. reflektivity. Tato aparatura byla následně upravena pro měření v GID geometrii – všechny změny jsou detailně popsány a je rozebrána divergence svazku a postup odstranění přístrojové funkce z naměřených profilů. Uvedeno je justování aparatury svazku a problémy s tím související. Krátce je také popsáno uspořádání měření na synchrotronu v Grenoble ve Francii a použité programové vybavení.

Kapitola pátá je jádrem celé práce – měření multivrstev C/Ni_3N na synchrotronu v Grenoble. Nejprve byly vzorky podrobeny metodám běžným v laboratoři – rtg. reflektivitě a práškové difrakci, následně na synchrotronu práškové difrakci v GID uspořádání pro několik úhlů dopadu, měření intenzity difrakce stojaté vlny v závislosti na úhlu výstupu pro různé úhly dopadu a měření difrakce v závislosti na úhlu dopadu, integrované přes výstupní úhel. Naměřené závislosti jsou fitovány pomocí teorie z druhé kapitoly a výsledkem je poloha a rozměr krystalitů v Ni_3N vrstvách i závislost těchto parametrů na hloubce v multivrstvě.

Šestá kapitola má za cíl dokázat využitelnost této nové metody i v laboratoři. Jako první je ukázka srovnání měření na laboratorní aparatuře a na synchrotronu, a to jak práškové difrakce v GID, tak i difrakce stojaté vlny v závislosti na úhlu dopadu svazku. Jsou rozebrána omezení v určení parametrů krystalitů z laboratorního měření. Následuje ukázka měření na jedné vrstvě Pt a poté měření na multivrstvách Nb/Si. Opět jsou tyto multivrstvy charakterizovány běžnými metodami a následně práškovou difrakcí v GID a difrakcí v závislosti na úhlu dopadu. Z dosažených výsledků je odhadnuta struktura Nb vrstev, která je porovnána se snímky z transmisního elektronového mikroskopu.

Poslední kapitola přináší rekapitulaci a shrnutí výsledků a také problémy, kterými je možné se v budoucnu zabývat.

2 Teorie

V první podkapitole jsou uvedeny definice základních veličin a funkcí, potřebné k pochopení dalšího textu, a také vliv přístrojového rozlišení na šířku difrakčních linií a jeho separace.

Následující podkapitoly 2.2 a 2.3 pojednávají o klasických metodách určování velikosti krystalitů v polykrystalických materiálech. V této práci jsou sice využity pouze integrální metody, a to Sherrerův vztah (2.9) a Williamsonův-Hallův vztah (2.15), nicméně pro ucelení tématu jsou uvedeny i Fourierovy metody. Další rozpracování těchto metod, zahrnující vlivy mřížových poruch, se tématu této práce nedotýkají, a proto v textu uvedeny nejsou. Pomyslný vrchol těchto klasických metod, distribuční funkce velikosti krystalitů, je uvedena v kapitole 2.4.

Poslední dvě podkapitoly pojednávají o teorii potřebné při charakterizaci polykrystalických materiálů pomocí difrakce stojaté vlny – o rtg. reflektivitě a difrakci této vlny na krystalitech v aproximaci hladkých rozhraní. Detailně jsou rozebrány všechny aproximace, kterých bylo použito při odvození teoretických vztahů.

2.1 Základní definice

FWHM (Full Width in Half Maximum) je šířka difrakčního maxima (nebo funkce proložené maximem) v polovině jeho výšky, integrální šíře β je definována jako poměr plochy maxima ku maximální intenzitě:

$$\beta = \frac{\text{plocha pod křivkou}}{\text{maximální intenzita}} \tag{2.1}$$

Mezi FWHM a integrální šířkou platí v případě jednoduchých analytických funkcí jednoduché vztahy (Tabulka 2.1), v tabulce je FWHM označovaná jako $2w$ (w je pak HWHM, tedy pološířka v polovině výšky).

Při použití vztahů je třeba brát ohled na:

- Zda se používá škála θ nebo 2θ.
- Šířky musí být vyjádřeny v radiánech.
- Zda jsou vztahy vyjádřeny v přímé (tj. $\beta(2\theta)$) či reciproké mříži (tj. $\beta(h)$).

Poslední bod je zvláště důležitý, neboť je často používána integrální šířka v reciprokém prostoru $\beta(h)$, kde h je velikost difrakčního vektoru $\boldsymbol{h}$ (a také vektoru reciproké mříže) definovaná jako (z Braggovy rovnice):

$$h = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}, \tag{2.2}$$

kde d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost ve směru rovnoběžném s difrakčním vektorem a λ vlnová délka použitého záření (také je možná definice $h = 1/d_{hkl}$). Mezi integrální šířkou v přímém a reciprokém prostoru platí vztah:

$$\beta(h) = \frac{2\pi\,\beta(2\theta)\cos\theta}{\lambda}, \tag{2.3}$$

kde $\beta(2\theta)$ je integrální šířka ve škále 2θ.

Nejčastěji užívanými funkcemi při analýze difrakčních maxim jsou:

- Gaussova funkce.
- Lorenztova (Cauchyho) funkce.
- PseudoVoigtova funkce (kombinace (1) a (2)).
- Voigtova funkce (konvoluce (1) a (2)).
- Pearson VII.

Z těchto funkcí převažuje funkce pseudoVoigtova a Voigtova, přičemž pseudoVoigtova funkce je užívanější pro snadnější výpočet. Základní parametry prvních tří funkcí jsou uvedeny v tabulce. Vztahy jsou uvedeny pro funkce normované na 1 a bez pozadí.

Funkce	Tvar	FWHM	Integrální šířka
Gaussova	$y_G = \exp(\frac{-x^2 \cdot \ln 2}{w_G^2})$	$2w_G$	$\beta_G = \frac{w_G}{\sqrt{\ln 2/\pi}}$
Lorentzova	$y_L = \frac{w_L^2}{w_L^2 + x^2}$	$2w_L$	$\beta_L = \pi \cdot w_L$
pseudoVoigtova	$y_{PV} = \eta \cdot y_L + (1-\eta) \cdot y_G$, $\eta = 0,...,1$	-	$\beta_{PV} = \eta \cdot \beta_L + (1-\eta) \cdot \beta_G$

Tabulka 2.1: Základní funkce používané k analýze difrakčních maxim.

Parametr η u pseduoVoigtovy funkce vyjadřuje poměr Gaussovy a Lorentzovy funkce ve výsledném součtu, pro η = 1 je výsledná funkce čistě Lorentzova, pro η = 0 Gaussova. Při analýze maxima se často uvažuje pro zjednodušení $w_G = w_L$, tj. fituje se jen jedna FWHM.

2.1.1 Vliv přístrojového rozlišení

Naměřený difrakční profil je konvolucí fyzikálního profilu F a přístrojového profilu P. Přístrojová funkce P je konvolucí spektrálního profilu rentgenky W a funkce G, která v sobě zahrnuje geometrické parametry měřícího zařízení vedoucí k rozšíření difrakcí (více například v [13,14]). Naměřený difrakční profil H pak lze popsat funkcí:

$$H = (W * G) * F + \text{pozadí} = P * F + \text{pozadí}, \tag{2.4}$$

kde * značí konvoluci. Kapitola 4.5 pojednává podrobně o přístrojových funkcích experimentálních zařízení z této práce. Abychom získali informaci o velikosti a napětí v krystalitech, je nutné z naměřeného profilu odseparovat přístrojové rozšíření. V principu se používá několik postupů:

- Měření je „high-resolution“, tedy dopadající svazek má minimální divergenci a spektrální šířku. Přístrojové rozšíření difrakčního maxima je pak tak malé, že je možné jej úplně zanedbat.
- Známe-li přístrojovou funkci P, pak je možné dekonvolucí naměřeného profilu H určit přímo fyzikální profil F. Tento postup je ale problematický a vede k rozumnému výsledku jen v případě, že šířka přístrojového a fyzikálního profilu je srovnatelná. Ve většině případů je ale šířka P menší než F a dekonvoluce nedává rozumné výsledky.
- Známe-li přístrojovou funkci, můžeme fitovat konvoluci přístrojové funkce se zvoleným fyzikálním profilem na naměřená data (viz kapitola 4.5)
- Naměřená data analyzujeme zvoleným profilem a od jeho šířky odečteme příspěvek šířky způsobené přístrojovou funkcí. Tento postup je nejjednodušší a je popsán v další kapitole.

2.1.2 Separace vlivu přístrojového rozšíření pomocí standardu

Nejrozšířenější metodou určení přístrojové funkce je využití standardu. Jedná se o práškový vzorek s velkou symetrií mřížky (nejčastěji f.c.c.) a velkým mřížkovým parametrem, abychom při měření získali co nejvíc maxim na difrakční křivce. Vzorek musí být připravován tak, aby bylo dosaženo pokud možno nulového fyzikálního rozšíření difrakčního maxima. Vzorek je při přípravě žíhán za vysoké teploty a pak pomalu ochlazován, čímž se dosáhne stavu s minimem strukturních poruch. Nejčastěji používanými standardy jsou KCl, BaF_2, LaB_6.

Po změření difrakční křivky se maxima analyzují zvolenou analytickou funkcí (Pearson VII, pseudoVoigtova nebo Voigtova křivka). Získané FWHM a případně směšovací parametr η se vynesou v závislosti na úhlu θ, a tato závislost se dá parametrizovat jako (viz [15]):

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W, \tag{2.5}$$

$$(\eta)^2 = a + b\theta + c\theta^2. \tag{2.6}$$

Objevují se ale i jiné parametrizace, např. [16]:

$$(\text{FWHM})^2 = A \tan^2\theta + B + C \cot^2\theta, \tag{2.7}$$

která v sobě lépe zahrnuje závislosti jednotlivých částí přístrojového rozlišení na úhlu θ. Jak se navíc ukazuje, koeficient V ve vztahu (2.5) může být negativní, což nemá žádný teoretický důvod.

Funkce (2.5) a (2.6) definují tzv. IRF (Instrumental Resolution Function). Pokud známe tuto funkci, pak již není problém pro jakýkoliv úhel θ určit velikost (z rovnice (2.5)) a tvar (z rovnice (2.6)) přístrojového rozšíření. Pak je možné postupovat několika způsoby:

- Z parametrů IRF sestrojit pseudoVoigtův nebo Voigtův profil (přístrojovou funkci) a s jeho pomocí dekonvoluovat měřený profil H nebo měřený profil fitovat konvolucí P s fyzikálním profilem.
- Z FWHM a parametru η je možné určit integrální šířku $\beta_G(P)$ a $\beta_L(P)$ přístrojové funkce. Poté analyzujeme difrakční maxima pseudoVoigtovým nebo Voigtovým profilem a následně ze získaných $\beta_G(H)$ a $\beta_L(H)$ určíme parametry fyzikálního rozlišení ze vztahů (viz [17]):

$$\begin{aligned} \beta_L(H) &= \beta_L(P) + \beta_L(F), \\ \beta_G(H) &= \sqrt{\beta_G^2(P) + \beta_G^2(F)}. \end{aligned} \tag{2.8}$$

2.2 Integrální metody určování velikosti krystalitů

Rozšíření difrakčního maxima (fyzikální profil) je způsobeno jednak velikostí krystalitů a jednak mikropnutím (pnutí způsobené mřížovými defekty) v krystalitech. Integrální metody se často využívají pro rychlý odhad vlivu těchto dvou odlišných veličin na rozšíření maxim. Tradiční integrální analýza je založená na známé Sherrerově formuli [18] nebo na Williamsonově-Hallově metodě [1]. Toto přiblížení je velmi populární a dodnes často používané, zvláště pokud se určují změny v mikrostruktuře vzorků při sérii experimentů. V posledních letech se objevují snahy po přesnějším kvantitativním vyhodnocení mikrostruktury integrálními metodami za pomoci popisu vlivu dislokací a jiných mřížových poruch – tzv. modifikovaný Williamsonův-Hallův graf [4].

2.2.1 Klasická Williamsonova-Hallova metoda

Rozšíření difrakčních maxim je Fourierovou transformací spojeno s velikostí krystalitů. Z geometrického faktoru malého krystalitu se dá odvodit Sherrerův vztah:

$$2w_{tvar} = \frac{k \cdot \lambda}{L_{FW} \cos\theta}, \tag{2.9}$$

kde θ je difrakční úhel, k je konstanta závislá na tvaru krystalitu blízká jedné, L_{FW} je „rozměr“ krystalitu ve směru difrakčního vektoru $\boldsymbol{Q}$ a $2w_{tvar}$ představuje tu část úhlového rozšíření difrakčního maxima v polovině výšky, která je způsobena vlivem velikosti krystalitů. Hodnoty koeficientu k lze nalézt například v [19].

Označíme-li vektor dopadající vlny a difraktované jako $\boldsymbol{k}_0$ a $\boldsymbol{k}$, pak pro difrakční vektor $\boldsymbol{Q}$ platí:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0. \tag{2.10}$$

Pokud měříme difrakci v symetrickém uspořádání, tj. na rovinách rovnoběžných s povrchem, pak velikost krystalitu L_{FW} je brána ve směru kolmém na povrch vzorku. Pomocí uvedeného vztahu je možné odhadnout velikost krystalitů jen z šířky jednoho difrakčního maxima při úplném zanedbání vlivu mikropnutí.

Mikroskopické deformace (mikropnutí) se projevují rozšířením difrakčních profilů (na rozdíl od makropnutí, které se projeví posunem polohy maxima oproti tabulkové hodnotě). Zavedeme relativní mikroskopickou deformaci vztahem:

$$e = \frac{\Delta d}{d}, \tag{2.11}$$

kde Δd je poloviční šířka distribuční funkce hodnot mezirovinných vzdáleností a d je nejčetnější hodnota (modem) pro daný systém *hkl*. Podle Braggova zákona se rozptyl hodnot mezirovinných vzdáleností projeví rozptylem hodnot difrakčních úhlů, tedy rozšířením difrakčního maxima. Pro toto rozšíření platí:

$$2w_{pnutí} = 4e\tan\theta, \tag{2.12}$$

kde $2w_{pnutí}$ představuje tu část úhlového rozšíření difrakčního maxima v polovině výšky, která je způsobena vlivem pnutí. Za zmínku stojí jiná závislost rozšíření linií díky mikropnutí na úhlu θ než u rozšíření díky velikosti krystalitů, těchto rozdílných závislostí je možno využít při separaci jednotlivých vlivů.

Udává se, že rozšíření díky mikroskopickým deformacím je gaussovské a rozšíření díky velikosti krystalitů je lorentzovské. Pokud ale předpokládáme, že oba vlivy způsobují rozšíření difrakčního maxima v gaussovském tvaru, pak pro výslednou fyzikální šířku difrakčního maxima FWHM dostáváme vztah:

$$2w = \sqrt{(2w_{t\,\mathrm{var}})^2 + (2w_{pnutí})^2}. \tag{2.13}$$

Pokud předpokládáme, že jednotlivé vlivy způsobují rozšíření difrakčního maxima ve tvaru Lorentzovy křivky, pak pro výslednou fyzikální šířku maxima FWHM platí:

$$2w = 2w_{t\,\mathrm{var}} + 2w_{pnutí} \tag{2.14}$$

Poslední uvedený vztah se dá velmi jednoduše linearizovat, a to vynásobením obou stran rovnice $\cos\theta$ a podělením vlnovou délkou λ. Pak můžeme zkonstruovat tzv. Williamsonův-Hallův graf, kdy na osu x vyneseme veličinu $\sin\theta$ a na osu y veličinu:

$$\frac{2w\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{L_{FW}} + \frac{4e}{\lambda}\sin\theta, \tag{2.15}$$

a to pro všechny naměřené difrakce *hkl*. Proložením přímky v tomto grafu můžeme od sebe separovat vliv velikosti krystalitů a mikropnutí na rozšíření difrakčních maxim.

Podrobnější rozbor ukazuje, že pokud použijeme W-H vztah v klasickém tvaru (2.15), pak korektní fyzikální interpretace velikosti krystalitů L_{WH} je problematická (kromě případů, kdy

krystality mají tvar velkých tenkých disků [20]). Použijeme-li ale místo šířky $2w$ integrální šířku $\beta(2\theta)$, pak rozměr krystalitů má již konkrétní fyzikální interpretaci, tento rozměr označme jako L_{Int} (např. [21]).

Tato hodnota není jednoduše spojená s „optickou“ velikostí krystalitů a představuje „objemově-vážený“ rozměr krystalitů, narozdíl od hodnoty určené z Warrenovy-Averbachovy analýzy (viz kapitola 2.3.1) L_{WA}, která představuje „plošně-vážený“ rozměr krystalitů. Protože ale krystality obecně nemají stejnou velikost ani tvar, je korektní význam tímto postupem určeného L_{Int} problematický. V každém případě ale platí, že rozměr L_{FW} je větší než L_{Int}, a ten je větší než L_{WA}.

V dnešní době se pro klasické Williamsonovy-Hallovy metody užívají nejčastěji integrální šířky a dva tvary vyjádření $\beta(h)$ (v reciprokém prostoru) na velikosti a pnutí v krystalitech (fyzikální rozšíření, bez instrumentálního vlivu) [21]:

$$\beta(h) = \beta_S + \beta_D = \frac{2\pi}{L_{Int}} + 2eh, \tag{2.16}$$

nebo

$$\beta^2(h) = \beta_S^2 + \beta_D^2 = \frac{4\pi^2}{L_{Int}^2} + 4e^2h^2, \tag{2.17}$$

kde β_S a β_D představují „velikostní“ a „napěťovou“ část integrální šíře. První z výše uvedených rovnic platí za předpokladu lorentzovského rozšíření tvaru difrakční křivky a druhý za tvaru gaussovského. V reálném případě se tvar blíží spíše Voigtově funkci.

Použitím vztahu (2.15), tj. šířky FWHM, získáme velikost krystalitů L_{FW}, v případě dnes běžnějšího vztahu (2.16), tj. použitím integrální šířky, získáme velikost L_{Int}, která je menší než L_{FW}. Pokud bychom obě lineární závislosti vynesli do grafu, pak by křivky měly být stejné, jen posunuté ve směru y. To však nemusí platit obecně. Pokud použijeme např. pseudoVoigtovu funkci pro analýzu fyzikálního rozšíření, tak jen v případě, že směšovací poměr η je pro všechna maxima přibližně stejný, bude funkce podle (2.16) posunutou „obdobou“ funkce (2.15).

Klasická WH metoda má několik nedostatků:

- Reálné polykrystaly obsahují krystality různých velikostí i tvarů. To ovlivňuje tvar a šířku všech difrakčních profilů. Pro jednoduché tvary krystalitů může být v principu určen tvar a distribuční funkce velikosti, ale na toto nestačí pouze integrální metody (viz kapitola 2.4).
- V rovnicích se vyskytuje maximální napětí, které souvisí s lorentzovským (nebo gaussovským) rozšířením difrakčních profilů. Toto je ale opět jen přiblížení, ve spoustě případů je rozšíření díky napětí jiného tvaru než gaussovské, lorentzovské či jejich kombinace.

2.2.2 Modifikovaná Williamsonova-Hallova metoda

Jeden z problémů klasické Williamsonovy-Hallovy metody, a také klasické Warrenovy-Averbachovy metody (viz dále), je nezapočítání napěťové asymetrie. Pokud polykrystalický materiál obsahuje dislokace či jiné poruchy, pak body v klasickém Williamsonově-Hallově grafu jsou silně rozptýleny kolem ideální lineární závislosti. Napětí v materiálu nelze popsat jedinou konstantou *e* stejnou pro všechna difrakční maxima. V poměrně nedávné době byla klasická Williamsonova-Hallova metoda upravena pro poruchy v krystalitech. Tato formulace je známa jako modifikovaná Williamsonova-Hallova metoda [4] a popisuje vliv dislokací a vrstevných chyb na šířku difrakčních linií.

Modifikovaná metoda je používána pro kubické, případně hexagonální materiály. Započtení poruch v krystalitech významně ztěžuje textura materiálu.

2.3 Fourierovy metody určování velikosti krystalitů

2.3.1 Klasická Warrenova-Averbachova metoda

Metoda je založena na Fourierově analýze difrakčního profilu [2,3]. Provedeme-li Fourierovu transformaci fyzikálního profilu dané difrakce v závislosti na velikosti difrakčního vektoru *h*, pak FT bude v závislosti na *L* v přímém prostoru. Pro Fourierovy koeficienty difrakčního profilu A_L (opravené o instrumentální vliv) pak platí vztah:

$$A_L = A_L^S \cdot A_L^D, \tag{2.18}$$

kde člen A_L^S vyjadřuje vliv velikosti krystalitů a A_L^D vliv pnutí. *L* je Fourierova délka („rozměr“ ve směru difrakčního vektoru). Logaritmováním vztahu (2.18) lze oba vlivy od sebe odlišit a vliv pnutí je možno vyjádřit pomocí výrazu pro mikroskopickou deformaci *e* (její střední hodnotu) [2,3]:

$$\ln A_L \cong \ln A_L^S - \frac{1}{2} L^2 \left\langle e^2 \right\rangle h^2, \tag{2.19}$$

kde *h* je délka vektoru podle vztahu (2.2). Vyneseme-li koeficienty $\ln A_L$ v závislosti na h^2 pro dané *L*, pak grafem bude přímka, jejíž průsečík s osou *y* představuje hodnotu $\ln A_L^S$. Toto se provede pro různé hodnoty *L*. Ze získaných hodnot $\ln A_L^S$ se vyjádří A_L^S, a to se vynese do grafu v závislosti na příslušném *L*. Tato závislost má počáteční část (pro malé *L*) lineární. Pokud touto částí proložíme přímku, tak její průsečík s osou *x* představuje „rozměr“ krystalitů L_{WA} ve směru difrakčního vektoru. Tento rozměr, narozdíl od L_{Int}, představuje „plošně-vážený“ rozměr krystalitů, který je menší než L_{Int} z kapitoly 2.2.1.

Tento postup má několik slabých bodů a to:

- Krystality mohou mít různý rozměr, ale i tvar. Velikost L_{WA} představuje průměrný rozměr stejných krystalitů.

- Napětí v krystalitech nebude konstantní pro všechny difrakce, nelze je popsat jednoduchou veličinou *e*.
- Volba lineární oblasti v závislosti A_L^S na L je značně individuální.

Nedostatek druhého bodu řeší modifikovaná Warrenova-Averbachova analýza.

2.3.2 Fourierova analýza pseudoVoigtovy funkce

Jeden z důvodů, proč je pseudoVoigtova funkce často užívána pro analýzu fyzikálního rozšíření difrakčních linií, je její snadná Fourierova transformace, která je analyticky spočitatelná. Pokud vyjdeme ze vztahu pro pseudoVoigtovu funkci (Tabulka 2.1), pak její Fourierova transformace je:

$$FT\,(pV(L)) = (1-\eta)\cdot\beta_G\cdot\exp(-\pi\beta_G^2L^2) + \eta\cdot\beta_L\cdot\exp(-2\beta_L L), \qquad (2.20)$$

kde β představuje integrální šířky v reciprokém prostoru. Tato transformace při použití ve Warrenově-Averbachově analýze musí být normovaná [22]:

$$A_{LpV} = FT\,(pV(L))\,/\,FT\,(pV(0)). \qquad (2.21)$$

Tento vztah je už možné použít pro analýzu podle vztahu (2.19) a je často využíván.

2.3.3 Modifikovaná Warrenova-Averbachova metoda

Tato modifikace je obdobou modifikované Williamsonovy-Hallovy metody. V praxi se metoda používá zejména na netexturované kubické (případně hexagonální) vzorky, přičemž se předpokládá, že pnutí je způsobeno především dislokacemi. Z modifikované analýzy je možné určit nejen velikost krystalitů L_{WA}, ale i dislokační hustotu ρ a efektivní „poloměr“ dislokace R_e.

2.4 Distribuční funkce velikosti krystalitů

Předchozími metodami jsme určili celkem tři rozdílné hodnoty velikosti krystalitů:

- L_{FW} z Williamsonovy-Hallovy analýzy s využitím FWHM. Tato hodnota nemá jednoduchou fyzikální interpretaci.
- L_{Int} z Williamsonovy-Hallovy analýzy s využitím integrálních šířek. Tato hodnota představuje „objemově-vážený“ rozměr krystalitů.
- L_{WA} z Warrenovy-Averbachovy analýzy. Tato hodnota přestavuje „plošně-vážený“ rozměr krystalitů.

Krystality ve vzorku obvykle nemají jednu stejnou velikost, ale velikost má jisté statistické rozložení. V dostupné literatuře jsou často měřeny práškové vzorky, kde krystality mají

přibližně sférický tvar a pro charakterizaci rozložení jejich velikosti se využívá log-normální rozdělení [23,25], případně gamma rozdělení [24,25].

2.4.1 Log-normální rozdělení

Log-normální rozdělení je nejčastěji užívané jako distribuční funkce velikosti sférických krystalitů. Tvar rozdělení závisí na dvou parametrech – mediánu m a disperzi σ:

$$\varphi(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\ln\sigma)} \cdot \frac{1}{L} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(L/m))^2}{2(\ln\sigma)^2} \right), \tag{2.22}$$

kde L je příslušná velikost krystalitu. Integrací od 0 do L se vypočte procento krystalitů mající rozměry v tomto rozsahu, celková plocha pod křivkou $\varphi(L)$ je rovna jedné. Známe-li velikost krystalitů L_{WA} a L_{Int}, pak je určení parametrů log-normálního rozdělení snadné. Nejprve spočteme pomocné koeficienty (např. viz [26]), označované jako plošně a objemově-vážený průměr krystalitu:

$$D_{WA} = \frac{3L_{WA}}{2}, \quad D_{Int} = \frac{4L_{Int}}{3}. \tag{2.23}$$

Z těchto hodnot již můžeme zkonstruovat parametry log-normálního rozdělení, neboť platí (opět [26]):

$$\begin{aligned} D_{WA} &= m \cdot \exp\left(\frac{5}{2}(\ln\sigma)^2 \right), \\ D_{Int} &= m \cdot \exp\left(\frac{7}{2}(\ln\sigma)^2 \right). \end{aligned} \tag{2.24}$$

Z těchto dvou rovnic určíme m a σ. Získané log-normální rozdělení lze v některých případech porovnat s histogramem velikosti krystalitů získaném z TEM mikroskopu.

2.5 Teorie rtg. reflektivity

V kapitole bude popsána základní teorie rtg. odrazivosti na multivrstvách s hladkými rozhraními, protože vztahy pro výpočet vlnového pole uvnitř multivrstvy jsou potřebné k popisu difrakce stojaté vlny. Teorii zde popsanou lze nalézt např. ve [27, 28].

Index lomu rtg. záření je číslo o málo menší než 1, záření ze vzduchu procházející rozhraním se láme od kolmice, pro úhly menší než tzv. kritický úhel α_c nastává totální odraz. Index lomu je uváděn ve tvaru:

$$n = 1 - \delta + \mathrm{i}\beta. \tag{2.25}$$

Index lomu je spojen s elektronovou hustotou ρ vztahem:

$$n = \sqrt{\varepsilon(\boldsymbol{r})} = \sqrt{1 + \chi_0(\boldsymbol{r})} \approx 1 + \frac{\chi_0(\boldsymbol{r})}{2} = 1 - r_{el}\frac{\lambda^2}{2\pi}\langle \rho(\boldsymbol{r}) \rangle, \tag{2.26}$$

kde r_{el} je klasický elektronový poloměr, λ vlnová délka záření, ε permitivita materiálu a χ_0 susceptibilita. Středování je provedeno přes elementární buňku nebo podobný objem srovnatelný s objemem připadajícím na jeden atom. Index lomu tak nezávisí na krystalické struktuře, ale pouze na elektronové hustotě materiálu. Elektronovou hustotu je možné za pomoci korekčních členů atomového rozptylového faktoru f vyjádřit jako [28]:

$$\langle \rho \rangle = (Z + \mathrm{Re}(\Delta f) + \mathrm{i}\,\mathrm{Im}(\Delta f)) \frac{N_A \rho_m}{M}. \tag{2.27}$$

Vztah je pro jednoduchost uveden pro materiál z jednoho druhu atomů s protonovým číslem Z, molární hmotností M a hustotou materiálu ρ_m. N_A je Avogadrova konstanta, Δf je korekce rozptylového faktoru, která závisí pro daný materiál na vlnové délce záření – závislost je demonstrována v kapitole 5.7.

2.5.1 Vlnová rovnice

Pro popis užijeme dynamické teorie rozptylu, která vychází z vlnové rovnice:

$$(\Delta + K^2)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \hat{V}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}), \tag{2.28}$$

kde K představuje velikost dopadajícího vlnového vektoru, $K = 2\pi/\lambda$. Potenciál v tomto případě má tvar:

$$\hat{V} = \mathrm{graddiv} - K^2 \chi(\boldsymbol{r}). \tag{2.29}$$

Tato vlnová rovnice se řeší exaktně pomocí Blochových vln:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{h}} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{r}} = e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}} \sum_{\boldsymbol{h}} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\boldsymbol{r}}, \quad \chi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{h}} \chi_{\boldsymbol{h}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\boldsymbol{r}}, \tag{2.30}$$

kde $\boldsymbol{k}_h = \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{h}$, $\boldsymbol{k}_0$ je vlnový vektor z první Brillouinovy zóny a $\boldsymbol{h}$ je vektor reciproké mříže. Dosadíme-li do (2.28) potenciál (2.29), uvážíme-li, že $\Delta = \mathrm{graddiv} - \mathrm{rot\,rot}$, a dosadíme Fourierovy řady (2.30), dostáváme:

$$\sum_{\boldsymbol{h}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{r}} \left[(K^2 \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h}} - |\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{h}}|^2 \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h},\boldsymbol{h}}) + K^2 \sum_{\boldsymbol{p}} \chi_{\boldsymbol{h}-\boldsymbol{p}} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{p}} \right] = 0, \tag{2.31}$$

což je nekonečný systém algebraických rovnic, na rozdíl od jedné diferenciální rovnice (2.28). V této rovnici je $\boldsymbol{E}_{h,h}$ komponenta $\boldsymbol{E}_h$ kolmá ke $\boldsymbol{k}_h$. Nyní máme nekonečný set lineárních algebraických rovnic pro neznámou Fourierovu komponentu $\boldsymbol{E}_h$:

$$(|\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{h}}|^2 \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h},\boldsymbol{h}} - K^2 \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{h}}) / K^2 = \sum_{\boldsymbol{p}} \chi_{\boldsymbol{h}-\boldsymbol{p}} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{p}}. \tag{2.32}$$

Z těchto rovnic stačí vybrat ty, kde je nenulové $\boldsymbol{E}_h$. Jestliže záření nedifraktuje (rtg. reflektivita), můžeme přijmout tzv. jednovlnnou aproximaci, kdy uvažujeme $\boldsymbol{h} = 0$ (první suma ve vztahu (2.30) obsahuje jen jeden člen):

$$K^2 \boldsymbol{E}_0 - k_0^2 \boldsymbol{E}_0 = -K^2 \chi_0 \boldsymbol{E}_0, \tag{2.33}$$

a z této rovnice můžeme vyjádřit k_0:

$$(K^2(1+\chi_0)-k_0^2)\boldsymbol{E}_0 = 0 \Rightarrow k_0 = k \equiv nK = K\sqrt{1+\chi_0}. \tag{2.34}$$

Jestliže je polonekonečný vzorek ozářen rovinnou vlnou s vlnovým vektorem $\boldsymbol{K}$, laterální složka vlnového vektoru rovnoběžná s rovinou rozhraní $\boldsymbol{K}_{\|}$ se při odrazu i průchodu rozhraním zachovává, složka kolmá k rozhraní K_z při odrazu změní znaménko a pro složku prošlého vlnového vektoru $\boldsymbol{k}$ kolmou k rozhraní platí za použití $k_{\|}^2 + k_z^2 = k^2$ a disperzního vztahu (2.34):

$$\begin{gathered} \boldsymbol{K}_{\|} = \boldsymbol{K}_{R\|} = \boldsymbol{k}_{\|}, \\ K_z = -K_{Rz}, \\ k_z = -\sqrt{n^2K^2 - K_{\|}^2} \Rightarrow k_z = -K\sqrt{n^2 - \cos^2\alpha}, \end{gathered} \tag{2.35}$$

kde znaménko u odmocniny je vybráno podle orientace vlny prošlé rozhraním a α je úhel dopadu paprsku s rovinou vzorku. Vztah pro k_z lze zjednodušit při použití $n = 1-\delta$, kde δ je velmi malé:

$$k_z \cong -K\sqrt{\sin^2\alpha - 2\delta}. \tag{2.36}$$

Až do tzv. kritického úhlu $a_c = \sqrt{2\delta}$ je složka k_z ryze imaginární, nastává totální odraz. Toto platí při zanedbání absorpce, při uvážení komplexní části n dochází k mírnému poklesu odražené intenzity i pro úhly menší než α_c (a také k zaoblení hrany totálního odrazu).

2.5.2 Podmínky spojitosti

Při průchodu záření rozhraním mezi dvěma různými materiály se zachovávají laterální složky elektrické a magnetické intenzity, které jsou vzájemně spojeny vztahem $\boldsymbol{H} \propto \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E}$. Definujme záření lineárně polarizované v rovině dopadu jako P polarizaci, záření lineárně polarizované kolmo k rovině dopadu jako S polarizaci. Amplituda elektrické intenzity dopadajícího záření je označena E_0, odraženého záření E_R a intenzita záření prošlého rozhraním E_T. Vlnové vektory dopadajícího, odraženého a prošlého záření jsou postupně $\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{k}_R$, a $\boldsymbol{k}_T$.

Pokud ozáříme polonekonečný vzorek rovinnou vlnou v S polarizaci, pak platí ze spojitosti laterálních složek elektrické a magnetické intenzity:

$$\begin{gathered} E_0 + E_R = E_T \\ E_0 k_{0z} + E_R k_{Rz} = E_T k_{Tz}. \end{gathered} \tag{2.37}$$

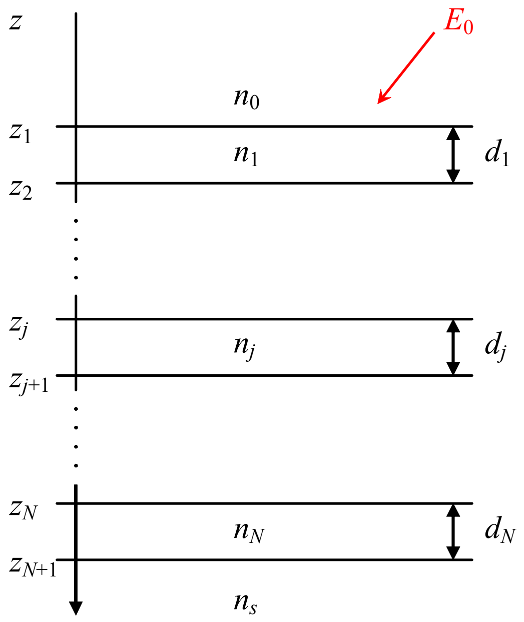
Pokud uvážíme, že $k_{0z} = -k_{Rz}$, pak řešením uvedené soustavy jsou Fresnelovy koeficienty r_S a t_S:

$$\begin{gathered} E_R = r_S \cdot E_0, \quad E_T = t_S \cdot E_0, \\ r_S = \frac{k_{0z} - k_{Tz}}{k_{0z} + k_{Tz}}, \quad t_S = \frac{2k_{0z}}{k_{0z} + k_{Tz}}. \end{gathered} \tag{2.38}$$

V případě P polarizace se ve Fresnelových koeficientech objevuje navíc index lomu n, protože ten je ale přibližně roven jedné, jsou koeficienty pro S a P polarizaci prakticky stejné, a stačí tak uvažovat jen jednu polarizaci, v našem případě S.

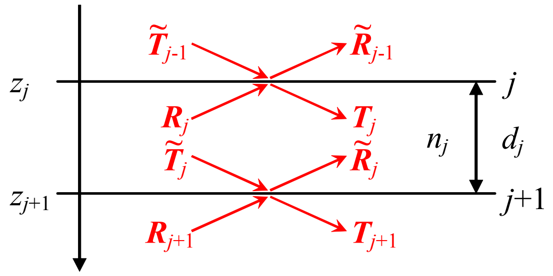
2.5.3 Maticová symbolika

Mějme vrstevnatou strukturu (multivrstvu) N hladkých rovnoběžných vrstev o tloušťkách d_j z materiálů o indexu lomu n_j. Vakuum nad multivrstvou má index lomu n_0, vrstvy jsou indexovány od vrchní j = 1 po spodní j = N. Index lomu substrátu je n_s. Rozhraní j se nachází mezi vrstvou s indexem j-1 a j, poloha rozhraní na ose z je z_j. Vlnový vektor ve vrstvě j má tvar $\boldsymbol{k}_{Tj} = (\boldsymbol{k}_{\|}, k_{jz})$ a $\boldsymbol{k}_{Rj} = (\boldsymbol{k}_{\|}, -k_{jz})$, přičemž laterální složka se průchodem multivrstvou nemění. Na strukturu dopadá záření o amplitudě E_0:



Obrázek 2.1: Struktura multivrstvy.

Průchod záření vrstvou j lze popsat pomocí amplitud odražené a prošlé vlny R_j a T_j těsně pod rozhraním j a amplitudami $\tilde{R}_j$ a $\tilde{T}_j$ po průchodu vrstvou, tj. nad rozhraním j+1, jak je naznačeno na obrázku:



Obrázek 2.2: Schématické znázornění situace ve vrstvě j.

Pro tyto amplitudy platí vztah:

$$\tilde{R}_j = e^{-\mathrm{i}k_{jz}\cdot d_j}\cdot R_j,\qquad \tilde{T}_j = e^{\mathrm{i}k_{jz}\cdot d_j}\cdot T_j. \tag{2.39}$$

Průchod záření rozhraním j+1 lze popsat pomocí amplitud $\tilde{R}_j$ a $\tilde{T}_j$ vlny prošlé vrstvou j a amplitud po průchodu rozhraním R_{j+1} a T_{j+1}, za uvážení podmínek spojitosti:

$$\tilde{T}_j + \tilde{R}_j = T_{j+1} + R_{j+1},\qquad k_{jz}(\tilde{T}_j - \tilde{R}_j) = k_{j+1z}(T_{j+1} - R_{j+1}). \tag{2.40}$$

Rovnice (2.40) spolu s (2.39) umožňuje vypočíst amplitudy vlny po průchodu jedním rozhraním. V multivrstvách bývá rozhraní velký počet, na každém dochází k průchodu a odrazu záření a vlny spolu interferují. Proto je výhodné přistoupit k maticovému značení:

$$\boldsymbol{E}_j = \begin{pmatrix} T_j \\ R_j \end{pmatrix},\quad \hat{\boldsymbol{K}}_j = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ k_{jz} & -k_{jz} \end{pmatrix},\quad \hat{\boldsymbol{\Phi}}_j = \begin{pmatrix} e^{\mathrm{i}k_{jz}d_j} & 0 \\ 0 & e^{-\mathrm{i}k_{jz}d_j} \end{pmatrix}. \tag{2.41}$$

Pomocí tohoto značení je možné rovnice (2.40) přepsat do tvaru:

$$\hat{\boldsymbol{K}}_j\hat{\boldsymbol{\Phi}}_j\boldsymbol{E}_j = \hat{\boldsymbol{K}}_{j+1}\boldsymbol{E}_{j+1}, \tag{2.42}$$

ze kterého můžeme vyjádříme $\boldsymbol{E}_j$:

$$\boldsymbol{E}_j = \hat{\boldsymbol{\Phi}}_j^{-1}\hat{\boldsymbol{K}}_j^{-1}\hat{\boldsymbol{K}}_{j+1}\boldsymbol{E}_{j+1}. \tag{2.43}$$

Násobením matic tak můžeme spočítat amplitudy vlny ve vrstvě j, známe-li amplitudy ve vrstvě j+1. Je výhodné vyjádřit součin $\hat{\boldsymbol{K}}_j^{-1}\hat{\boldsymbol{K}}_{j+1}$ pomocí Fresnelových koeficientů (2.38) pro rozhraní j+1 jako:

$$\hat{\boldsymbol{R}}_{j+1} = \hat{\boldsymbol{K}}_j^{-1}\hat{\boldsymbol{K}}_{j+1} = \frac{1}{t_{s\,j+1}}\begin{pmatrix} 1 & r_{s\,j+1} \\ r_{s\,j+1} & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.44}$$

Matice $\hat{\boldsymbol{R}}_{j+1}$ vyjadřuje průchod záření rozhraním j+1 a matice $\hat{\boldsymbol{\Phi}}_j^{-1}$ průchod vrstvou j. Pro multivrstvu můžeme najít vztah mezi vlnou dopadající na povrch a vlnou v substrátu opakováním sekvence (2.43):

$$\boldsymbol{E}_0 = \hat{\boldsymbol{\Phi}}_0^{-1}\hat{\boldsymbol{R}}_1\hat{\boldsymbol{\Phi}}_1^{-1}\hat{\boldsymbol{R}}_2\hat{\boldsymbol{\Phi}}_2^{-1}...\hat{\boldsymbol{\Phi}}_N^{-1}\hat{\boldsymbol{R}}_s\boldsymbol{E}_s. \tag{2.45}$$

Předpokládáme-li polonekonečný substrát, pak obsahuje pouze prošlou vlnu (nemůže dojít k odrazu), přičemž amplitudu prošlé vlny v substrátu lze volit libovolně:

$$\boldsymbol{E}_s = \begin{pmatrix} T_s \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.46}$$

Výsledný vektor $\boldsymbol{E}_0$ obsahuje amplitudu vlny dopadající na povrch T_0 (= E_0) a amplitudu odražené vlny R_0 dané interferencí všech odražených vln v multivrstvě. Reflektivita multivrstvy je daná výrazem:

$$R = \left|\frac{R_0}{T_0}\right|^2. \tag{2.47}$$

Při výpočtu spočteme vlnové vektory a Fresnelovy koeficienty postupně od povrchu multivrstvy k substrátu a v opačném pořadí pak amplitudy prošlých a odražených vln.

2.5.4 Rtg. reflektivita a drsnost rozhraní

Drsnost rozhraní zásadně ovlivňuje odrazivost rozhraní. Zatímco popis vlnového pole z předchozí kapitoly (amplitudy R a T) je potřebný pro výpočet difrakce na krystalitech v multivrstvě, drsnost rozhraní není při difrakci uvažována. Fresnelovy koeficienty s opravou na drsnost rozhraní pro rozhraní j jsou proto uvedeny bez odvození (opět například [27,28]):

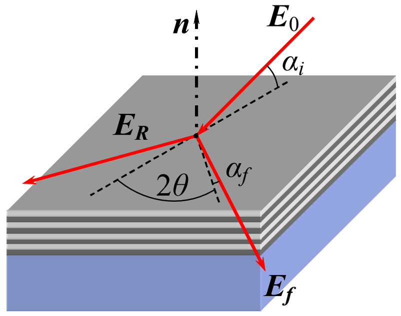
$$t_j' = t_j e^{\frac{\sigma_j^2}{2}(k_{j-1z}-k_{jz})^2}, \quad r_j' = r_j e^{-2\sigma_j^2 k_{j-1z}k_{jz}}, \tag{2.48}$$

kde σ_j^2 je střední kvadratická drsnost rozhraní j. Tyto vztahy jsou využity při simulaci a fitování měření rtg. reflektivity v dalších kapitolách.

2.6 Prášková difrakce na multivrstvách v GID uspořádání

V této kapitole se budeme věnovat teorii práškové difrakce na polykrystalických multivrstvách v nekoplanární grazing-incidence diffraction (GID) geometrii, která byla publikována v [6]. V GID uspořádání dopadá vlna $\boldsymbol{E}_0$ na povrch multivrstvy pod malým úhlem dopadu α_i, který je srovnatelný s kritickým úhlem. Vlnové pole v multivrstvě je dáno interferencí vln prošlých a odražených od jednotlivých rozhraní – vzniká primární stojatá vlna. Tato vlna difraktuje na krystalitech v polykrystalických částech multivrstvy. Difraktovaná vlna se opět od rozhraní odráží – vzniká sekundární stojatá vlna, a vlnu $\boldsymbol{E}_f$ vycházející ze vzorku detekujeme pod malým úhlem výstupu α_f. Kromě vlny $\boldsymbol{E}_f$ můžeme

detekovat i odraženou vlnu $\boldsymbol{E_R}$ (rtg. reflektivita). Úhel mezi rovinou dopadu, v níž leží vektor $\boldsymbol{E}_0$, a rovinou výstupu, v níž leží vektor $\boldsymbol{E_f}$, je difrakční úhel 2θ. Dochází k difrakci na rovinách kolmých k povrchu:



Obrázek 2.3: Grazing-incidence diffraction (GID).

Intenzita difrakce závisí na poloze krystalitů vůči primární stojaté vlně, tj. bude silnější v krystalitech v místě kmiten této vlny a naopak zanedbatelná v místech uzlů. Polohy kmiten a uzlů primární stojaté vlny závisí na úhlu dopadu α_i, v případě sekundární vlny na úhlu výstupu α_f. Laděním těchto úhlů lze určovat silněji a slaběji difraktující oblasti v multivrstvě.

2.6.1 Metoda DWBA

Diferenciální účinný průřez difrakce dσ je definován jako poměr toku částic rozptýlených do úhlu dΩ ku hustotě toku dopadajících částic a lze jej spočíst pomocí potenciálu z vlnové rovnice (2.28). V případě Fraunhoferovy aproximace (pro polykrystaly plně platná) lze použít vztah [27]:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{16\pi^2}\left|\left\langle E_f^* \middle| \hat{V} \middle| E_0 \right\rangle\right|^2, \tag{2.49}$$

kde * značí, že vlna E_f je má převrácený časový chod, význam středování je objasněn v rovnicích (2.53). Rozptylový proces je možné popsat pomocí DWBA aproximace (Distored-Wave Born approximation). Potenciál z vlnové rovnice lze podle DWBA rozdělit dle vztahu:

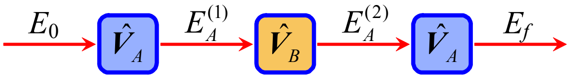
$$\hat{\boldsymbol{V}} = \hat{\boldsymbol{V}}_A + \hat{\boldsymbol{V}}_B, \tag{2.50}$$

kde $\hat{\boldsymbol{V}}_A$ je neporušený rozptylový potenciál amorfní multivrstvy s hladkými rozhraními, tento rozptyl je řešen přesně (dynamicky) – rtg. reflektivita z kapitoly 2.5. Potenciál $\hat{\boldsymbol{V}}_B$ reprezentuje rozptyl na krystalitech (poruchu) a výpočet je proveden přibližně – kinematicky. Tento potenciál je možné popsat vztahem:

$$\hat{\boldsymbol{V}}_B(\boldsymbol{r}) = K^2 \sum_{j=1}^{N} \sum_{n} \chi_{\boldsymbol{h}j} \Omega_{jn}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{jn}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn})}, \tag{2.51}$$

kde suma $\sum_j$ běží přes všechny vrstvy v multivrstvě, $\sum_n$ běží přes všechny krystality ve vrstvě j, $\chi_{\boldsymbol{h}j}$ je $\boldsymbol{h}$-tý koeficient Fourierova rozvoje susceptibility ve vrstvě j, $\boldsymbol{h}_{jn}$ je vektor reciproké mříže krystalitu n ve vrstvě j, Ω_{jn} je tvarová funkce tohoto krystalitu (nulová mimo objem krystalitu a rovna jedné uvnitř) a $\boldsymbol{R}_{jn}$ je polohový vektor krystalitu.

Schématické znázornění rozptylového procesu je na obrázku:



Obrázek 2.4: Rozptylový proces.

Dopadající vlna E_0 je rozptýlena potenciálem $\hat{V}_A$ a vzniká stojatá vlna $E_A^{(1)}$, která difraktuje na krystalitech – potenciál $\hat{V}_B$. Difraktovaná vlna $E_A^{(2)}$ je opět rozptylována potenciálem $\hat{V}_A$ (opět vzniká stojatá vlna) a detekujeme vlnu E_f. Podstatou metody DWBA je předpoklad, že obě vlny $E_A^{(1)}$ i $E_A^{(2)*}$ jsou nezávislá řešení vlnové rovnice. $E_A^{(1)}$ popisuje vlnu excitovanou dopadající vlnou E_0, $E_A^{(2)*}$ pak vlnu, která by vznikla, pokud by na vzorek dopadla vlna E_f^*, tj. časově převrácená výstupní vlna E_f. Stojatou vlnu ve vrstvě j je možné vyjádřit jako součet amplitudy odražené a prošlé vlny (kapitola 2.5.3):

$$\begin{aligned} E_{Aj}^{(1)}(\boldsymbol{r}) &= e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\parallel}^{(1)}\boldsymbol{r}_{\parallel}}\left(T_j^{(1)} e^{\mathrm{i}k_{jz}^{(1)}(z-z_j)} + R_j^{(1)} e^{-\mathrm{i}k_{jz}^{(1)}(z-z_j)}\right)\omega_j(\boldsymbol{r}), \\ E_{Aj}^{(2)}(\boldsymbol{r}) &= e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\parallel}^{(2)*}\boldsymbol{r}_{\parallel}}\left(T_j^{(2)*} e^{\mathrm{i}k_{jz}^{(2)*}(z-z_j)} + R_j^{(2)*} e^{-\mathrm{i}k_{jz}^{(2)*}(z-z_j)}\right)\omega_j(\boldsymbol{r}). \end{aligned} \tag{2.52}$$

Mimo vrstvu j jsou vlny $E_{Aj}^{(1)}$ a $E_{Aj}^{(2)}$ nulové, což je zajištěno tvarovou funkcí vrstvy ω_j, která je rovna jedné ve vrstvě j a rovna nule mimo tuto vrstvu, tj. tato tvarová funkce zaručí, že ve směru z bude vlnové pole vrstvy j nenulové jen v intervalu od z_j do $(z_j + d_j)$. Zavedeme-li značení ve tvaru:

$$\begin{aligned} v_A &= \left\langle E_A^{(2)*} \middle| \hat{V}_A \middle| E_0 \right\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, E_A^{(2)*}(\boldsymbol{r}) \hat{V}_A(\boldsymbol{r}) E_0(\boldsymbol{r}), \\ v_B &= \left\langle E_A^{(2)*} \middle| \hat{V}_B \middle| E_A^{(1)} \right\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, E_A^{(2)*}(\boldsymbol{r}) \hat{V}_B(\boldsymbol{r}) E_A^{(1)}(\boldsymbol{r}), \end{aligned} \tag{2.53}$$

kde * je časové převrácení (neboli komplexní sdružení), můžeme výraz pro diferenciální účinný průřez napsat jako [27,28,29]:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{16\pi^2}\left\langle \left| v_A + v_B \right|^2 \right\rangle, \tag{2.54}$$

kde středování probíhá přes všechny možné velikosti a tvary krystalitů, přes všechny jejich orientace (náhodný směr $\boldsymbol{h}_{jn}$) a rozložení (náhodné $\boldsymbol{R}_{jn}$). Umocněním vztahu (2.54) dostáváme:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{16\pi^2}\left[\left| v_A \right|^2 + 2\,\mathrm{Re}(v_A \langle v_B \rangle^*) + \left\langle \left| v_B \right|^2 \right\rangle \right], \tag{2.55}$$

kde jsme využili to, že v_A není náhodné, tj. nestředuje se. První dva členy v hranaté závorce představují koherentní část rozptylu (zrcadlový rozptyl), který v našem případě není zajímavý. Poslední člen obsahuje nekoherentní, difúzní rozptyl (rozptyl do jiných směrů), který potřebujeme spočíst, ale i příspěvek ke koherentnímu rozptylu. Tento příspěvek ale difúzní část rozptylu neovlivní, tj. můžeme počítat diferenciální účinný průřez jako:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{16\pi^2}\left\langle |v_B|^2 \right\rangle = \frac{1}{16\pi^2}\left\langle v_B v_B{}^* \right\rangle. \tag{2.56}$$

V dalším textu spočteme maticový element v_B, provedeme jeho umocnění a středování.

2.6.2 Výpočet v_B

Nejprve spočteme element v_B podle vztahu (2.53), kde využijeme potenciálu ze vztahu (2.51) a vlnových polí (2.52). Vlnová pole jsou v (2.52) uvedena pro vrstvu j, výsledné vlnové pole je dáno součtem přes všechny vrstvy. Dosazením a užitím komplexního sdružení * dostáváme:

$$\begin{aligned} v_B = K^2 \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{l=1}^{N} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\parallel}^{(2)}\boldsymbol{r}_{\parallel}} \left(T_j^{(2)} e^{-\mathrm{i}k_{jz}^{(2)}(z-z_j)} + R_j^{(2)} e^{\mathrm{i}k_{jz}^{(2)}(z-z_j)}\right) \times \\ \times e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\parallel}^{(1)}\boldsymbol{r}_{\parallel}} \left(T_i^{(1)} e^{\mathrm{i}k_{iz}^{(1)}(z-z_i)} + R_i^{(1)} e^{-\mathrm{i}k_{iz}^{(1)}(z-z_i)}\right) \times \\ \times \omega_j(\boldsymbol{r})\, \omega_i(\boldsymbol{r}) \sum_n \chi_{\boldsymbol{h}l} \Omega_{ln}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{ln}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}_{ln}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{ln})}. \end{aligned} \tag{2.57}$$

Při dosazení vztahů pro potenciál a vlnové pole do (2.53) sčítací index obecně nemusí být stejný. Pokud uvážíme tvarové funkce vrstev a krystalitů, pak dospějeme k závěru, že pouze pro $j = i = l$ je výraz (2.57) nenulový (a tímto odstraníme tvarové funkce vrstev). Dále můžeme sumu přes vrstvy umístit před integraci a také využít vztahů pro prošlý a odražený vlnový vektor (viz začátek kapitoly 2.5.3):

$$\begin{aligned} v_B = K^2 \sum_{j=1}^{N} \chi_{\boldsymbol{h}j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \left(T_j^{(2)} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{Tj}^{(2)}\boldsymbol{r}} e^{\mathrm{i}k_{jz}^{(2)}z_j} + R_j^{(2)} e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{Rj}^{(2)}\boldsymbol{r}} e^{-\mathrm{i}k_{jz}^{(2)}z_j}\right) \times \\ \times \left(T_j^{(1)} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{Tj}^{(1)}\boldsymbol{r}} e^{-\mathrm{i}k_{jz}^{(1)}z_j} + R_j^{(1)} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{Rj}^{(1)}\boldsymbol{r}} e^{\mathrm{i}k_{jz}^{(1)}z_j}\right) \times \sum_n \Omega_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn})}. \end{aligned} \tag{2.58}$$

Nyní roznásobíme závorky obsahující amplitudy vlnových polí:

$$\begin{aligned} v_B = K^2 \sum_{j=1}^{N} \chi_{\boldsymbol{h}j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \Big(T_j^{(2)} T_j^{(1)} e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{Tj}^{(2)}-\boldsymbol{k}_{Tj}^{(1)})\boldsymbol{r}} e^{\mathrm{i}(k_{jz}^{(2)}-k_{jz}^{(1)})z_j} + T_j^{(2)} R_j^{(1)} e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{Tj}^{(2)}-\boldsymbol{k}_{Rj}^{(1)})\boldsymbol{r}} e^{\mathrm{i}(k_{jz}^{(2)}+k_{jz}^{(1)})z_j} + \\ + R_j^{(2)} T_j^{(1)} e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{Rj}^{(2)}-\boldsymbol{k}_{Tj}^{(1)})\boldsymbol{r}} e^{-\mathrm{i}(k_{jz}^{(2)}+k_{jz}^{(1)})z_j} + R_j^{(2)} R_j^{(1)} e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{Rj}^{(2)}-\boldsymbol{k}_{Rj}^{(1)})\boldsymbol{r}} e^{-\mathrm{i}(k_{jz}^{(2)}-k_{jz}^{(1)})z_j}\Big) \times \sum_n \Omega_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn})}. \end{aligned} \tag{2.59}$$

Integrační meze jsou v laterálním směru $\pm\infty$, ve směru z je integrace ve vrstvě j provedena od z_j do $z_j + d_j$. Pokud budeme uvažovat, že ve směru z je velikost krystalitů stejná jako tloušťka vrstvy j, tj. d_j, pak můžeme integrační obor v ose z rozšířit na $\pm\infty$, neboť tvarová funkce krystalitu zaručí, že mimo vrstvu j bude integrace nulová. Pro zjednodušení výrazu (2.59) je výhodné zavést značení z tabulky, $\boldsymbol{Q}$ představuje rozptylový vektor:

α	$A_{j\alpha}$	$\boldsymbol{Q}_{j\alpha}$
1	$T_j^{(2)}T_j^{(1)}$	$\boldsymbol{k}_{Tj}^{(2)} - \boldsymbol{k}_{Tj}^{(1)}$
2	$T_j^{(2)}R_j^{(1)}$	$\boldsymbol{k}_{Tj}^{(2)} - \boldsymbol{k}_{Rj}^{(1)}$
3	$R_j^{(2)}T_j^{(1)}$	$\boldsymbol{k}_{Rj}^{(2)} - \boldsymbol{k}_{Tj}^{(1)}$
4	$R_j^{(2)}R_j^{(1)}$	$\boldsymbol{k}_{Rj}^{(2)} - \boldsymbol{k}_{Rj}^{(1)}$

Tabulka 2.2: Značení procesů rozptylu.

Použitím výrazů z tabulky a správným seřazením sum a sčítanců dostáváme:

$$v_B = K^2 \sum_{j=1}^{N} \chi_{\boldsymbol{h}j} \sum_{\alpha=1}^{4} A_{j\alpha} e^{\mathrm{i}Q_{j\alpha z} z_j} \sum_n \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{r}}\, \Omega_{jn}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{jn}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}_{jn}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{jn})}. \tag{2.60}$$

Uvedený výraz upravíme tak, aby v něm vystupovala Fourierova transformace tvarové funkce:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \Omega(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}) e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h})(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})}. \tag{2.61}$$

S uvážením vztahu (2.61) vztah (2.60) přejde na:

$$v_B = K^2 \sum_{j=1}^{N} \chi_{\boldsymbol{h}j} \sum_{\alpha=1}^{4} A_{j\alpha} e^{\mathrm{i}Q_{j\alpha z} z_j} \sum_n e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} \Omega_{jn}^{FT}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{jn}). \tag{2.62}$$

Nyní spočteme výraz $v_B v_B^*$:

$$\begin{aligned} |v_B|^2 = {} & K^4 \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N} \chi_{\boldsymbol{h}j}\chi_{\boldsymbol{h}i}^* \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} A_{j\alpha}\, e^{\mathrm{i}Q_{j\alpha z} z_j} A_{i\beta}^*\, e^{-\mathrm{i}Q_{i\beta z}^* z_i} \times \\ & \times \sum_n \sum_m e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{i\beta}^*\boldsymbol{R}_{im}} \Omega_{jn}^{FT}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{jn}) \Omega_{im}^{FT*}(\boldsymbol{Q}_{i\beta} - \boldsymbol{h}_{im}). \end{aligned} \tag{2.63}$$

2.6.3 Středování přes polohy krystalitů

Výraz $v_B v_B^*$ bude středován přes náhodné polohy krystalitů – přes jejich polohový vektor $\boldsymbol{R}_{jn}$ a $\boldsymbol{R}_{im}$. Z výrazu (2.63) tak potřebujeme počítat střední hodnotu členů:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{i\beta}^*\boldsymbol{R}_{im}} \Omega_{jn}^{FT}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{jn}) \Omega_{im}^{FT*}(\boldsymbol{Q}_{i\beta} - \boldsymbol{h}_{im}) \right\rangle. \tag{2.64}$$

Zbylé členy výrazu (2.63) jistě na poloze krystalitů nezávisí. Pokud bude poloha krystalitů, daná příslušným vektorem $\boldsymbol{R}$, nezávislá na jejich orientaci (natočení), velikosti a tvaru, a naopak, můžeme středování přes polohy omezit na:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{i\beta}^*\boldsymbol{R}_{im}} \right\rangle. \tag{2.65}$$

V praxi toto zjednodušení nemusí platit. Bude-li se například ve vzorku nacházet krystalit velmi odlišné velikosti od ostatních, pak tento ovlivní polohy sousedních krystalitů. Přijmeme-li ale předpoklad, že ve vzorku jsou si podobné krystality, které se vzájemně neovlivňují, můžeme toto zjednodušení použít.

Dalším zjednodušením je nezávislost poloh krystalitů v jedné vrstvě na poloze krystalitů v jiných vrstvách. Rozmístění krystalitů ve vrstvě může ovlivnit profil rozhraní, a ten pak rozmístění krystalitů v sousední vrstvě, nicméně v případě běžných multivrstev (tj. střídání dvou vrstev z různých materiálů, navíc často jeden materiál amorfní a druhý polykrystalický) můžeme tyto vlivy zanedbat. Pro $j \neq i$ jsou tak vektory $\boldsymbol{R}_{jn}$ a $\boldsymbol{R}_{im}$ nezávislé, a pokud jsou dvě veličiny nezávislé, pak můžeme střední hodnotu jejich součinu psát jako součin středních hodnot. Výraz (2.65) můžeme upravit na tvar:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} \right\rangle \left\langle e^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}^*_{i\beta}\boldsymbol{R}_{im}} \right\rangle, \quad j \neq i. \tag{2.66}$$

Rozepíšeme-li první člen, dostáváme:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha\|}\boldsymbol{R}_{jn\|}} e^{-\mathrm{i}Q_{j\alpha z}R_{jnz}} \right\rangle = \left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha\|}\boldsymbol{R}_{jn\|}} \right\rangle \left\langle e^{-\mathrm{i}Q_{j\alpha z}R_{jnz}} \right\rangle, \tag{2.67}$$

kde jsme opět rozepsali střední hodnotu součinu na součin středních hodnot, protože souřadnice krystalitu v ose z není nijak závislá na jeho laterální poloze. Laterální složka rozptylového vektoru $\boldsymbol{Q}_{j\alpha\|}$ je čistě reálná, neboť laterální složky vlnových vektorů jsou reálné. Laterální složka polohového vektoru $\boldsymbol{R}_{jn\|}$ je zcela náhodná. Střední hodnota přes soubor $\boldsymbol{R}_{jn\|}$ je tak dána střední hodnotou čísel na komplexní jednotkové kružnici, což je nula, tj. všechny členy ve výrazu (2.63) pro $j \neq i$ jsou nulové.

Nyní se zaměřme na členy, kde $j = i$ a $n \neq m$, tj. středování přes polohy různých krystalitů ve stejné vrstvě. Pokud budeme předpokládat, že i ve stejné vrstvě jsou polohy krystalitů nezávislé, můžeme střední hodnotu psát jako:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}_{j\alpha}\boldsymbol{R}_{jn}} \right\rangle \left\langle e^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}^*_{j\beta}\boldsymbol{R}_{jm}} \right\rangle, \quad j = i, \quad n \neq m. \tag{2.68}$$

Střední hodnota je ze stejných důvodů jako u (2.67) rovna nule, tj. jediný nenulový člen ve vztahu (2.63) je pro $j = i$ a $n = m$, protože poté z (2.65) získáme:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}-\boldsymbol{Q}^*_{j\beta})\boldsymbol{R}_{jn}} \right\rangle = \left\langle e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha\|}-\boldsymbol{Q}_{j\beta\|})\boldsymbol{R}_{jn\|}} \right\rangle \left\langle e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jnz}} \right\rangle. \tag{2.69}$$

Středování je rozděleno na laterální a kolmou složku ze stejného důvodu jako u (2.67). Protože laterální část rozptylového vektoru je reálná, odpadá její komplexní sdružení. Laterální složky všech čtyř variant rozptylového vektoru (Tabulka 2.2) jsou stejné (laterální složka vlnových vektorů je stejná), proto bude člen $(\boldsymbol{Q}_{j\alpha\|} - \boldsymbol{Q}_{j\beta\|}) = 0$ a první střední hodnota z pravé strany rovnice (2.69) je rovna jedné. Zbývá tak středovat:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jnz}} \right\rangle \tag{2.70}$$

přes složku z polohového vektoru krystalitu. Tato složka ale není zcela náhodná, minimálně musí hodnota R_{jnz} ležet uvnitř vrstvy j. Budeme-li uvažovat model, kde rozměr krystalitů

v ose z je roven tloušťce vrstvy, pak $R_{jnz} = R_{jz}$ je konstanta stejná pro všechny krystality ve vrstvě j. Středováním konstanty získáme opět tu samou konstantu, tj.:

$$\left\langle e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jz}} \right\rangle = e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jz}}. \tag{2.71}$$

Vztah pro diferenciální účinný průřez po středování přes polohy krystalitů bude:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\left\langle |v_B|^2 \right\rangle}{16\pi^2} = \frac{K^4}{16\pi^2} \sum_{j=1}^{N} |\chi_{\boldsymbol{h}j}|^2 \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} A_{j\alpha}\, e^{\mathrm{i}Q_{j\alpha z}z_j} A^*_{j\beta}\, e^{-\mathrm{i}Q^*_{j\beta z}z_j} \times \\ \times e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jz}} \sum_n \left\langle \Omega^{FT}_{jn}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{jn})\Omega^{FT*}_{jn}(\boldsymbol{Q}_{j\beta} - \boldsymbol{h}_{jn}) \right\rangle.\end{aligned} \tag{2.72}$$

Nyní si všimneme součinu:

$$e^{\mathrm{i}Q_{j\alpha z}z_j}\, e^{-\mathrm{i}Q^*_{j\beta z}z_j}\, e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})R_{jz}} = e^{-\mathrm{i}(Q_{j\alpha z}-Q^*_{j\beta z})(R_{jz}-z_j)}. \tag{2.73}$$

Pro vertikální polohu krystalitů platí $R_{jz} = z_j + d_j/2$. Pro diagonální členy s $\alpha = \beta$ je rozdíl rozptylových vektorů čistě imaginární, výraz (2.73) je pak reálný a představuje absorpci na vzdálenosti $d_j/2$, kterou můžeme zanedbat a položit výraz (2.73) roven jedné. Pokud $\alpha \neq \beta$, pak se výraz (2.73) skládá jak z reálné části vyjadřující absorpci, kterou opět můžeme zanedbat, tak i z komplexní části – fázového posuvu. Uvážíme-li, že vzdálenost $d_j/2$ je velmi malá, pak tento posuv můžeme zanedbat také. Tímto zjednodušením bylo tak položeno $R_{jz} = z_j$ ve vztahu (2.73) a (2.72) přejde na:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\left\langle |v_B|^2 \right\rangle}{16\pi^2} = \frac{K^4}{16\pi^2} \sum_{j=1}^{N} |\chi_{\boldsymbol{h}j}|^2 \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} A_{j\alpha}\, A^*_{j\beta} \sum_n \left\langle \Omega^{FT}_{jn}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{jn})\Omega^{FT*}_{jn}(\boldsymbol{Q}_{j\beta} - \boldsymbol{h}_{jn}) \right\rangle. \tag{2.74}$$

2.6.4 Středování přes tvary, velikosti a orientace krystalitů

V předchozí kapitole jsme uvažovali rozměr všech krystalitů v ose z shodný s tloušťkou příslušné vrstvy. Budeme-li předpokládat, že všechny krystality mají stejný sférický tvar, pak je dán i rozměr krystalitů v laterálním směru. V tomto případě odpadá středování přes tvary a velikosti krystalitů a součet středních hodnot ve vztahu (2.74) můžeme nahradit násobením konstantou N_j, která vyjadřuje počet krystalitů ve vrstvě j:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\left\langle |v_B|^2 \right\rangle}{16\pi^2} = \frac{K^4}{16\pi^2} \sum_{j=1}^{N} N_j\, |\chi_{\boldsymbol{h}j}|^2 \sum_{\alpha=1}^{4}\sum_{\beta=1}^{4} A_{j\alpha}\, A^*_{j\beta} \left\langle \Omega^{FT}_{j}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_{j})\Omega^{FT*}_{j}(\boldsymbol{Q}_{j\beta} - \boldsymbol{h}_{j}) \right\rangle. \tag{2.75}$$

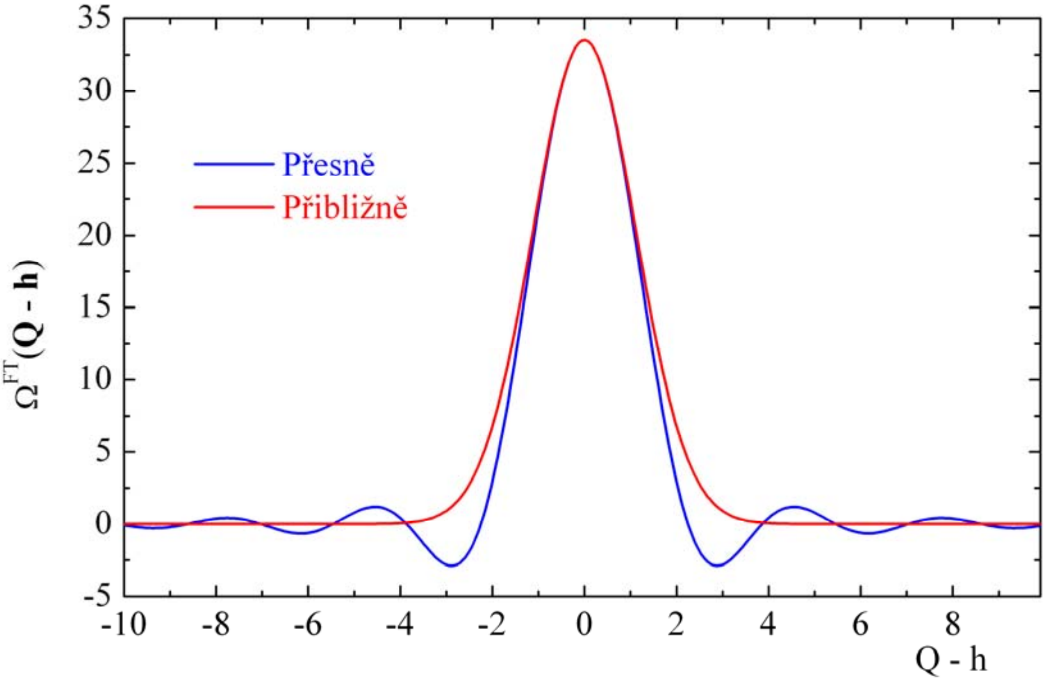
Nyní zbývá poslední středování přes náhodné orientace krystalitů, tj. přes směry vektoru reciproké mříže $\boldsymbol{h}_j$. Podle vztahu (2.61) nejprve spočítejme Fourierovu transformaci tvarové funkce sférického krystalitu s poloměrem R_K. Po výpočtu dostáváme (viz Apendix B):

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}) = \frac{4\pi}{|\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}|^3}\left[\sin(|\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}|R_K) - |\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}|R_K \cos(|\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}|R_K)\right]. \tag{2.76}$$

Středování této transformace tvarové funkce není analyticky řešitelné, proto zavedeme přibližnou FT sférického krystalitu:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h}) = \frac{4\pi}{3} R_K^3 e^{-0.1((\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h})R_K)^2}. \tag{2.77}$$

Srovnání (2.77) s (2.76) je na obrázku:



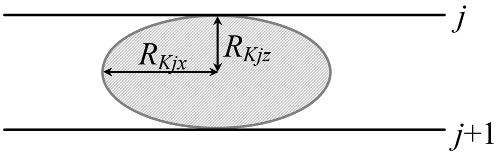
Obrázek 2.5: Srovnání přesné a přibližné FT sférického krystalitu, $R_K = 2$.

Označme střední hodnotu ze vztahu (2.75) jako korelační funkci W_j, pro kterou s využitím (2.77) a po středování přes všechny směry vektoru $\boldsymbol{h}_j$ (nikoliv velikosti $\boldsymbol{h}_j$, ta je konstantní) dostáváme (viz Apendix C):

$$\begin{aligned} W_j &= \left\langle \Omega_j^{FT}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha} - \boldsymbol{h}_j)\Omega_j^{FT*}(\boldsymbol{Q}_{j\beta} - \boldsymbol{h}_j) \right\rangle = \\ &= \left(\frac{4\pi}{3} R_{Kj}^3\right)^2 e^{-0.1R_K^2(Q_{j\alpha}^2 + Q_{j\beta}^{*2} + 2h_j^2)} \frac{\sinh(0.2R_{Kj}^2 h_j \left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha} + \boldsymbol{Q}_{j\beta}^*\right|)}{0.2R_{Kj}^2 h_j \left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha} + \boldsymbol{Q}_{j\beta}^*\right|}. \end{aligned} \tag{2.78}$$

Tvar krystalitů obvykle není sférický, v laterálním směru bývají rozměry jiné než ve vertikálním (v ose z). Nejjednodušší způsob vyjádření této skutečnosti je změna tvaru krystalitů ze sféry na rotační elipsoid, s rozměrem v laterálním směru $2R_{Kx}$ a ve směru vertikálním $2R_{Kz}$ (Obrázek 2.6). Výpočet korelační funkce pro eliptické krystality je obdobný, stačí nahradit $\boldsymbol{Q} \to \boldsymbol{Q}'$ a $\boldsymbol{h} \to \boldsymbol{h}'$, kde nový rozptylový vektor a vektor difrakční mříže jsou definovány vztahy:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{Q}' &= (R_{Kx}Q_x, R_{Kx}Q_y, R_{Kz}Q_z), \\ \boldsymbol{h}' &= (R_{Kx}h_x, R_{Kx}h_y, R_{Kz}h_z). \end{aligned} \tag{2.79}$$



Obrázek 2.6: Schéma krystalitu ve vrstvě *j*.

Pro novou přibližnou FT tvarové funkce dostáváme:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{Q}'-\boldsymbol{h}') = \frac{4\pi}{3}(R_{Kx}^2 R_{Kz})e^{-0.1(\boldsymbol{Q}'-\boldsymbol{h}')^2}. \tag{2.80}$$

A pro novou korelační funkci:

$$W_j = \left(\frac{4\pi}{3}R_{Kjx}^2 R_{Kjz}\right)^2 e^{-0.1(Q_{j\alpha}'^2+Q_{j\beta}'^{*2}+2h_j'^2)}\frac{\sinh(0.2h_j'\left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}'+\boldsymbol{Q}_{j\beta}'^*\right|)}{0.2h_j'\left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}'+\boldsymbol{Q}_{j\beta}'^*\right|}. \tag{2.81}$$

Zbývá vyjádřit velikost vektoru $\boldsymbol{h}'$ pomocí velikosti vektoru $\boldsymbol{h}$. Ve výpočtu totiž potřebujeme jen velikost vektoru reciproké mříže, a tu určíme ze vztahu $h = 2\pi / d_{hkl}$. Při měření v GID geometrii jsou difrakční roviny kolmé na povrch, tj. vektor reciproké mříže má pouze laterální složku. Můžeme psát:

$$\begin{gathered}\boldsymbol{h} = (h_x, h_y, 0), \quad h = \sqrt{h_x^2 + h_y^2}, \\ \boldsymbol{h}' = (R_{Kx}h_x, R_{Kx}h_y, 0), \quad h' = R_{Kx}\sqrt{h_x^2 + h_y^2}, \\ \Rightarrow h' = R_{Kx}h.\end{gathered} \tag{2.82}$$

Nyní máme odvozeny všechny potřebné vztahy pro výpočet účinného průřezu difrakce. Zopakujme si podmínky, za kterých jsme k těmto vztahům dospěli:

- Rozptyl na potenciálu $\hat{V}_A$ (multivrstvě) je vypočten dynamicky, na $\hat{V}_B$ (krystalitech) kinematicky.
- Rozhraní vrstev jsou hladká.
- Polohy krystalitů nejsou ovlivněny jejich tvarem, velikostí nebo orientací a ani vzájemně se krystality neovlivňují.
- V laterálním směru je poloha krystalitů náhodná, ve vertikálním směru (v ose *z*) mají všechny krystality v dané vrstvě stejnou polohu.
- Všechny krystality v dané vrstvě mají tvar stejného rotačního elipsoidu a jejich velikost v ose *z* odpovídá tloušťce vrstvy.
- Orientace krystalitů je náhodná – neexistuje textura.

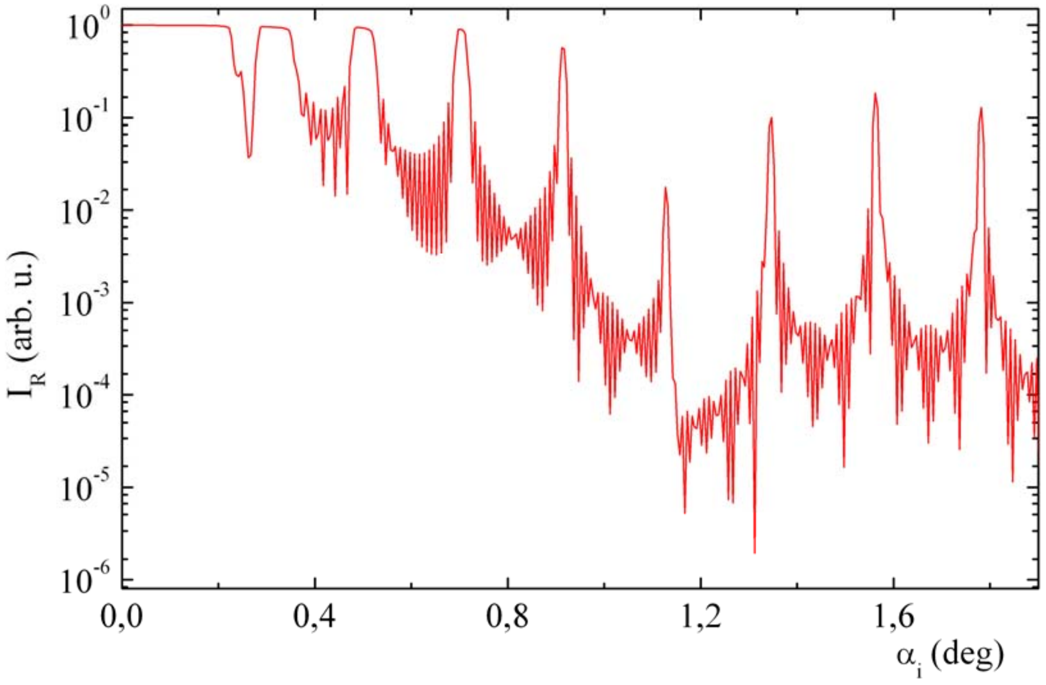
Pokud by ve vzorku existovala textura, tj. nějaký preferovaný směr vektoru $\boldsymbol{h}_j$, a pokud by textura byla ve všech vrstvách stejná, pak by neměla na difraktovanou intenzitu vliv. Různou texturu v různých vrstvách je možné započíst pomocí počtu krystalitů N_j ve vrstvě, tj. změnit počet krystalitů, které se účastní difrakce. Tímto číslem lze i zohlednit různou „amorfnost“ vrstev – zda jsou krystality v laterálním směru těsně vedle sebe nebo jsou od sebe vzdáleny a mezi nimi je amorfní prostor. Ukázka programu, který počítá difrakci stojaté vlny dle uvedené teorie, je v kapitole 4.6.

Předpoklad krystalitů s rozměrem v ose z shodným s tloušťkou vrstvy není velké omezení. Amorfnost vrstvy u rozhraní lze započíst rozdělením vrstvy na více vrstev, ukázka je v kapitole 3.

3 Numerické příklady

V této kapitole bude teorie difrakce stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách s hladkými rozhraními demonstrována sérií numerických simulací. Cílem těchto simulací je vytvoření představy o tvaru difrakčních křivek a vlivu jednotlivých parametrů.

Všechny simulace byly provedeny pro multivrstvu dvaceti period C/Ni na skleněném substrátu, tloušťka vrstev je 16 nm C a 4 nm Ni, kde vrstvy C jsou amorfní a Ni polykrystalické, rozhraní jsou hladká. Indexy lomu materiálů odpovídají tabulkovým (viz Apendix A), vlnová délka použitého záření je 8048 eV (CuKα). Tato multivrstva je podobná vzorku 4_Ni z kapitoly 5. Rozměry krystalitů ve vrstvách Ni jsou R_{Kx} = 2 nm a R_{Kz} = 10 nm, tj. krystality eliptického tvaru s rozměrem stejným jako tloušťka Ni vrstvy (ve směru kolmém k povrchu) a rozměrem 5x větším ve směru rovnoběžném s povrchem. Všechny simulace jsou pro difrakční maximum Ni 111 s difrakčním úhlem 2θ = 44,507°.

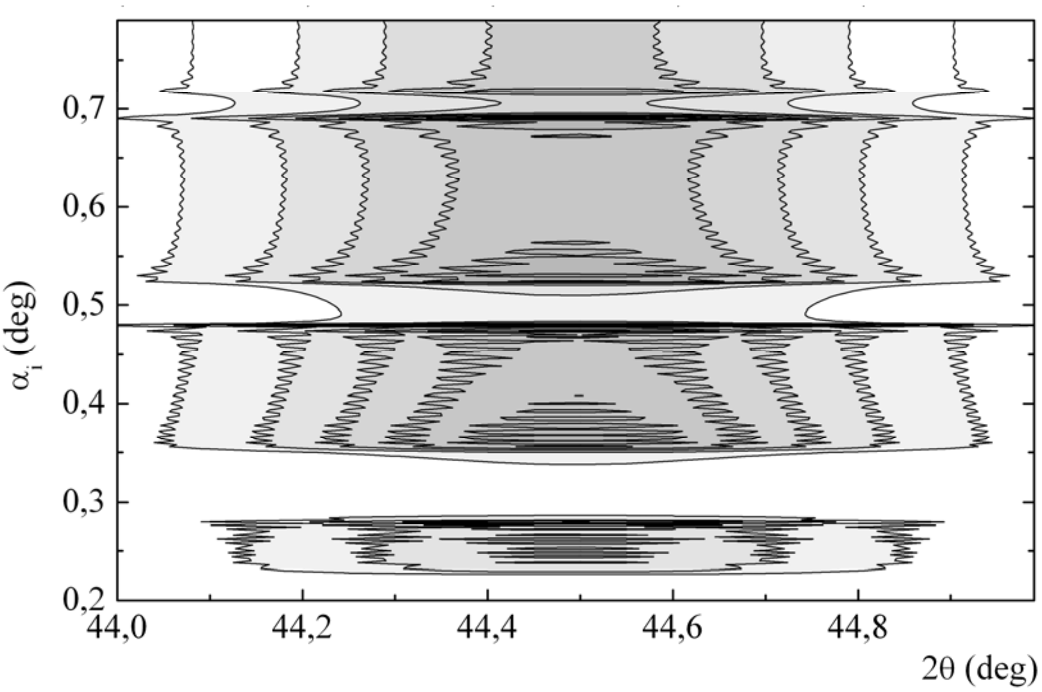


Obrázek 3.1: Rtg. reflektivita na ukázkové multivrstvě C/Ni.

Na prvním obrázku je ukázána rtg. reflektivita na této multivrstvě, výpočet je proveden bez drsnosti a s nulovou divergencí dopadajícího svazku. Pro úhel dopadu pod kritickým úhlem α_c záření nevniká do vzorku – nastává totální odraz. Jelikož je multivrstva složena ze dvou materiálů s různým indexem lomu, jsou na reflexní křivce patrné dvě hrany totálního odrazu, odpovídající kritickému úhlu uhlíku a následně niklu.

Jakmile záření vstoupí do materiálu, nastává interference vln odražených a prošlých a můžeme pozorovat:

- Hlavní (Braggovská) maxima, jejichž poloha souvisí s velikostí periody multivrstvy, tj. tloušťkou vrstev C+Ni.
- Vedlejší maxima – rychlé oscilace dané celkovou tloušťkou multivrstvy. Pokud jsou periody stejné, pak tloušťka multivrstvy je *N* násobek tlouštěk její periody a perioda rychlých oscilací je *N*-krát menší než perioda hlavních maxim. Mezi hlavními maximy je tak *N*-2 vedlejších maxim.
- Modulaci výšek hlavních reflexních maxim, která je daná vnitřní strukturou periody. Platí pravidlo: je-li poměr tlouštěk vrstev v periodě n/m, pak vyhasíná každé $m+n$-té hlavní maximum.



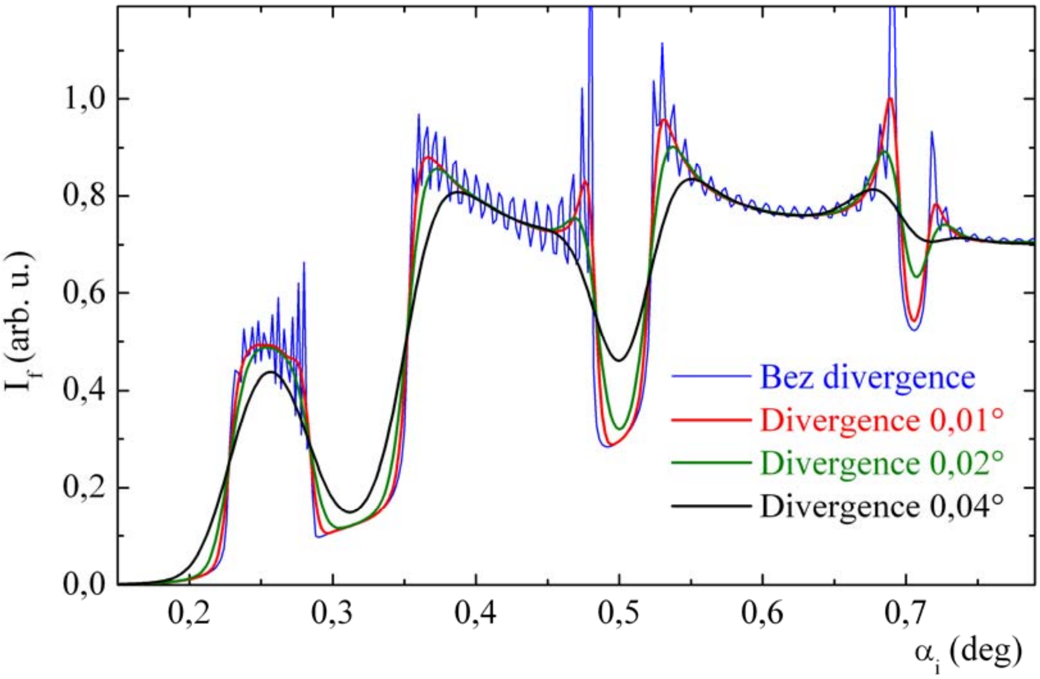
Obrázek 3.2: Ukázková multivrstva, difrakční mapa maxima Ni 111, 8048 eV. Krok vrstevnic je 1/10 maximální intenzity. Úhel výstupu $\alpha_f = 1°$.

Difraktovaná intenzita má ve směru úhlu 2θ přibližně „gaussovský" tvar daný tvarovou funkcí eliptického zrna – klasické difrakční maximum. Šířka FWHM je v tomto případě určena pouze velikostí krystalitů R_{Kx} a je nezávislá na úhlu dopadu α_i, protože krystality mají ve všech vrstvách Ni stejné rozměry R_{Kx}. Nastavením úhlu dopadu α_i lze ladit hloubku vniku, pokud by byly rozměry krystalitů R_{Kx} v různé hloubce různé, projevilo by se to i v šířce

maxima ve 2θ – v závislosti FWHM na α_i. Blíže bude ukázáno v kapitole 5.3.1 na konkrétním měření.

Ve směru úhlu α_i difraktovaná intenzita vykazuje charakteristické oscilace, tvar těchto křivek nezávisí na úhlu 2θ (pouze jejich intenzita). Naměřenou mapu je tak možné zintegrovat přes úhel 2θ a tím získat α_i scan s nižší hodnotou šumu.

V ukázkové mapě není započtena divergence svazku v úhlu α_i ani 2θ. Při měření vždy musíme divergenci uvažovat, na obrázku je simulace α_i scanu, který je konvoluován s Gaussovou funkcí různých šířek FWHM. Touto konvolucí je simulována divergence dopadajícího svazku (podrobněji v kapitole 4.5).



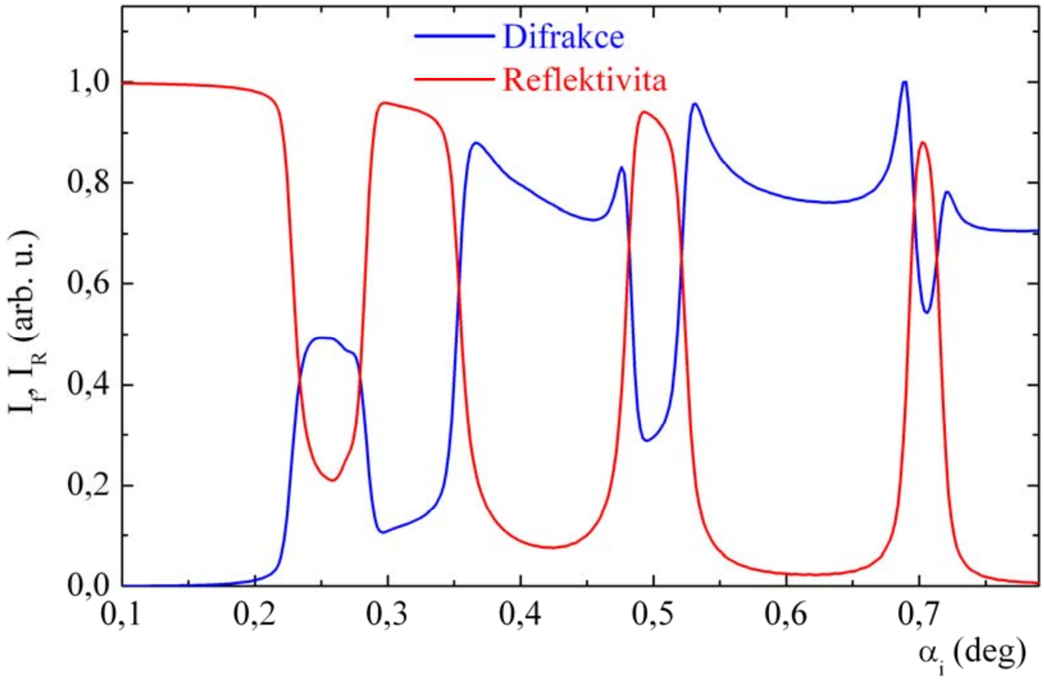
Obrázek 3.3: Simulace α_i scanu s různými divergencemi dopadajícího rtg. svazku. Číselná hodnota divergence přestavuje FWHM Gaussovy funkce, se kterou je scan konvoluován. Úhel výstupu $\alpha_f = 1°$.

Pokud není započtena divergence, na difrakční křivce jsou patrné jemné tloušťkové oscilace (obdoba tloušťkových oscilací v rtg. reflektivitě) dané celkovou tloušťkou multivrstvy. Při žádném z měření tyto oscilace pozorovány nebyly, což je jednak dáno divergencí svazku a jednak i šumem při měření.

Zvětšováním divergence svazku dochází k vyhlazování difrakční křivky. Z obrázku je možné udělat si představu o potřebné divergenci měřící aparatury, už divergence 0,04° vede k silnému vyhlazení křivek. Všechny další simulace budou spočteny s divergencí svazku 0,01°.

Oscilace v difrakční křivce mají přímou souvislost s rtg. reflektivitou. Pro malý úhel dopadu, kdy materiál totálně odráží, je intenzita difrakce nulová. Jen pokud by krystalická vrstva byla na povrchu multivrstvy (zde je na povrchu amorfní C), bylo by možné v této oblasti pozorovat

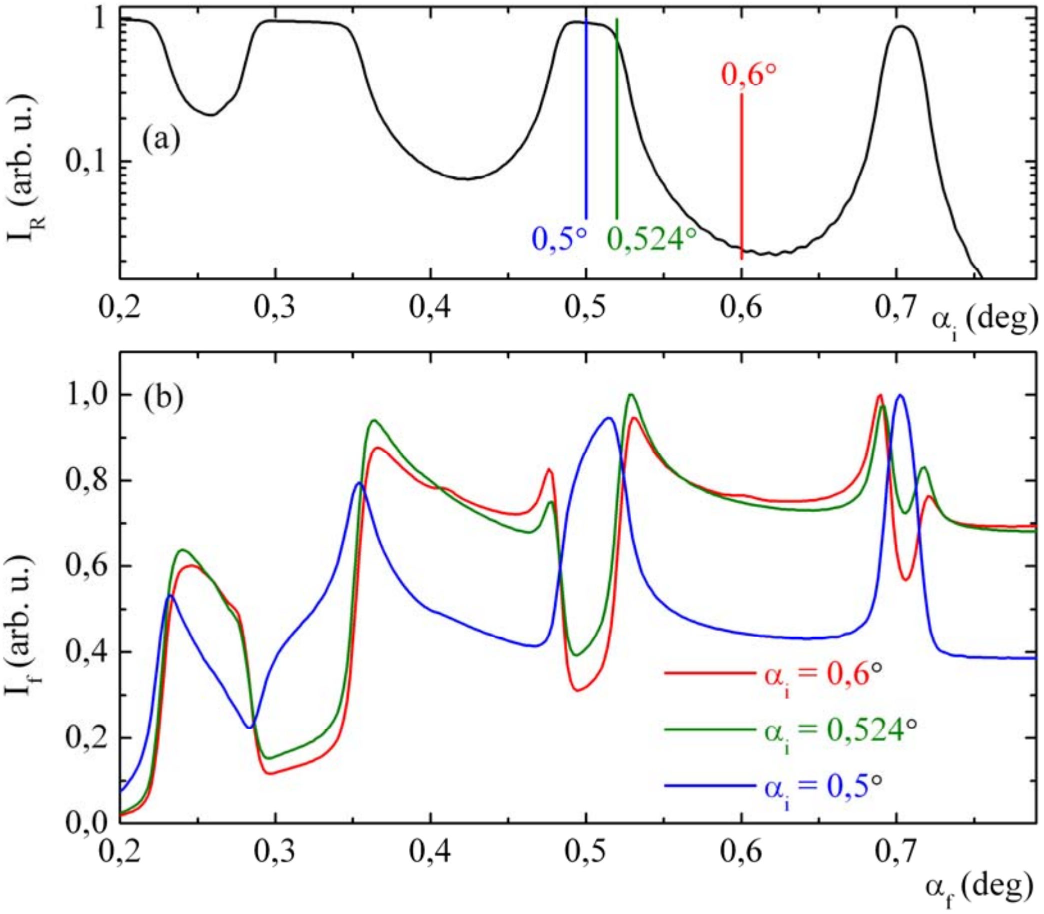
slabou difrakci evalescentní vlny. Jakmile záření vstoupí do objemu multivrstvy (tj. klesne reflektivita), vytvoří se stojatá vlna, která difraktuje na krystalitech. Minimum v odrazivosti má za následek maximum v difrakci a naopak. Rtg. reflektivita na obrázku byla spočtena pro hladká rozhraní, stejně jako difrakce stojaté vlny:



Obrázek 3.4: Simulace α_i scanu s intenzitou I_f a rtg. reflektivity s intenzitou I_R. Divergence svazku v obou případech stejná = 0,01°. Úhel výstupu α_f = 1°.

Za zmínku stojí skutečnost, že (jak bylo uvedeno) tvar α_i scanu nezávisí na difrakčním úhlu 2θ, a to jak v rámci jednoho maxima, tak celého 2θ scanu. Měřením na různých difrakčních maximech získáme pořád stejné α_i scany. Zároveň stejný tvar má difrakční křivka α_i i α_f scanu (jak plyne i z DWBA teorie). Na obrázku je scan v úhlu dopadu α_i pro úhel výstupu α_f = 1°, pokud bychom výpočet provedli opačně, tj α_f scan pro úhel dopadu 1°, tak by tvar křivek byl shodný.

Je-li je k dispozici lineárně pozičně citlivý detektor, je možné měřit i α_f scany, které se od α_i scanů budou lišit jen intenzitou a přístrojovými efekty (divergencí). Výhodou tohoto způsobu měření je možnost nastavení konkrétního úhlu dopadu. Opačný způsob, měření α_i scanu pro daný úhel výstupu α_f, je obtížně realizovatelné (malá difraktovaná intenzita). Tvar α_f scanu závisí na úhlu dopadu α_i, a jen tímto způsobem je možné získat různé tvary difrakčních křivek. Jiný tvar difrakční křivky nastává jen pro úhel dopadu v blízkém okolí maxima rtg. reflektivity a v tomto případě je také malá hloubka vniku, tj. projeví se případná hloubková nehomogenita multivrstvy.

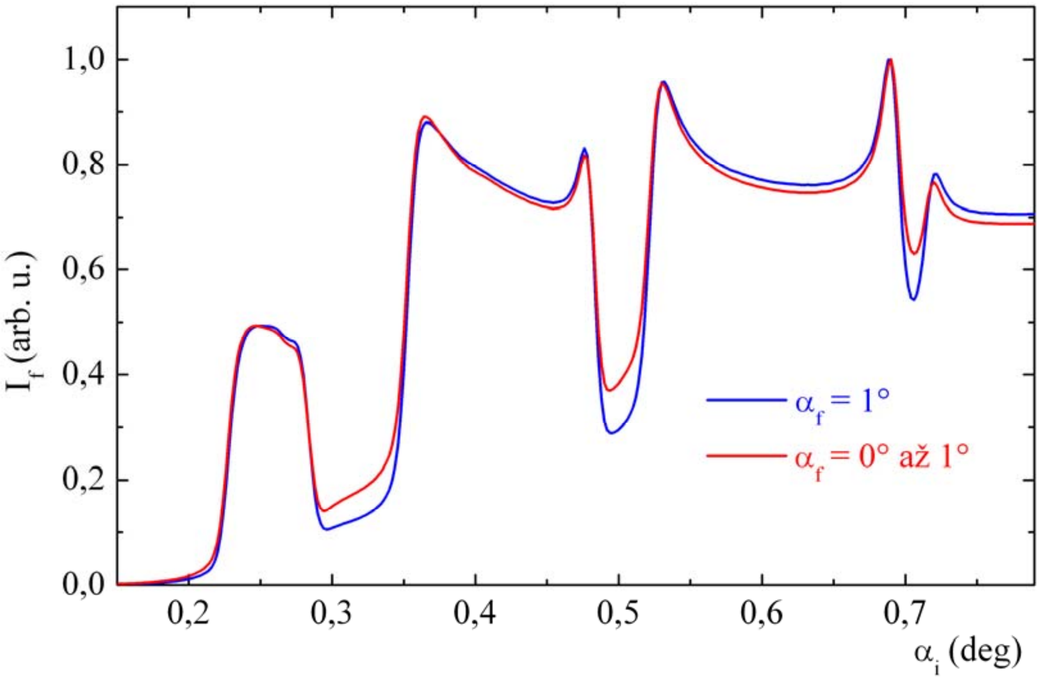


Obrázek 3.5: Rtg. reflektivita (a) a difrakce (b) ve směru α_f pro tři různé úhly dopadu α_i. Maximum intenzity difrakčních křivek je normováno na 1.

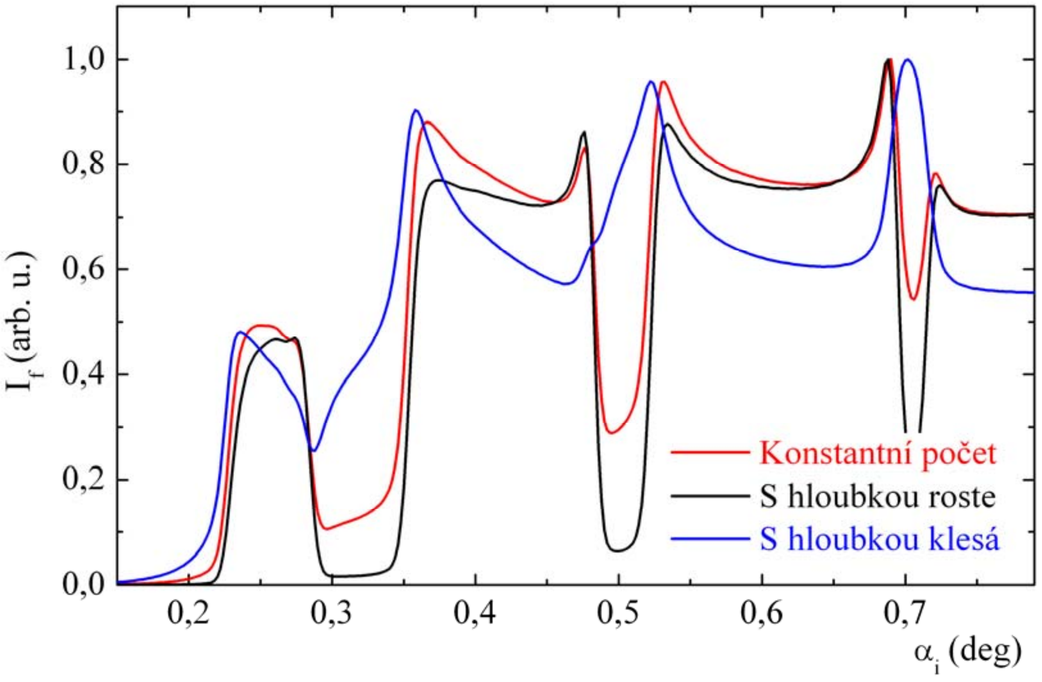
Jen pokud je úhel dopadu α_i v těsné blízkosti reflexního maxima, tak α_f scan má odlišný tvar (a menší intenzitu, hloubka vniku je malá), v ostatních případech je tvar α_f scanu vždy stejný (červená křivka na obrázku).

Při měření v laboratoři je difraktované záření integrováno přes určitý rozsah úhlů α_f, měření pro jeden konkrétní úhel α_f není možné. Předchozí ukázky α_i scanů byly pro pevný úhel $\alpha_f = 1°$ a integrace přes úhel výstupu α_f v tomto případě tvar difrakční křivky prakticky nezmění (ale zvýší intenzitu). Za mírné změny difrakční křivky po zintegrování můžou úhly α_f, které svojí velikostí odpovídají úhlům α_i kolem reflexního maxima (Obrázek 3.6).

Obrázek 3.7 ukazuje vliv různého počtu krystalitů ve vrstvách nebo různou texturu. Červená křivka je difrakce na multivrstvě, kde v každé vrstvě Ni je stejný počet (stejně velkých) krystalitů. Černá (modrá) křivka představuje situaci, kdy směrem do hloubky multivrstvy počet krystalitů v Ni vrstvách roste (klesá), a to tak, že ve vrstvě j je j-krát více (méně) krystalitů než v první Ni ($j = 2$) vrstvě. Tento efekt může být také způsoben závislostí textury Ni vrstev na hloubce, kdy je do difrakční polohy natočeno čím dál více (méně) krystalitů. Na tomto obrázku je zajímavá křivka, kdy počet krystalitů s hloubkou klesá – její tvar je velmi podobný α_f scanu při úhlu dopadu v reflexním maximu (Obrázek 3.5). Úbytek krystalitů s hloubkou tak správně má podobný vliv jako malá hloubka vniku.



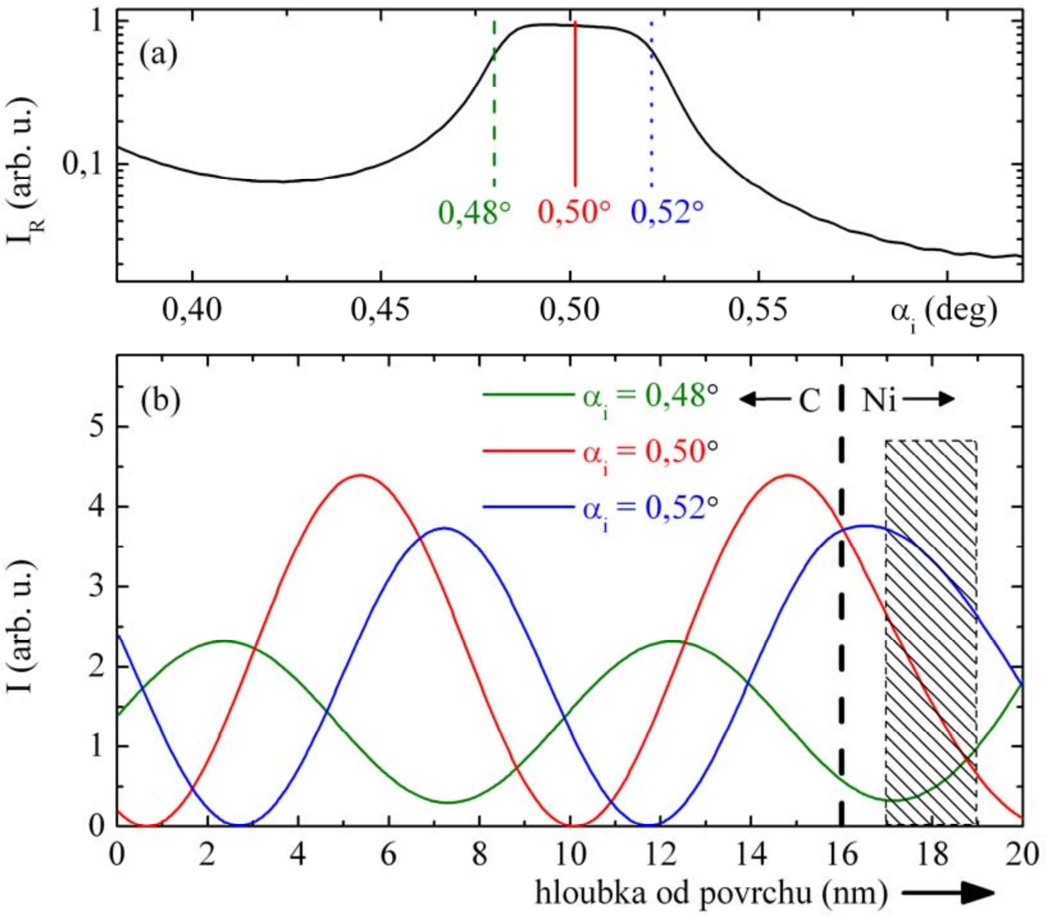
Obrázek 3.6: Srovnání α_i scanu s pevným úhlem výstupu $\alpha_f = 1°$ a s integrací přes úhel výstupu v rozsahu $\alpha_f = 0°$ až 1°.



Obrázek 3.7: Srovnání α_i scanu s různými počty krystalitů ve vrstvách Ni. Úhel výstupu $\alpha_f = 1°$.

Z dosavadního textu by se mohlo zdát, že difrakce stojaté vlny (α_i nebo α_f scany) nepřinášejí informace o multivrstvě, které nejsme schopni zjistit z rtg. reflektivity nebo práškové difrakce (2θ scanu) v symetrickém nebo GID uspořádání. Síla této metody ovšem spočívá v použití stojaté vlny – intenzita této vlny závisí na poloze ve vrstvě (ve směru kolmém k povrchu) a díky této vlastnosti lze rozhodnout o vnitřní struktuře vrstvy – zda je krystalická v celé tloušťce nebo zda je z části amorfní.

Na následujícím obrázku je detail jednoho reflexního maxima a tři průběhy intenzit stojaté vlny v závislosti na hloubce v první periodě multivrstvy pro tři různé úhly dopadu kolem zobrazeného reflexního maxima.

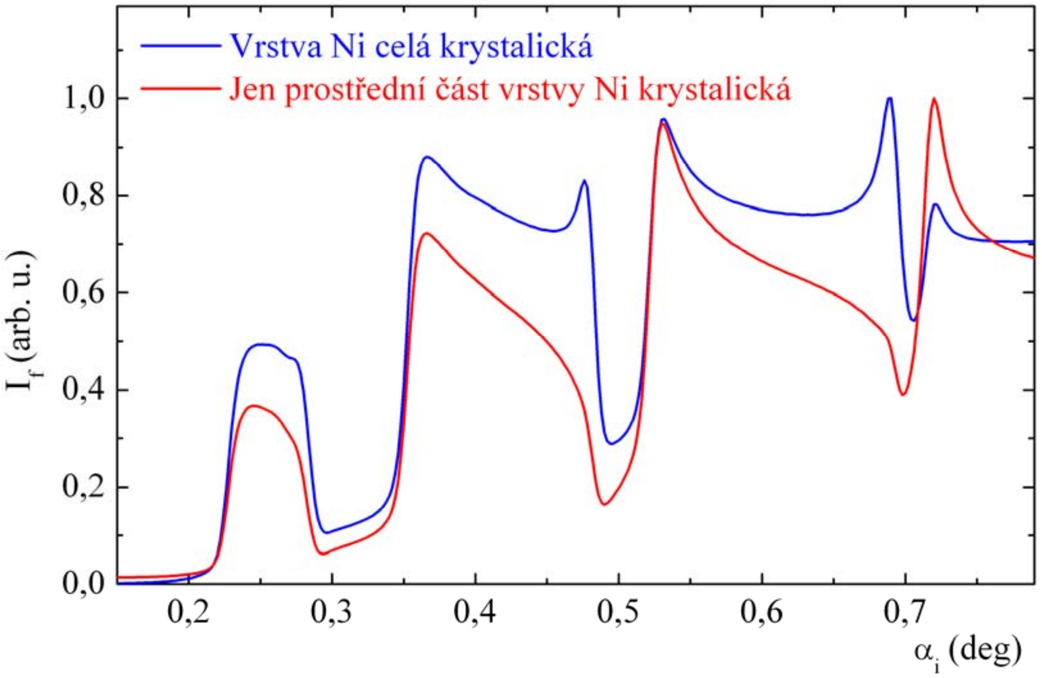


Obrázek 3.8: Rtg reflektivita (a) a intenzita stojaté vlny v první periodě multivrstvy pro tři různé úhly dopadu (b).

Vyšrafovaný obdélník představuje krystalickou část Ni vrstvy pro následující příklad. Je zřejmé, že na difrakci bude mít vliv poloha krystalické části a také její velikost, které určují, jaká část stojaté vlny bude difraktovat.

Poslední obrázek v této kapitole je ukázka vlivu krystaličnosti Ni vrstev. Na obrázku je jednak difrakční křivka v případě, že vrstvy Ni jsou krystalické v celé tloušťce, a pak situace (viz Obrázek 3.8), kdy je krystalická jen střední část Ni vrstev (vrstvy Ni jsou tvořeny 2 nm silnou

krystalickou částí mezi dvěmi 1 nm tlustými amorfními částmi). Difrakční křivka v tomto případě má podstatně odlišný tvar, zvláště pro vyšší úhly je tvar oscilací zcela jiný.



Obrázek 3.9: Simulace α_i scanu, vrstvy Ni celé krystalické (modře) a jen částečně krystalické (červeně). Ve druhém případě mají vrstvy Ni u povrchu a u dna amorfní část o síle 1 nm, tj. situace z předchozího obrázku.

4 Experimentální vybavení

Laboratorní experimenty byly provedeny na Ústavu fyziky kondenzovaných látek Masarykovy univerzity, synchrotronové měření pak v ESRF - The European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, Francie), beamline ID01. Obrázky vzorků z transmisního elektronového mikroskopu (kapitola 6.3.4) pochází z Elektrotechnického ústavu Slovenské akademie věd v Bratislavě. Přehled jednotlivých aparatur, jejichž popis bude dále v textu:

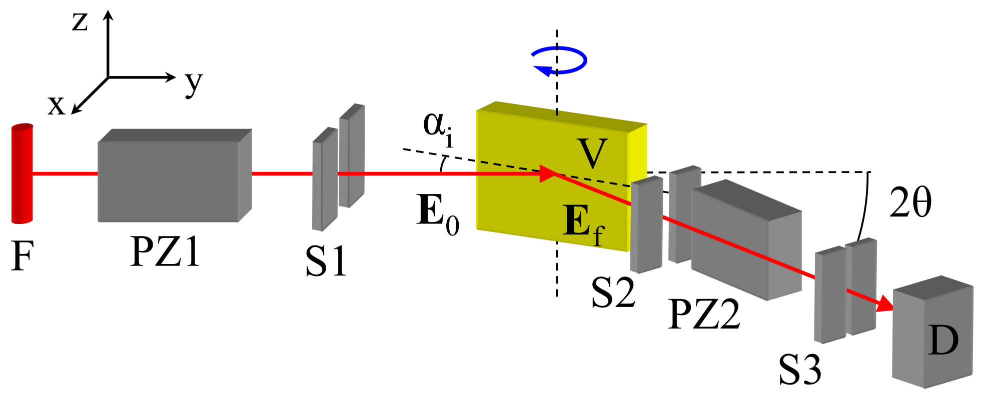
- „HUBER I“ – zařízení primárně určené pro měření rtg. reflektivity a práškové difrakce v symetrickém uspořádání.
- „HUBER II“ – zařízení po přestavbě, umožňující měření v GID geometrii (prášková difrakce v GID a α_i scany), ale i práškové difrakce v „klasické“ geometrii.
- ESRF, beamline ID01.

V dalších kapitolách o výsledcích měření je vždy uvedeno, na jaké aparatuře bylo měření provedeno. Následuje popis zařízení (dále bez uvozovek, název HUBER je odvozen od názvu výrobce goniometru).

4.1 Aparatura HUBER I

K měření práškové difrakce na rovinách rovnoběžných s povrchem (symetrické uspořádání), případně k měření na rovinách svírajících s povrchem nevelký úhel (měření s ofsetem), se v laboratoři v Brně využívá aparatura postavená na goniometru HUBER. Kromě difrakce je vhodná také k měření rtg. reflektivity.

Obrázek 4.1 představuje 3D schéma zařízení při pohledu zepředu – ramena se vzorkem a detektorem se otáčejí v horizontálním směru a vzorek je uchycen svisle. Obrázek zachycuje pozici při měření – rameno se vzorkem je vychýleno o úhel α_i a rameno s detektorem o úhel 2θ:



Obrázek 4.1: Schématický nákres aparatury HUBER I.

Vzorek V i detektor D se otáčí kolem společné osy rovnoběžné s osou z. Natočením vzorku se nastaví úhel dopadu α_i, natočením ramene detektoru pak úhel 2θ mezi primárním a difraktovaným svazkem. Často se místo označení úhlu dopadu jako α_i používá ω, zvláště při difrakci. Protože v celém textu práce je úhel dopadu značen α_i, bude toto označení preferováno. Pokud $\alpha_i = \theta$, pak se jedná o difrakci v symetrickém uspořádání.

Z čarového ohniska měděné rentgenky (8 mm ve směru z a 0,04 mm ve směru x) vychází svazek rtg. záření (na obrázku značen červeně) přes štěrbinu rentgenky (na obrázku není zakreslena), která má poměrně velký rozměr ve směru z (cca 10 mm) i ve směru x (cca 1,5 mm). Tento svazek je divergentní a nemonochromatický. Po dopadu a odraze na parabolickém Göblově zrcadle PZ1 se záření částečně monochromatizuje a z divergentního se stává téměř rovnoběžný svazek (podél osy y) s rozměry asi 10 mm ve směru z a 1,2 mm ve směru x. Tento svazek je omezen štěrbinou S1, která má mikrometrické nastavení ve směru osy x, ale jen velmi hrubé ve směru osy z (2 až 10 mm po dvou milimetrech).

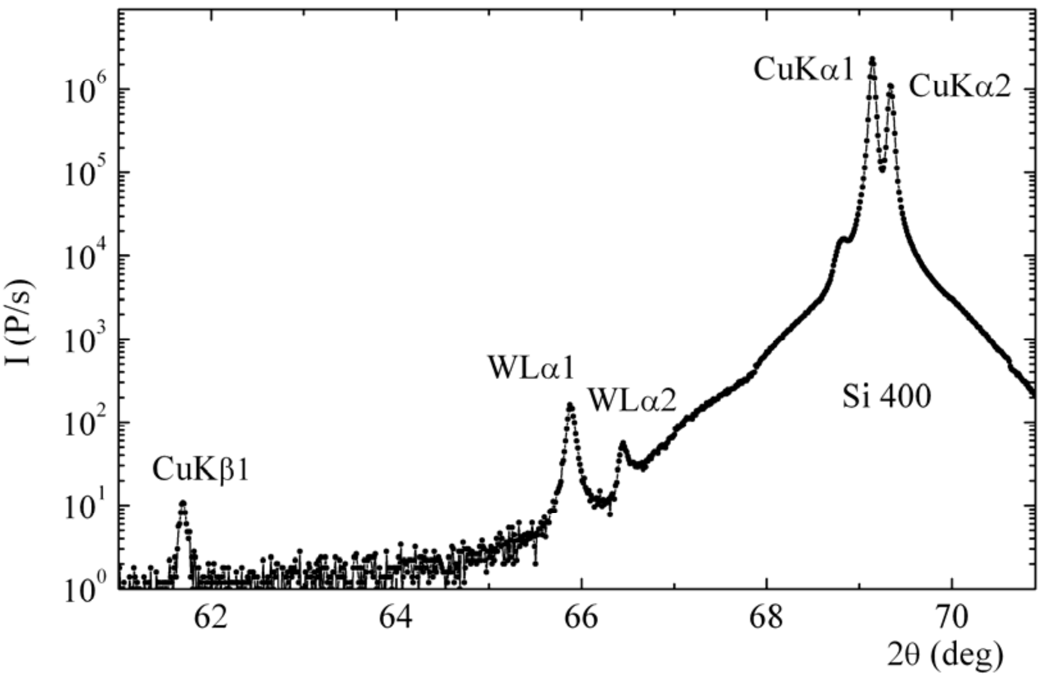
Záření dopadá na vzorek V a po odraze či difrakci na vzorku záření projde štěrbinou S2 a dopadá na druhé parabolické Göblovo zrcadlo PZ2 (značky OSMIC), kde se z rovnoběžného svazku stane sbíhavý (v rovině xy), který prochází přes štěrbinu S3 a hliníkové filtry (na obrázku nejsou zakresleny) a dopadá do scintilačního detektoru D (značky RADICON). Díky štěrbině S3, která má ve směru x velmi malý rozměr odpovídající rozměru ohniska rentgenky, tj. asi 0,04 mm, do detektoru dopadá jen původně skoro rovnoběžný svazek s téměř jednou vlnovou délkou (dublet CuKα). Ostatní paprsky, které mají jinou vlnovou délku či neměly rovnoběžný směr, jsou po odraze na PZ2 zaostřeny jinam a pak zachyceny touto štěrbinou.

Při měření rtg. difrakce, kdy úhel dopadu záření je velký, je štěrbina S1 před vzorkem nastavena na šířku ve směru x nejčastěji na 1 mm (využití celé šířky svazku z PZ1), při měření rtg. reflektivity, kdy je úhel dopadu malý, tj. ozářená plocha vzorku je velká, je šířka S1 nastavena nejčastěji na 0,2 mm (pro úhel dopadu 1° je ozářená délka na vzorku 11,5 mm, což je často srovnatelné s rozměrem vzorku). Štěrbina S2 je nastavena podle S1. Goniometr firmy Huber má minimální krok 10^{-4}°.

Aparatura umožňuje rotaci vzorku kolem osy kolmé na povrch (úhel rotace ψ), což je výhodné při určování textur, a tohoto pohybu bylo využito dále při přestavbě na GID

uspořádání. Aparatura je ovládána pomocí programu MAR, který byl vytvořen v programu MATLAB.

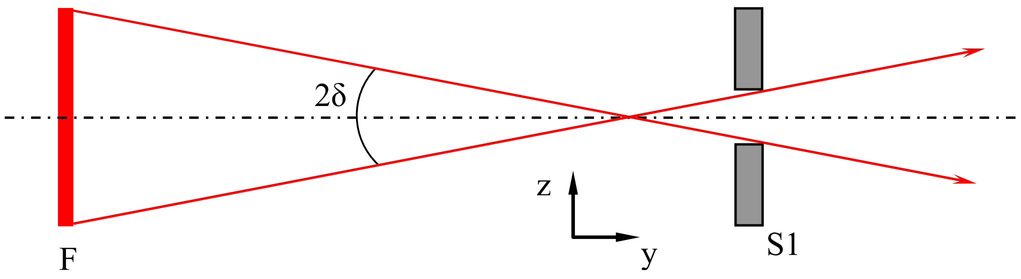
Dvojice parabolických zrcadel, která kromě rovnoběžnosti zajišťují i částečnou monochromatizaci svazku, je nastavena pro čáru CuKα. Rozlišit dublet CuKα1 a CuKα2 nemůže, ale poměrně účinně potlačuje čáru CuKβ. Spektrum měděné rentgenky aparatury HUBER I je ukázáno na následujícím obrázku, kde je zachycena difrakce na křemíkové desce s povrchem Si 100, tj. difrakce Si 400. Difrakční čáry wolframu jsou způsobeny odprašováním wolframové katody a následně naprášením wolframu na měděnou antikatodu. Osa y je v logaritmickém měřítku – intenzity jiných čar než CuKα jsou o několik řádů menší.



Obrázek 4.2: Spektrum Cu rentgenky, aparatura HUBER I, difrakce na Si 400.

K přístrojové funkci (kapitola 4.3.1) přispívá kromě výše uvedeného spektrálního složení záření také divergence (rozbíhavost) svazku δ, z rentgenky vychází divergentní svazek a je třeba ho kolimovat. V tomto uspořádání měření probíhá jen v rovině xy, tj. jen v horizontálním směru. Záření je v rovině xy dobře definované, divergence primárního svazku je asi 0,04° ve 2θ (což je dáno nenulovým rozměrem ohniska ve směru x). Profil primárního svazku je ukázán v další kapitole (Obrázek 4.10).

V rovině zy je svazek divergentní, divergenci omezuje pouze štěrbina S1. Velikost divergence můžeme odhadnout podle následujícího obrázku, díky velkému rozměru štěrbiny rentgenky použijeme přímo rozměr ohniska (tj. 8 mm):



Obrázek 4.3: K odhadu divergence v rovině *zy*.

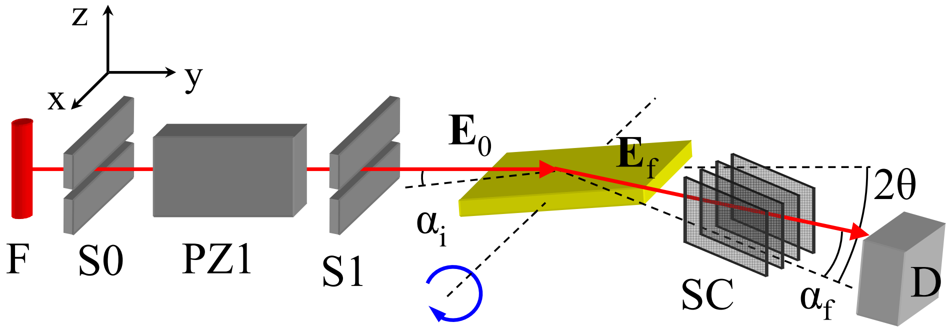
Na obrázku je úhlová vzdálenost dvou nejkrajnějších paprsků, které mohou projít štěrbinou S1, značena 2δ. V praxi se jako divergence obvykle označuje šířka profilu primárního svazku v polovině výšky (FWHM), což je hodnota oproti 2δ poloviční. Pro výpočet divergence musíme znát vzdálenost štěrbiny a ohniska a velikost štěrbiny a ohniska ve směru z:

$$\tan\delta = \frac{S1+F}{2L} \Rightarrow \quad \delta \approx \frac{S1+F}{2L}, \tag{4.1}$$

kde $S1$ je výška štěrbiny ve směru z, F je výška ohniska v tomto směru a L je vzdálenost ohnisko-štěrbina. Pro aparaturu HUBER I je F = 8 mm, L = 342 mm a $S1$ je měnitelné v rozmezí 2 až 10 mm, tj. divergence je rozsahu δ = (0,8 – 1,5)°. Jak je zřejmé z kapitoly 3, pro měření v GID uspořádání je nutná co nejmenší divergence v rovině *xy* i *zy*, a v tomto uspořádání tomu tak v rovině *zy* není. Jestliže potřebujeme měřit v GID uspořádání, pak řešením je jedině přestavba aparatury.

4.2 Aparatura HUBER II – přechodná konfigurace

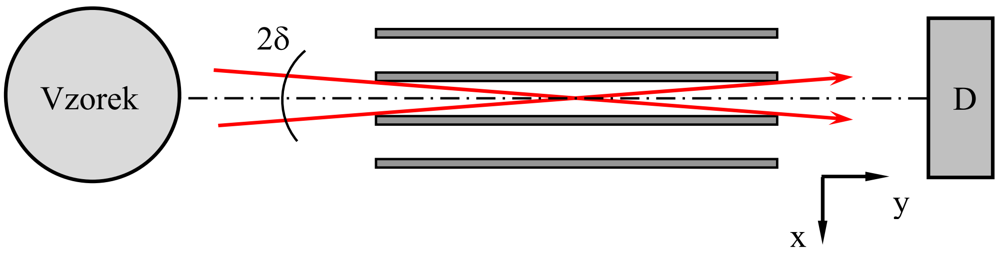
Pro měření v GID uspořádání není jiná cesta než přestavba aparatury HUBER I tak, abychom docílili co nejmenších divergencí v obou rovinách *xy* i *zy*. Základním prvkem přestavby je umístění vzorku „naležato“ a využití původní rotace vzorku ψ pro nastavení úhlu dopadu α_i.



Obrázek 4.4: Schématický nákres aparatury HUBER II – přechodná konfigurace.

Toto experimentální uspořádání je poměrně snadno proveditelné. Umístění vzorku „naležato“ vyžadovalo vyrobení příslušného držáku. Divergence v rovině *zy*, tj. v úhlu dopadu α_i, je omezena štěrbinami před a za parabolickým zrcadlem PZ1. Bylo tedy nutné přidání štěrbiny S0 mezi rentgenku a zrcadlo a úprava štěrbiny S1 tak, aby měla malý rozměr ve směru osy *z* (stejně jako S0). Pro toto uspořádání byly zvoleny pevné velikosti štěrbin S0 a S1 v ose *z*, a to 0,2 mm. Vzdálenost mezi štěrbinami byla 283 mm, pro výpočet divergence můžeme použít vztah (4.1), kdy místo velikosti ohniska vezmeme velikost S0. Pro uvedené hodnoty vychází $\delta = 0{,}04°$.

Divergence v rovině *xy*, tj. v úhlu 2θ, je dána Sollerovou clonou (nahrazuje PZ2, protože šířka svazku po difrakci v GID uspořádání je mnohem větší než šířka, kterou dokáže zpracovat parabolické zrcadlo (cca 1,2 mm)). Sollerova clona je soustava planparalelních desek, které omezují divergenci svazku, jak je ukázáno na obrázku (v zahraniční literatuře bývá Sollerova clona s orientací desek „nastojato“ nazývána jako Parallel plate collimator):



Obrázek 4.5: Schéma Sollerovy clony a divergence v rovině *xy*.

Divergenci δ Sollerovy clony je možné spočíst z vztahu:

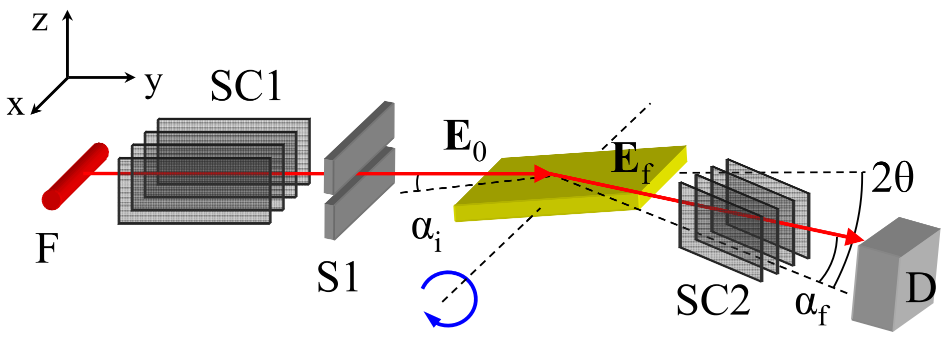
$$\tan\delta = \frac{S}{L} \Rightarrow \quad \delta \approx \frac{S}{L}, \tag{4.2}$$

kde *S* představuje šířku štěrbin clony a *L* délku clony. Pro použitou clonu je $S = 0{,}6$ mm a $L = 100$ m, tj. $\delta = 0{,}34°$.

Toto uspořádání je jednoduché na provedení, ale divergence v úhlu α_i už může být srovnatelná s velikostí struktur v α_i scanech. Ještě větší problém je intenzita – z ohniska, které je orientováno vertikálně, štěrbinou S0 vybereme jen velmi malou část svazku. Měření v tomto uspořádání také odpovídala výše uvedenému, ze získaných α_i scanů bylo pouze rozeznatelné, že skutečně „něco“ difraktuje (s intenzitou na úrovni asi trojnásobku pozadí), ovšem toto zjištění bylo motivací k dalšímu vylepšení aparatury.

4.3 HUBER II – konečná konfigurace

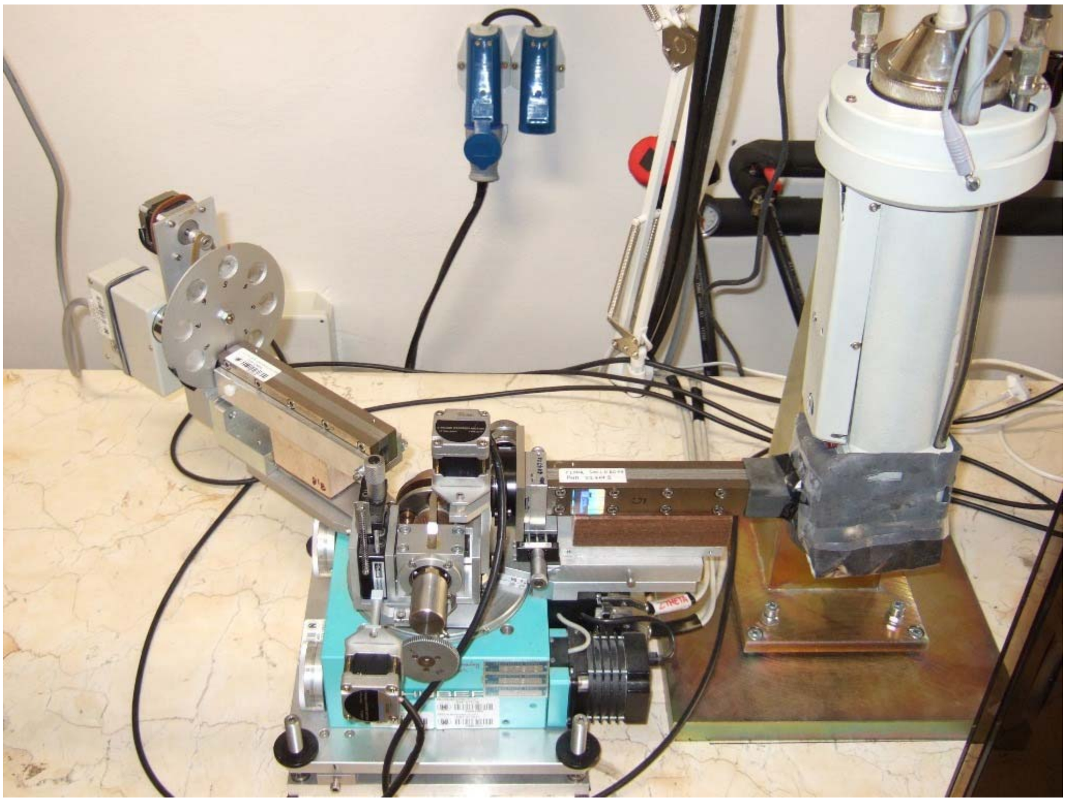
Základní úprava aparatury spočívala ve změně orientace ohniska – z vertikální na horizontální, tj. rentgenka je postavena na výšku. K tomu účelu byl vyroben masivní ocelový držák (viz Obrázek 4.7) s možností malé výškové regulace i regulace „naklopení“ rentgenky.



Obrázek 4.6: Schématický nákres aparatury HUBER II.

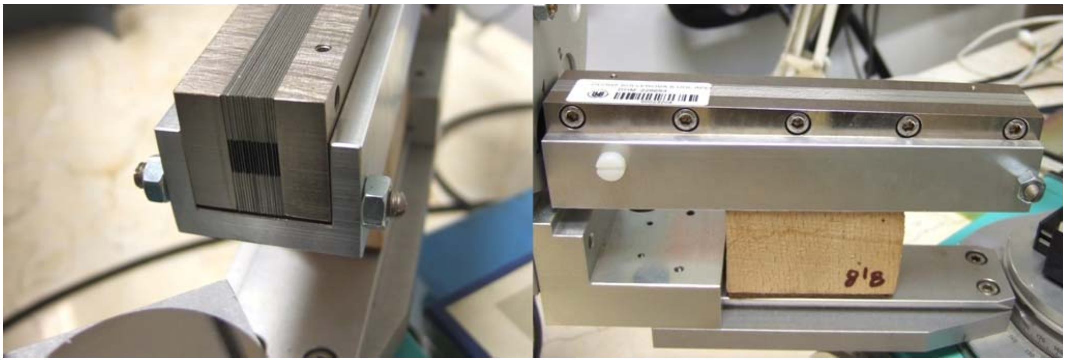
Svazek vystupující z horizontálně orientovaného ohniska je v rovině zy kolimován štěrbinou S1 a v rovině xy Sollerovou clonou 1. Následně dopadá na vzorek pod úhlem α_i a difraktuje pod úhlem 2θ. Difraktovaný svazek je kolimován Sollerovou clonou 2 a do detektoru vstupuje svazek v určitém rozsahu úhlů α_f.

Na následujících obrázcích jsou fotografie aparatury s jednotlivými detaily:



Obrázek 4.7: Celkový pohled na aparaturu HUBER II. Obrázek je proveden z opačné strany než schéma (Obrázek 4.6), chod paprsku zprava doleva. Olověné krytí je odstraněno.

Obrázek 4.8: Umístění vzorku (vlevo) a detail štěrbiny S1 před vzorkem (vpravo).



Obrázek 4.9: Detail vstupního okénka Sollerovy clony 2 (vlevo) a celkový pohled tuto clonu se zdvihnutým zadním koncem (vpravo).

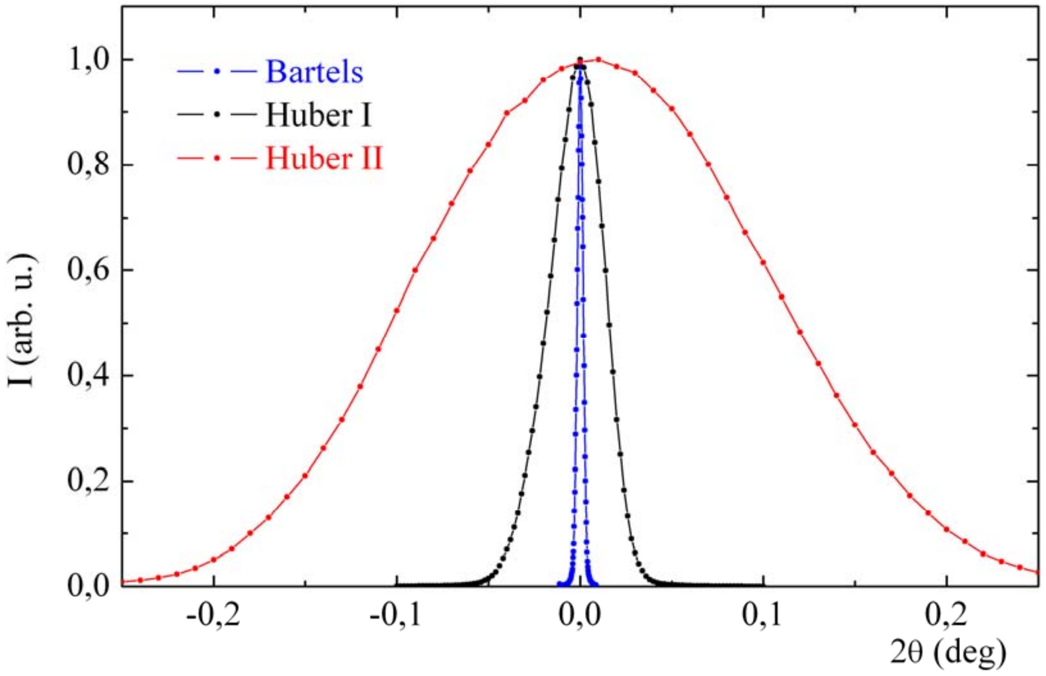
4.3.1 Rozlišení v rovině *zy* – divergence svazku v úhlu 2θ

Svazek z horizontálně umístěného ohniska, které má ve směru x rozměr 8 mm, nelze již snadno zpracovat parabolickým zrcadlem a je nutné místo něj použít Sollerovu clonu. Tímto ale ztratíme jakoukoliv monochromatizaci rtg. svazku.

Pro toto uspořádání tak potřebujeme dvě Sollerovy clony. Clona uvedená v předchozí kapitole má poměrně vysokou divergenci, proto byly obě clony vyrobeny nové firmou DELONG INSTRUMENTS a.s. společně s držákem rentgenky. K dosažení malé divergence jsou nutné malé rozměry štěrbin nebo velká délka clony (viz rovnice (4.2)). První ale vede ke snížení prostupnosti (přepážky jsou tlusté 0,1 mm), druhé je komplikované na výrobu – zajištění planparalelnosti přepážek. Vyrobené clony mají šířku štěrbin 0,5 mm a délku 180 mm. Divergence ve směru xy, tj. v úhlu 2θ, je tak pro jednu clonu $\delta = 0{,}16°$. Důležitý je i materiál přepážek – musí být nejen neprostupný pro rtg. záření, ale i dostatečně drsný, aby se záření od něj neodráželo, navíc se při výrobě nesmí materiál kroutit. Pro tyto clony byl zvolen molybden.

Rozměry vstupního okénka clon jsou 8 mm na výšku (v ose z) a 10 mm na šířku (v ose x). Tyto rozměry jsou dostatečné pro zpracování svazku z rentgenky, pro difraktovaný svazek by byly vhodnější rozměry ještě větší, to by ale mohlo způsobit potíže při výrobě – zhoršení planparalelnosti přepážek.

Na obrázku je profil primárního svazku: scan v úhlu 2θ kolem nulové polohy = polohy primárního svazku. Kromě profilu aparatury HUBER II a HUBER I je pro porovnání zobrazen i primární svazek další aparatury v Brně s čtyřkrystalovým Bartelsovým monochromatizátorem, která je určena k difrakci s vysokým rozlišením.



Obrázek 4.10: Profil primárního svazku.

Šířka primárního svazku FWHM je 0,04°, jak bylo uvedeno v případě konfigurace HUBER I, v případě HUBER II 0,22° – v aparatuře jsou clony dvě, výsledná divergence je dána konvolucí dvou (přibližně) gaussovských profilů o FWHM 0,16°, což odpovídá naměřené hodnotě. V případě multivrstev, které byly použity k měření, jsou krystality velmi malé – rozšíření maxim je velké a i divergence aparatury HUBER II je 4x a vícekrát menší než šířka jakéhokoliv maxima, které bude analyzováno v kapitolách o měření.

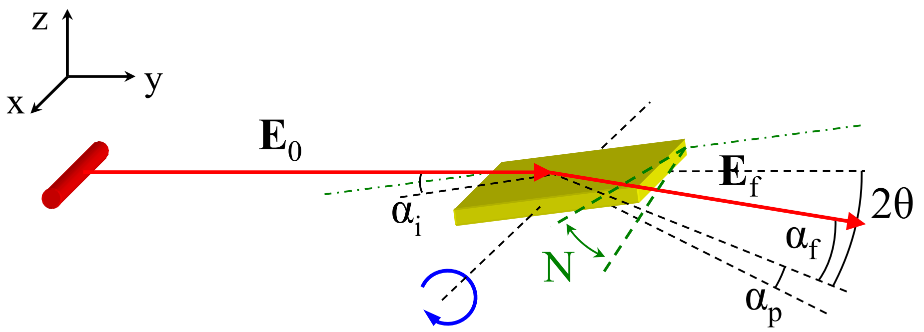
4.3.2 Rozlišení v rovině *xy* – divergence svazku v úhlu dopadu α_i

Divergence v rovině zy, tj. v úhlu dopadu α_i, je dána velikostí ohniska (tentokrát horizontálně umístěného, tj. F = 0,04 mm) a štěrbinou S1. Vzdálenost mezi ohniskem a S1 je 250 mm. Štěrbina S1 je ve směru z mikrometricky stavitelná od 0,0 do 0,3 mm, pro měření α_i scanů byla používána hodnota 0,1 mm, čemuž odpovídá divergence δ = 0,016°. Pro měření práškové difrakce v GID uspořádání není divergence v úhlu α_i podstatná, proto může být štěrbina S1 zvětšena na 0,2 nebo 0,3 mm za účelem získání vyšší intenzity. Úhel dopadu α_i je nastavován původní rotací vzorku ψ. Minimální krok tohoto motorku je 1/200 stupně, což je pro měření dostatečné.

4.3.3 Integrace přes úhel α_f

Difraktovaný svazek nevstupuje do detektoru pod jedním úhlem výstupu α_f, ale s oborem úhlů α_f daným experimentálním uspořádáním. Průměr okénka detektoru je 15 mm, okénko Sollerovy clony před detektorem má výšku 8 mm. Protože vzdálenost mezi koncem Sollerovy clony 2 a detektorem je 15 mm, je zřejmé, že obor úhlů α_f je dán výškou okénka SC2 a nikoliv rozměrem detektoru.

Je nutné si uvědomit, že úhel mezi povrchem vzorku a difraktujícím svazkem je sice α_f, ale úhel mezi difraktujícím svazkem a rovinou xy je $\alpha_f + \alpha_p$, kde α_p je „parazitní" úhel, který závisí jak na poloze 2θ, tak i na úhlu dopadu α_i.

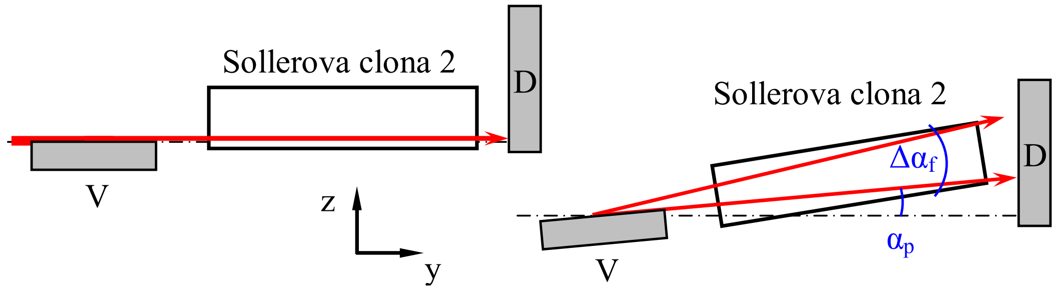


Obrázek 4.11: Parazitní úhel α_p a náklon vzorku N (viz další kapitola).

Pokud je úhel $2\theta = 0°$, pak je $\alpha_p = \alpha_i$, pokud je $2\theta = 90°$, pak $\alpha_p = 0°$. Pro úhel α_p je možné odvodit vztah:

$$\tan\alpha_p = \tan\alpha_i \cdot \cos(2\theta) \Rightarrow \alpha_p \approx \alpha_i \cdot \cos(2\theta). \quad (4.3)$$

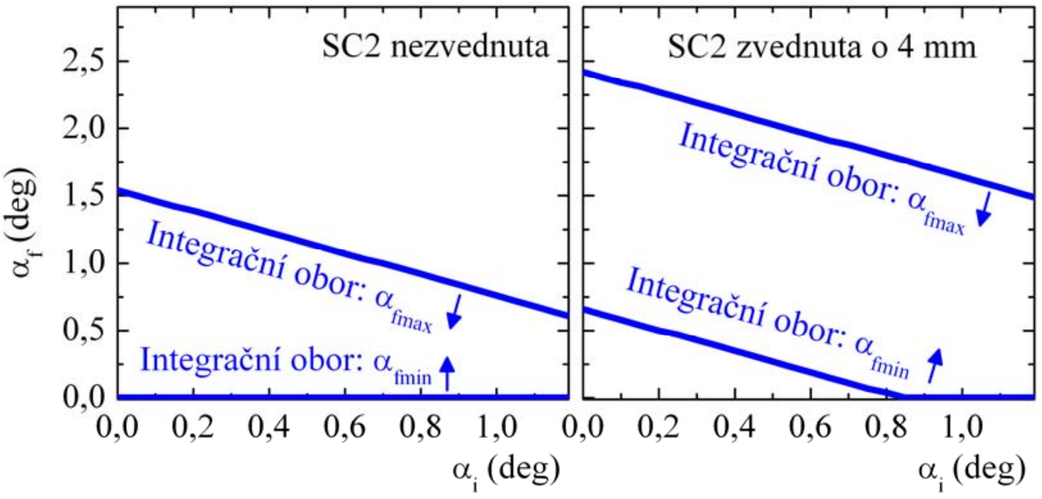
Odstranění vlivu úhlu α_p a využití tak co největšího oboru úhlů α_f je možné zdvihnutím zadního konce Sollerovy clony 2 (viz Obrázek 4.9 vpravo). Myšlenka je zřejmá z obrázku:



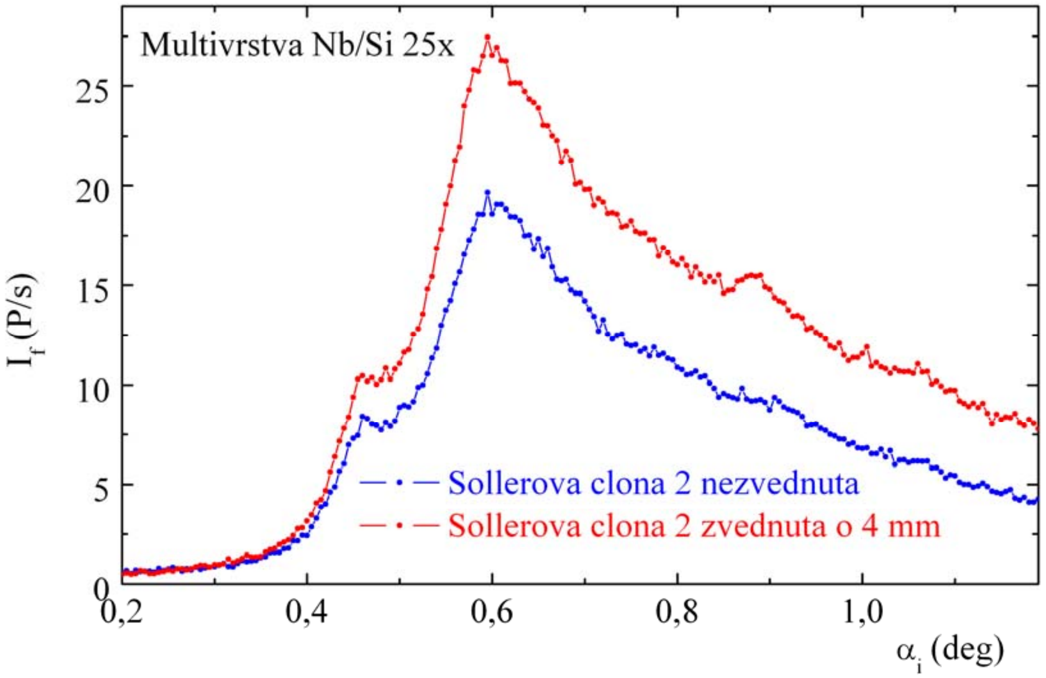
Obrázek 4.12: Sollerova clona při justaci (vlevo) a při měření (vpravo).

Při justaci nulové polohy úhlu 2θ a α_i je potřeba, aby do detektoru dopadal primární svazek. Clonu je nutné umístit tak, aby svazek prošel a zároveň byla clona co nejvýše (v souřadnici z),

aby byl integrační obor úhlů α_f co největší. V našem případě je SC2 výškově umístěna 1 mm pod primárním svazkem, jak je naznačeno na obrázku vlevo. Při měření je konec SC2 zvednut o 4 mm, a tím je zvětšen integrační obor α_f. Tato úprava vyžadovala vytvoření kolébky pro SC2 (viz Obrázek 4.9 vpravo) a zvednutí detektoru, jehož střed u aparatury HUBER I leží v ose vyznačené na předchozím obrázku. Integrační rozsah a ukázka měření je na obrázcích, zdvih zadního konce SC2 skutečně přinese zvýšení intenzity:



Obrázek 4.13: Integrační obor úhlů α_f, $2\theta = 38{,}599°$ (Nb 110).



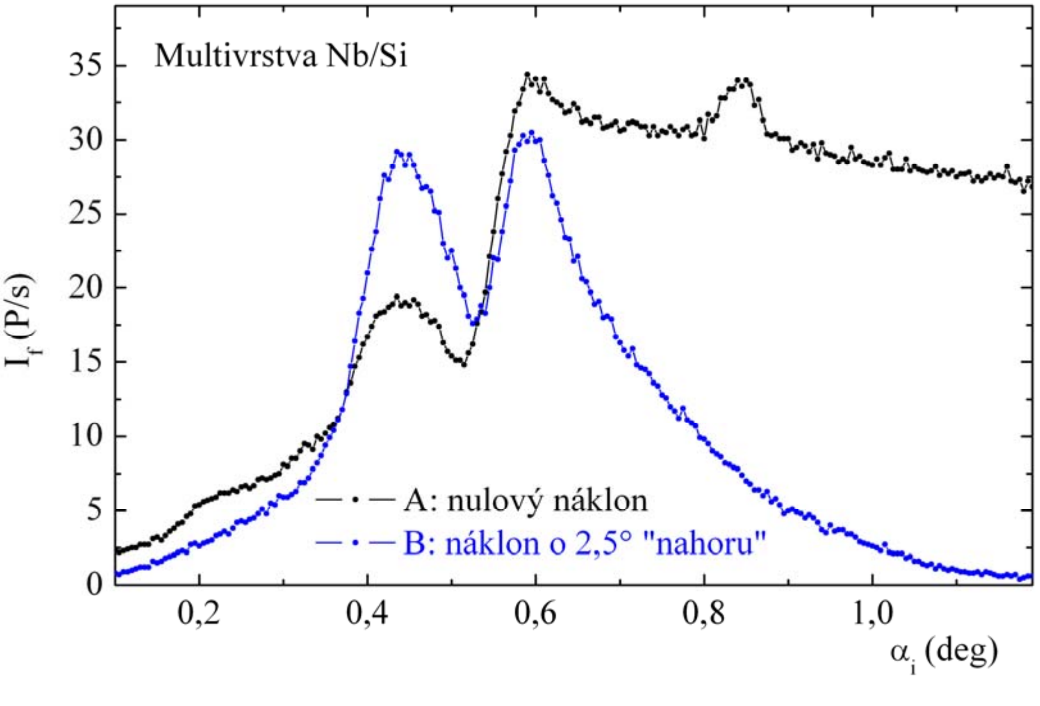
Obrázek 4.14: Ukázka měření na zkušební multivrstvě Nb/Si, maximum Nb 110, různý integrační obor (dle předchozího obrázku).

4.3.4 Náklon vzorku

Obrázek 4.11 zobrazuje kromě parazitního úhlu α_p také náklon vzorku N. Povrch vzorku při nulovém úhlu dopadu α_i nemusí ležet v rovině xy, ale může být oproti rovině xy skloněn či zvednut – schématicky naznačeno náklonem N. Tento náklon vzniká díky poněkud nestabilnímu držáku vzorku (kde sice lze šroubem nastavit náklon, ale při jakékoliv manipulaci se vzorkem se náklon změní odhadem o ± 1°). Jednodušší než přesné justování náklonu vzorku je zavedení tohoto parametru do výpočtu.

V případě, že je vzorek nakloněn „dolů“, nastává posun integračního oboru úhlů α_f k vyšším hodnotám (do okénka SC2 dopadnou paprsky s vyššími hodnotami α_f). Zvláště pro vysoké úhly dopadu α_i naměřená intenzita bude vyšší než při nulovém náklonu vzorku. Opačný případ je naklonění vzorku „nahoru“. Pak pro vyšší úhly α_i může nastat situace, že ani paprsky difraktované pod malým úhlem α_f neprojdou SC2 – v měření je patrný rychlý pokles intenzity s vyšším α_i.

Na následujícím obrázku je demonstrován vliv náklonu vzorku, měření (A) je s přibližně nulovým náklonem (ověřeno výpočtem), měření (B) s náklonem vzorku „nahoru“. Náklon mezi měřením (A) a (B) je zhruba 2,5°, odhadnuto z rozměrů držáku vzorku a posuvu šroubu, kterým se dá náklon regulovat.

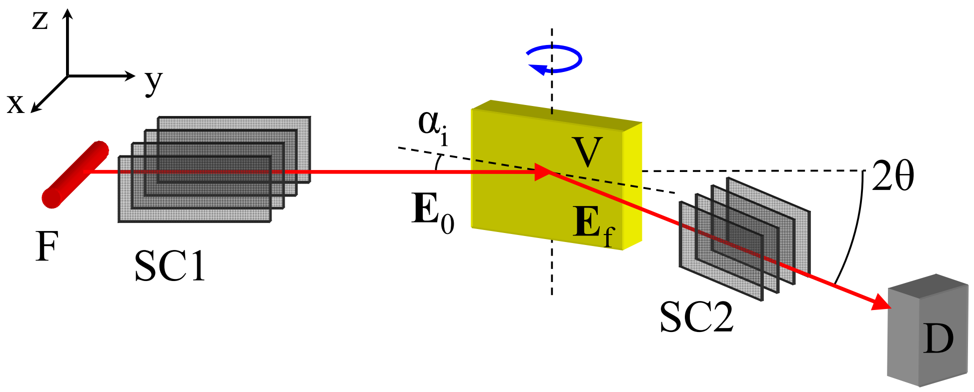


Obrázek 4.15: Vliv náklonu vzorku, testovací multivrstva Nb/Si, maximum Nb 110.

Při měření více vzorků byl obvykle odhadnut nulový náklon ze série měření náklonů jen pro jeden vzorek a dále byl náklon neměněn. Při následném zpracování měření je náklon zahrnut ve výpočtu – jeho velikost je možné zjistit z poklesu intenzity pro vyšší úhly dopadu α_i. Pro všechna měření v kapitole 6 vychází náklon maximálně ± 1°, což odpovídá odhadu z nestability držáku vzorku.

4.3.5 Úprava pro práškovou difrakci v symetrickém uspořádání

Aparaturu HUBER II je možno využít i pro měření v symetrickém uspořádání jen s mírnou modifikací. Odstraněním štěrbiny S1, umístěním vzorku svisle (jako u HUBER I) a snížením polohy (v ose *z*) Sollerovy clony 2 a detektoru získáme aparaturu pro měření klasické práškové difrakce s velkou intenzitou, protože svazku stojí v cestě jen dvě Sollerovy clony. Svazek je ovšem polychromatický, takže aparaturu nelze použít pro měření rtg. reflektivity (v difrakci toto nevadí, pro materiály použité v této práci jsou jednotlivá maxima dostatečně úhlově vzdálena a nepřekrývají se).



Obrázek 4.16: Schématický nákres aparatury HUBER II při měření v symetrickém uspořádání.

4.3.6 Poznámka k justování

Po sestavení aparatury následovalo nastavení. Jako prvotní bylo správné naklopení rentgenky a výškové naladění (tj. ve směru *z*) tak, aby primární svazek ležel v rovině *xy* a v patřičné výšce procházel středem goniometru. Následovalo umístění Sollerových clon ve směru *z* pomocí podstavců různých výšek (dřevěné hranolky – viz Obrázek 4.9 vpravo), v rovině *xy* prostým ručním natočením. Sollerovy clony jsou s podstavci spojeny jen pomocí vosku, takže v rovině *xy* je lze snadno (a dostatečně přesně) rukou natáčet. Svazek je navíc velmi intenzivní, takže polohu svazku můžeme sledovat na scintilačním stínítku. Instalace štěrbiny S1 vyžaduje rovnoběžnost s rovinou *xy* a správnou polohu v ose *z*.

Najustování aparatury před měřením probíhá ve dvou krocích. Nejprve je nutné nastavit nulovou polohu úhlu 2θ a pak nulovou polohu úhlu α_i, oboje při nezvednuté Sollerově cloně 2 (při zvednuté cloně nelze justovat, svazek clonou neprojde.) Protože do detektoru vstupuje plný primární svazek, je nutné chránit ho dostatečně silným filtrem – v našem případě Ni plechem, který navíc filtruje CuKβ čáru.

Hledání nulové polohy 2θ probíhá bez vzorku, prostým 2θ scanem primárního svazku. Obtížnější je nalezení nulové polohy úhlu α_i, postup je následující: výškově (v ose *z*) nastavíme vzorek tak, abychom zakryli ½ primárního svazku. Poté provedeme scan v úhlu dopadu α_i, teoreticky a bez uvážení odrazu na povrchu by scan měl mít trojúhelníkový tvar

(nebo lichoběžníkový, pokud při scanu vzorek „vyjede“ ze svazku). Nulová poloha α_i je ve vrcholu tohoto trojúhelníku. V praxi je z trojúhelníku spíše zaoblený „kopec“, navíc deformovaný odrazem záření od povrchu vzorku. Chyba v určení nulové polohy α_i tak může být cca ± 0,05°, tj. desetinásobek nejmenšího kroku motorku.

Po najustování obou úhlů následuje zvednutí zadního konce Sollerovy clony 2 o 4 mm pomocí stavěcího šroubu na spodní straně kolébky. Tato operace musí být provedena zvláště opatrně, SC2 je spojena s podstavcem pouze voskem a případné vychýlení by znamenalo ztrátu nulové polohy 2θ.

Během měření na aparatuře HUBER II dosloužila rentgenka a musela být vyměněna za novou (KFF Cu-2K od firmy Bruker). Některá měření, provedená těsně před koncem životnosti staré rentgenky, jsou poznamenaná sníženou intenzitou, v textu kapitoly 6 je na toto upozorněno.

Po přestavbě aparatury HUBER musela být měřena rtg. reflektivita jinde, a sice na aparatuře DELONG (před vzorkem je parabolické zrcadlo a před detektorem jsou dvě rovinná zrcadla v disperzní poloze).

4.3.7 Přehled parametrů

V následující tabulce je přehled parametrů aparatury HUBER II a z nich vypočtené vlastnosti rtg. svazku. Úhel 2θ je brán pro Nb 110, úhel α_i pak „uprostřed“ běžných měření α_i scanů (0° až 1°). Poloha středu ohniska je (0,0,0).

Parametry

Velikost ohniska v z:	0,04	mm
Poloha y štěrbiny S1:	250	mm
Velikost štěrbiny S1 v z:	0,1	mm
Poloha y středu vzorku:	320	mm
Úhel dopadu záření α_i na vzorek:	0,5	deg
Poloha y detektoru:	595	mm
Úhel 2θ detektoru:	44,326	deg
Šířka v x štěrbin Sollerovy clony 1 a 2:	0,5	mm
Poloha y začátku Sollerovy clony 2:	400	mm
Poloha y konce Sollerovy clony 2:	580	mm
Velikost okénka v z Sollerovy clony 2:	8	mm
Poloha v z dolní hrany vstupního okénka Sollerovy clony 2:	-1	mm
Zdvih v z konce Sollerovy clony 2:	4	mm

Výpočet

Divergence v rovině *zy* (FWHM):	0,016	deg
Ozářená délka na vzorku (směr *y*):	11,5	mm
Úhel α_p:	0,36	deg
Poloha *z* svazku před clonou 2 pro $\alpha_f = 0$:	0,50	mm
Poloha *z* svazku za clonou 2 pro $\alpha_f = 0$:	1,62	mm
Min. poloha *z* svazku před detektorem (omezeno clonou 2):	3,2	mm
Max. poloha *z* svazku před detektorem (omezeno clonou 2):	11,6	mm
Minimální úhel α_f, který projde clonou 2:	0,30	deg
Maximální úhel α_f, který projde clonou 2:	2,06	deg
Divergence jedné clony v rovině *xy* (FWHM):	0,16	deg
Šířka svazku před Sollerovou clonou 2:	8,0	mm

Tabulka 4.1: Přehled parametrů aparatury HUBER II.

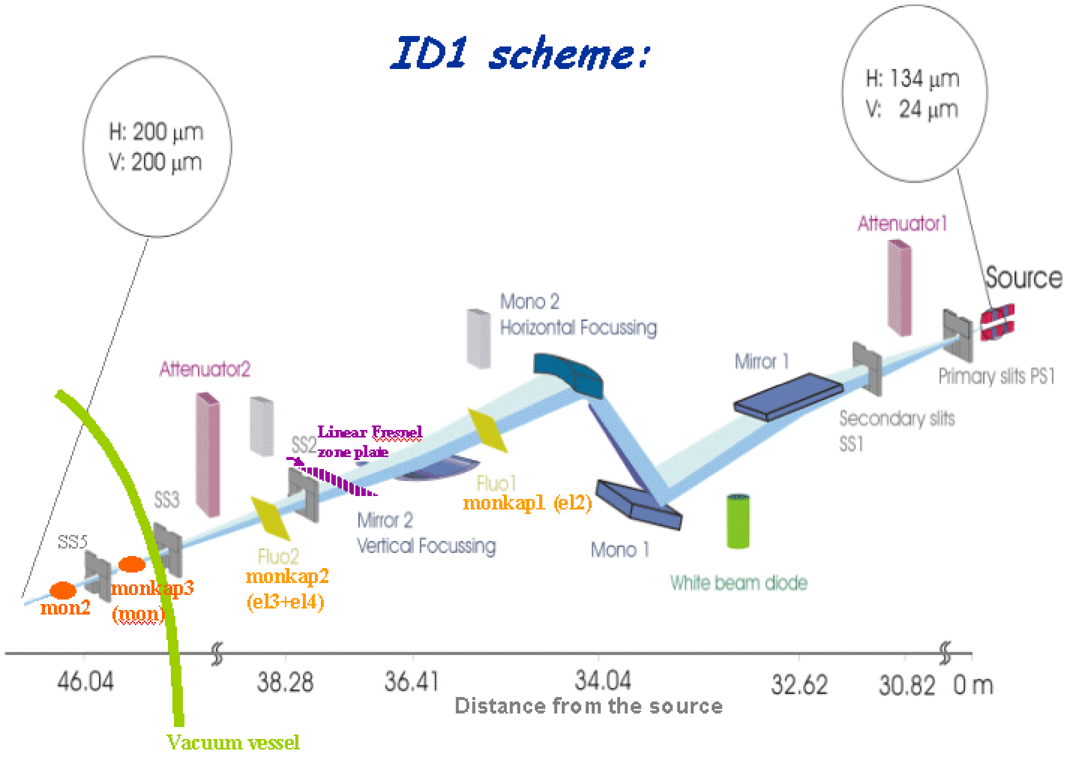
Z výpočtu v tabulce plyne, že nastavení štěrbiny S1 na hodnotu 0,1 mm je optimální, divergence je dostatečně malá a zvětšení této štěrbiny by zvýšení intenzity při difrakci stojaté vlny nepřineslo, protože zvětšení rozměru štěrbiny by zvětšilo ozářenou stopu na vzorku, což by pro vzorky velkých rozměrů nemuselo vadit. Nicméně by došlo i ke zvětšení šířky svazku před SC2, a ta zpracuje jen svazek 10 mm široký. Jen pro měření práškové difrakce v GID uspořádání pro větší úhly dopadu má smysl zvětšit rozměr S1 a zvýšit tak intenzitu.

Poloha svazku v ose *z* před detektorem je dána rozměry Sollerovy clony. Okénko detektoru má průměr 15 mm, takže je možné nastavit detektor v ose *z* tak, aby zpracoval primární svazek i svazek pod maximálním úhlem α_f, který projde clonou 2.

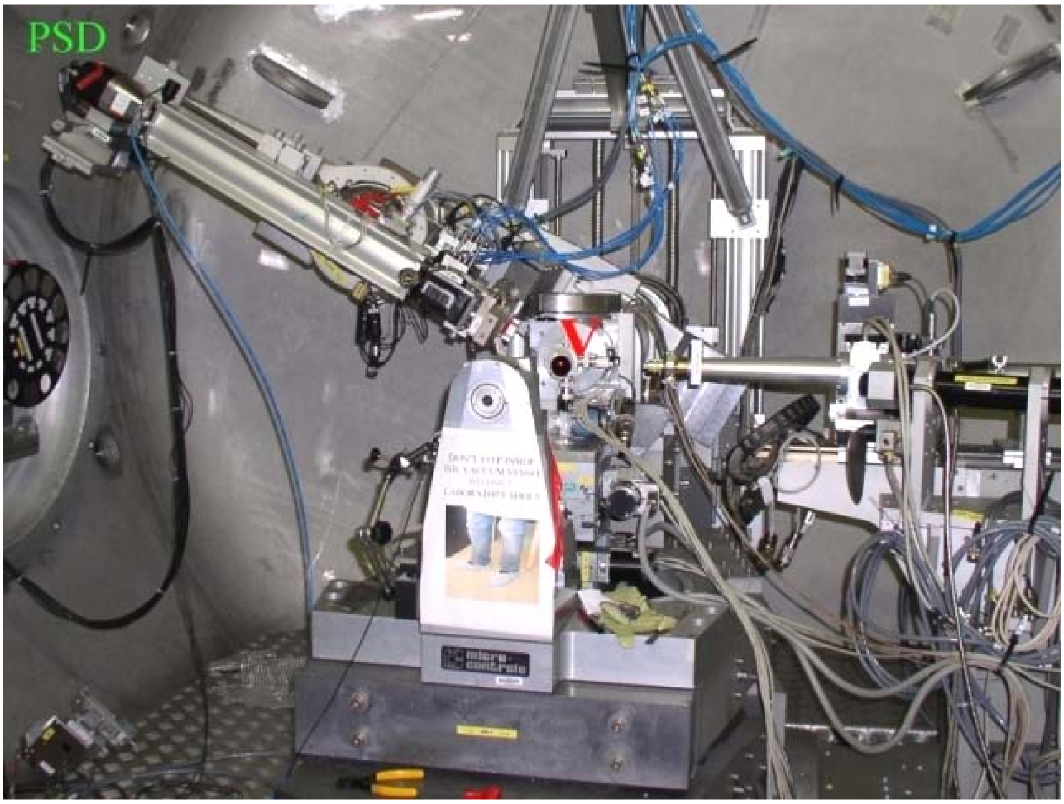
4.4 Synchrotron v Grenoble, beamline ID01

Beamline ID01 je určená na měření difúzního rozptylu blízko absorpčních hran některých prvků při velkých i malých úhlech – metoda grazing-incidence difrakce (GID, GISAXS), anomální rtg. difrakce a mikrodifrakce. Vzorek i s goniometrem může být evakuován, energie svazku je laditelná od 2,1 keV do 35 keV s rozlišením $\Delta E/E = 10^{-4}$.

V optické části beamline obsahuje dvojkrystalový Si 111 monochromátor umístěný mezi dvěma zrcadly. První zrcadlo kolimuje svazek ve vertikálním směru pro první Si krystalový monochomatizátor a je vodou chlazené. Druhý Si krystal svazek fokusuje v horizontálním směru. Druhé zrcadlo fokusuje svazek ve vertikálním směru a odstraní z něj vyšší harmonické složky. Použitý difraktometr umožňoval všechny potřebné pohyby jak pro justaci, tak pro měření. Na obrázku je schéma optické části ID01, převzato ze stránek ESRF, www.esrf.eu:



Obrázek 4.17: Schéma optické části ID01.



Obrázek 4.18: Difraktometr, umístění vzorku a rameno s PSD detektorem.

Na obrázku je difraktometr se vzorkem ve vertikální poloze (na vzorku je viditelná stopa laseru používaného k justaci), svazek vstupuje do vakuové komory difraktometru zprava, vlevo je vakuované rameno detektoru s PSD (lineárně pozičně citlivým) detektorem s 1200 kanály s pokrytím 427 kanálů na stupeň, tj. s úhlovým rozsahem 2,8°.

Zařízení umožňovalo měření rtg. reflektivity, práškové difrakce (2θ scan) pro konstantní úhel dopadu α_i, dále α_i scan pro pevné 2θ integrovaný přes výstupní úhel α_f (integrační obor 0° až 2,8°) a především umožňovalo α_f scan pro pevné 2θ a α_i díky PSD detektoru. Naposled zmiňované měření nelze provést v laboratoři v Brně, aparatura HUBER II nemá PSD detektor a navíc velikost difraktované intenzity by jeho použití neumožnila.

Divergence svazku v úhlu 2θ je asi 0,06°. Tato divergence závisí na použitých štěrbinách a bylo s ní počítáno při určování šířek difrakčních maxim. Divergence svazku v úhlu α_i je dána velikostí štěrbiny před vzorkem a vzdáleností této štěrbiny od zdroje záření, tato vzdálenost je zhruba 46 m – divergence je zanedbatelná. Rozlišení PSD detektoru závisí na počtu kanálů na stupeň, tj. 1°/427 = 0,0023°. Divergence svazku v úhlu α_f je dána nejen rozlišením PSD, ale i rozměry svazku a vzdáleností detektoru od vzorku. Rozměry svazku byly poměrně velké: 0,3 mm horizontálně a 0,2 mm vertikálně, z čehož vychází divergence v úhlu α_f asi 0,014°. Tato hodnota je srovnatelná s divergencí svazku v úhlu dopadu na aparatuře HUBER II.

4.5 Přístrojová funkce

V případě měření práškové difrakce v GID nebo v symetrickém uspořádání (2θ scan) je třeba určení šířky maxima věnovat zvláštní pozornost. Ve kapitole 2.2 bylo uvedeno, že fyzikální rozšíření difrakčního maxima závisí na velikosti krystalitů a na mikropnutí v krystalitech. Reálné maximum je ale konvolucí přístrojové funkce a fyzikálního rozšíření:

$$H(x) = \int P(x)F(x-z)dz, \tag{4.4}$$

Kde $F(x)$ představuje fyzikální a $P(x)$ přístrojové rozšíření, $H(x)$ je výsledný profil difrakčního maxima.

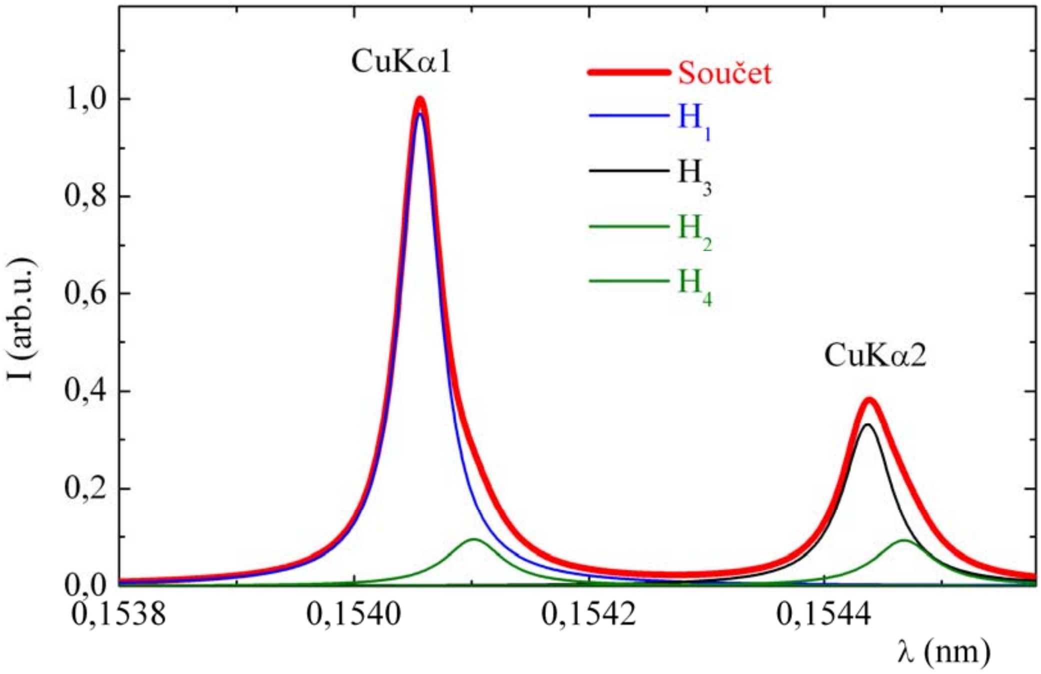
Přístrojová funkce závisí na experimentálním uspořádání. Pro zařízení HUBER I a II je přístrojová funkce dána jak divergencí rtg. svazku, tak i spektrálním složením svazku. Z obrázku spektra Cu rentgenky (Obrázek 4.2) je zřejmé, že rozšíření difrakčního maxima budou způsobovat pouze dvě čáry mědi CuKα1 a CuKα2, neboť zbylé čáry mají příliš odlišné vlnové délky. S rostoucím úhlem 2θ úhlová vzdálenost těchto čar roste a pokud není fyzikální rozšíření příliš velké, jsou v měření rozlišitelné. Spektrum měděné rentgenky je možné popsat vztahem (viz [30]):

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^{4} \frac{H_i}{1 + \left[\frac{2}{\omega_i} \cdot (\lambda - \lambda_{0i}) \right]^2}. \tag{4.5}$$

Spektrum je ve skutečnosti tvořeno 4 čarami, výrazné jsou pouze CuKα1 a CuKα2, zbylé dvě dávají vzniknout pouze asymetrii těchto výrazných čar, pro jednotlivé čáry platí (opět podle [30]):

i	H_i	ω_i (nm)	λ_{0i} (nm)
1	0,970	4,37E-05	0,1540560
2	0,095	6,00E-05	0,1541022
3	0,331	5,20E-05	0,1544374
4	0,093	6,20E-05	0,1544685

Tabulka 4.2: Parametry spektrálních čar měděné rentgenky.



Obrázek 4.19: Spektrum měděné rentgenky

Přístrojovou funkci lze sestrojit v případě měření 2θ scanů jako konvoluci spektrálního složení uvedeného výše a profilu primárního svazku (Obrázek 4.10). Pro zjednodušení lze profil primárního svazku nahradit Gaussovou funkcí stejné šířky FWHM.

Nyní je možné využít vztahu (4.4) a provést dekonvoluci naměřeného difrakčního maxima a přístrojové funkce. Obdrželi bychom tak hledané fyzikální rozšíření, tento postup ovšem nevede k cíli, výsledek dekonvoluce bývá nesmyslný. Je to způsobeno zašuměním měření a problémy při numerickém výpočtu dekonvoluce. Proto byl volen postup, kdy přístrojová funkce byla konvoluována s pseudoVoigtovou funkcí (viz kapitola 2.1), jejíž šířka v polovině výšky představuje fyzikální rozšíření difrakčního maxima. Postup výpočtu můžeme shrnout do několika bodů:

- Přepočtení spektra ze vztahu (6.7) do škály úhlů θ pro danou difrakci.

- Konvoluce přepočteného spektra s profilem primárního svazku – přístrojová funkce.
- Fitování konvoluce přístrojové funkce s pseudoVoigtovou funkcí na naměřenou křivku s cílem minimalizace sumy čtverců odchylek výsledné konvoluce a naměřené křivky. Z fitu obdržíme parametry pseudoVoigtovy funkce - zejména šířku FWHM a polohu v θ.

Všechna použitá data je třeba normovat na maximum a upravit tak, aby na ose x byl stejný krok v θ. Sumu čtverců odchylek je dobré přenásobit váhovým faktorem (nejjednodušeji normovanou intenzitou pro počítaný bod), protože odchylka křivek v blízkosti maxima je důležitější než v oblasti šumu. Příklad analýzy difrakčního maxima je v následující kapitole.

V případě měření v Grenoble je spektrální složení svazku zanedbatelné, za přístrojovou funkci byla brána přímo Gaussova křivka s FWHM podle předchozí kapitoly.

Měření α_i (případně α_f) scanů je také poznamenáno divergencí svazku, v tomto případě se jedná o „rozmazání“ struktur ve scanech. Divergence byla do měření zahrnuta konvolucí vypočtené difrakční křivky s Gaussovou funkcí příslušné šířky FWHM.

4.6 Programové vybavení

Kromě experimentálního zařízení bylo vytvořeno i příslušné programové vybavení. Všechny programy jsou vytvořeny ve vývojovém prostředí TurboExplorer od firmy Borland a psány v jazyce C++. Programy vytvořené v tomto prostředí obsahují uživatelské rozhraní (tlačítka, editační okénka, lišty atd.), jehož vytvoření je sice jistou prací „navíc“, ale pokud je program často používán, určitě se vyplatí. Použité vývojové prostředí je modifikací vývojového prostředí C++ Builder a je na rozdíl od C++ Builder zdarma, obsahuje ovšem méně komponent (a nelze je přidat) – především chybí komponenta graf, kterou je nutné doprogramovat.

Na následujících obrázcích jsou tři programy, které byly použity pro zpracování dat v této práci. Vlastní program je tvořen pouze exe souborem (velikostně do 2 MB) a je spustitelný pod Windows 98 výše. Fitování ve všech programech je provedeno metodou nejmenších čtverců (Levenberg-Marquardt).

Program na výpočet rtg. reflektivity (Obrázek 4.20) – pro tento účel existuje programů celá řada, nicméně většinou umožňují pouze načíst vstupní soubor s parametry a provést výpočet. Program na obrázku také používá vstupní soubor, ale parametry vrstev je možné měnit i přímo v editačních okéncích a parametr se automaticky změní i pro všechny ostatní příslušné vrstvy.

Program na úpravu dat ze synchrotronu v Grenoble (Obrázek 4.21) – data ze synchrotronu jsou uložena v nezvyklém formátu, program umožňuje jejich převedení do obvyklé formy. Také může zobrazit data poskytovaná aparaturami v laboratoři v Brně. Difrakční maxima je možné analyzovat pseudoVoigtovou funkcí a započíst i konvoluci s Gaussovou křivkou dané šířky a se spektrálním složením rtg. svazku (čára CuKα1 a CuKα2).

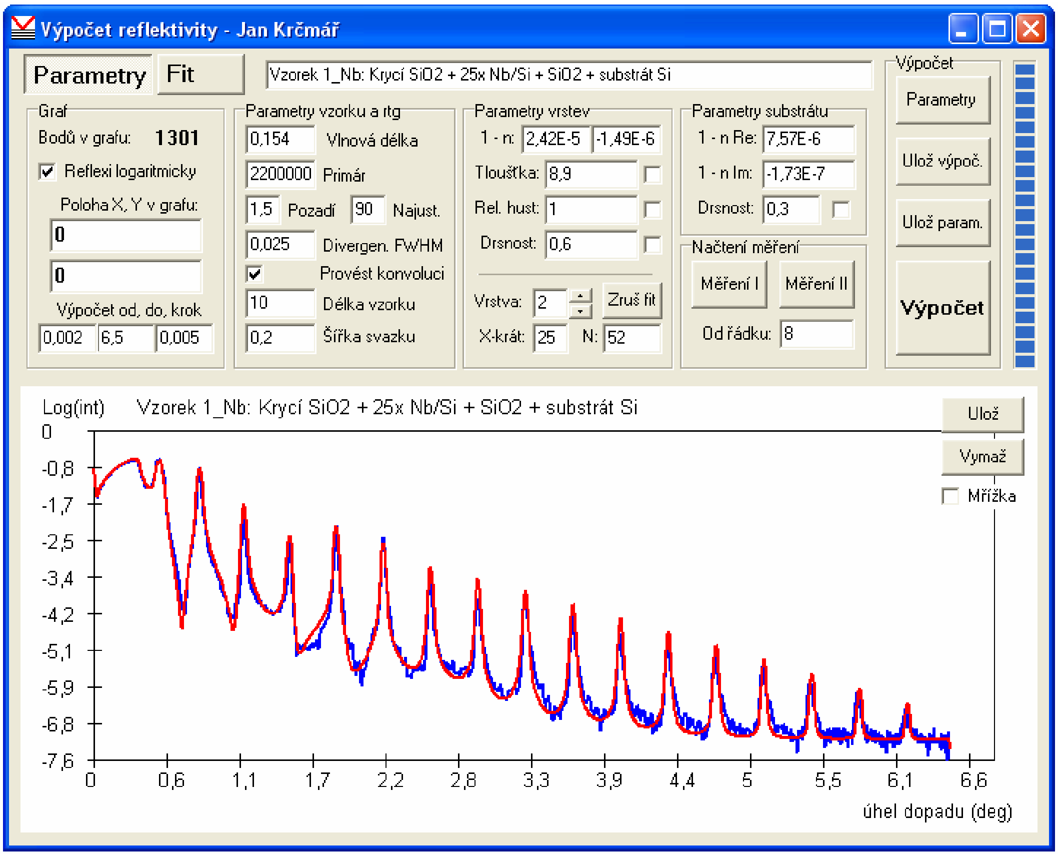
Program na výpočet difrakce stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách (nazvaný „PowderGID“) – Obrázek 4.22 a Obrázek 4.23. Umožňuje především výpočet α_i i α_f scanů, ale i celé difrakční mapy – přidat závislost na úhlu 2θ. Na rozdíl od programu na výpočet rtg. reflektivity, který je psán pouze pro periodické dvouvrstvy, není počet vrstev v periodě omezen – nejčastěji je využito čtyř vrstev na periodu (amorfní nekovová vrstva + kovová vrstva rozdělená na amorfní, polykrystalickou a opět amorfní část).

Parametry vrstev je opět možné měnit nejen ve vstupním souboru, ale i přímo v programu (je přehledně zobrazeno o jakou vrstvu se jedná). Vypočtené α_i i α_f scany lze konvoluovat s Gaussovou funkcí dané šířky (simulace divergence rtg. svazku). Měření nebo výpočet je možné posouvat, především v ose x – do programu zavedeno kvůli problematickému najustování nulové polohy úhlu dopadu.

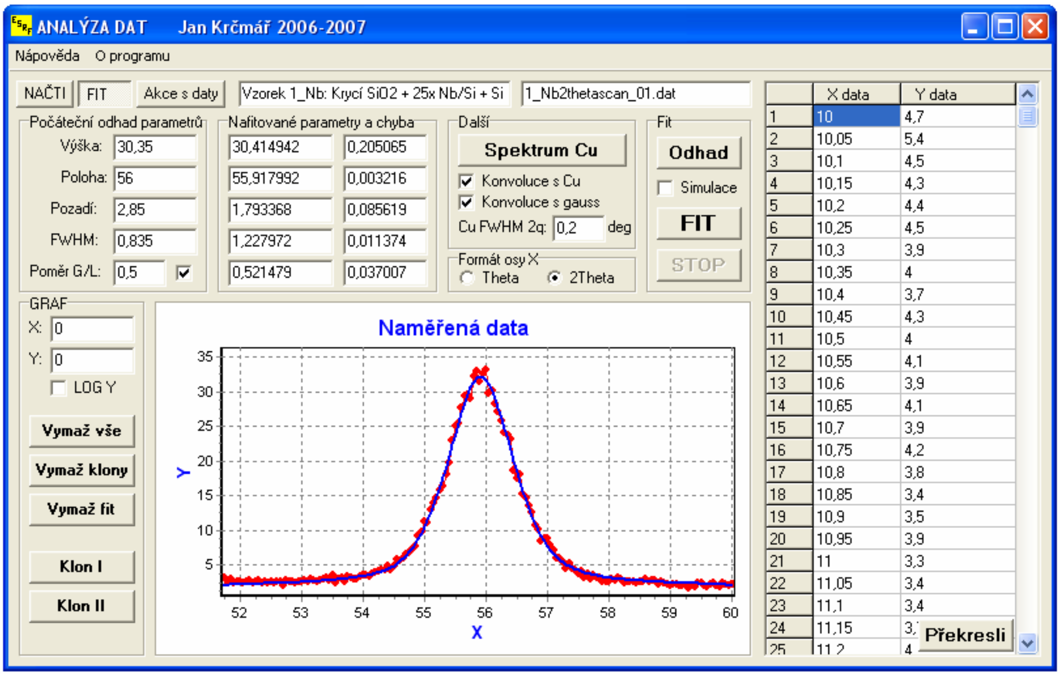
Obrázek 4.22 zobrazuje α_i scan – tento typ výpočtu je použit pro měření v laboratoři v Brně. Do výpočtu lze zahrnout proměnný integrační obor úhlů α_f, zdvih konce Sollerovy clony 2 i náklon vzorku.

Obrázek 4.23 zobrazuje α_f scany pro dva různé úhly dopadu α_i – tato dvě měření lze fitovat současně (využití při zpracování dat ze synchrotronu v Grenoble).

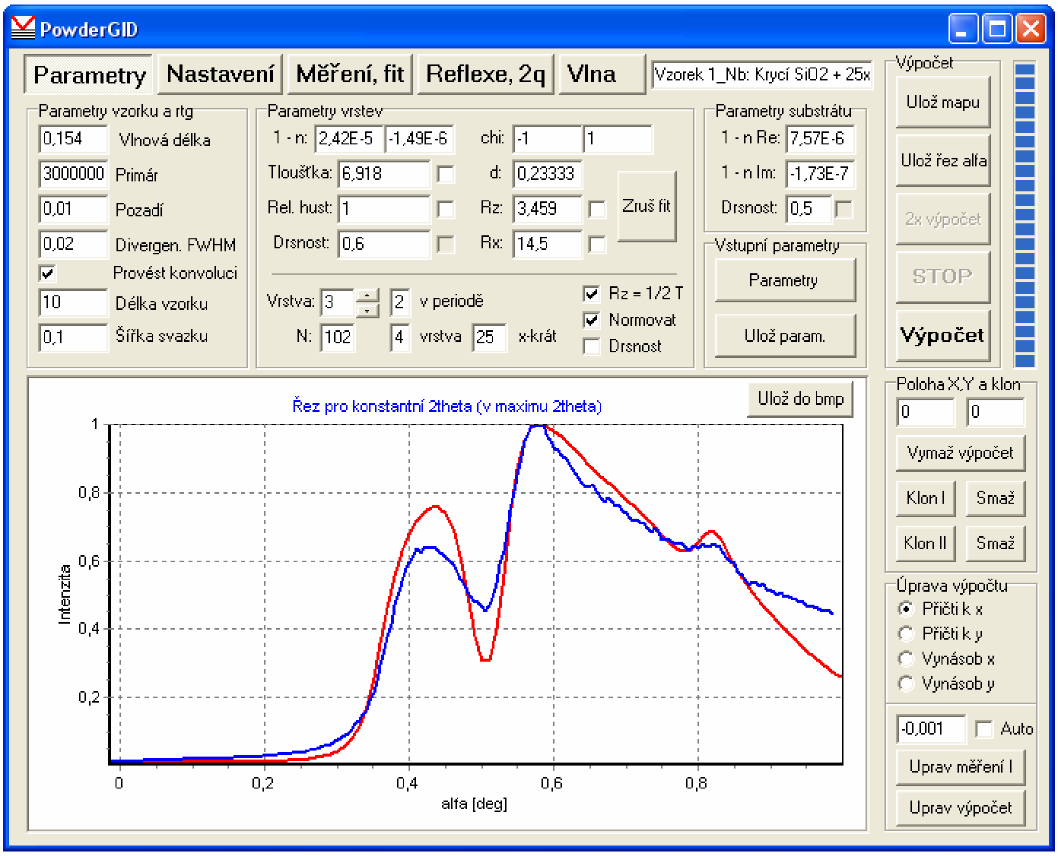
Program dále obsahuje výpočet 2θ scanu, příslušné rtg. reflektivity a výpočet intenzity stojaté vlny pro zvolený úhel dopadu.



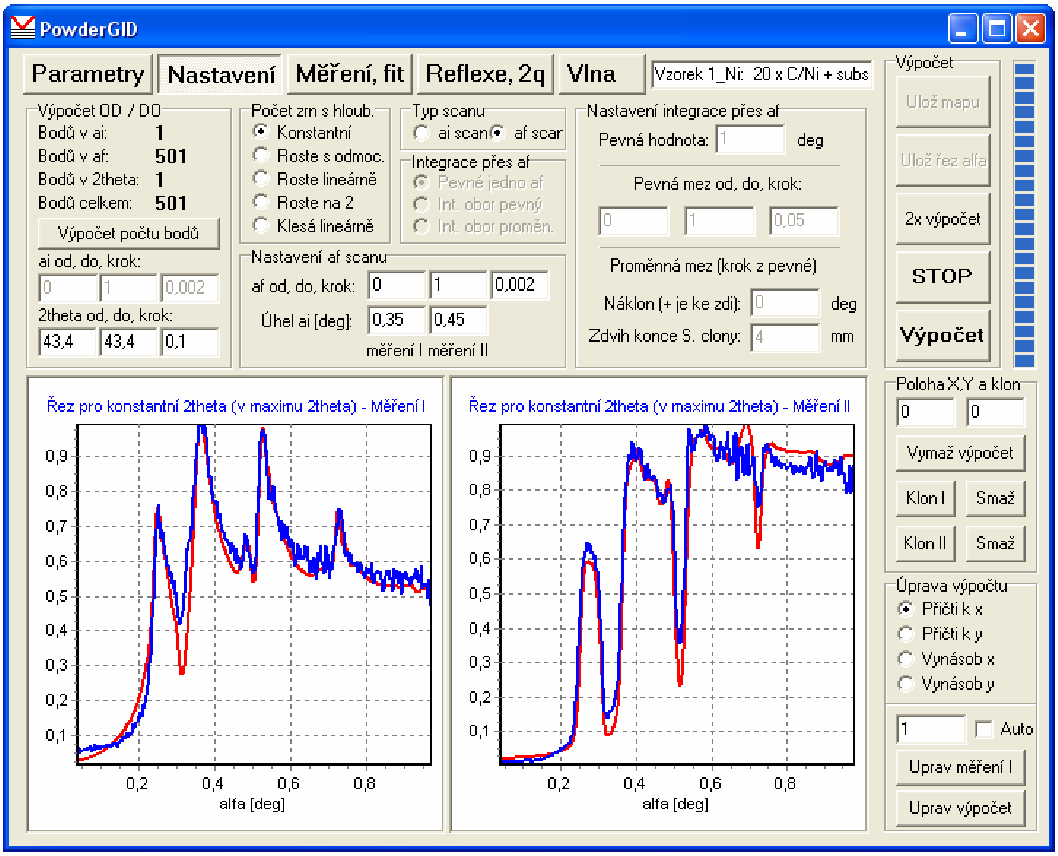
Obrázek 4.20: Program na výpočet rtg. reflektivity.



Obrázek 4.21: Program na zpracování dat z Grenoble a na analýzu difrakčních maxim. Na obrázku maximum Nb 200.



Obrázek 4.22: PowderGID – program na výpočet difrakce stojaté vlny, zde α_i scan.



Obrázek 4.23: PowderGID – α_f scany pro dva různé úhly dopadu.

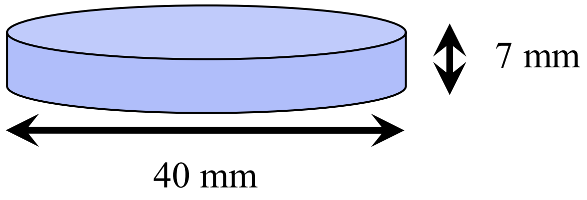
5 GID na synchrotronu

5.1 Příprava vzorků

Ověření uvedené teorie bylo uskutečněno na synchrotronu v Grenoble (Francie) na beamline ID01. K tomuto účelu byly připraveny čtyři vzorky, základní požadavky na vzorky jsou tyto:

- Rozměr vzorku alespoň 1x1 cm. Záření dopadá pod malým úhlem, tj. ozářená plocha vzorku je velká.
- Periodická multivrstva: pouze na multivrstvě bude patrný efekt difrakce stojaté vlny.
- Alespoň jedna z vrstev v periodě multivrstvy polykrystalická.
- Vhodná velikost periody a poměru tloušťky vrstev v periodě. Velká tloušťka vrstev způsobí příliš jemné oscilace jak v reflektivitě, tak v α scanech, jejichž struktura by mohla být vyhlazena divergencí rtg. záření. Naopak malá tloušťka vrstev zapříčiní malý počet (nebo žádnou) oscilaci v α scanech, jejichž úhlový rozsah je dán experimentálním zařízením. Příliš tenké vrstvy také nemusí být homogenně polykrystalické.
- Hladká rozhraní. Uvedená teorie je pouze pro hladká rozhraní mezi vrstvami, navíc drsnost rozhraní snižuje intenzitu rtg. reflektivity i difrakce.
- Vhodný počet period. Celková tloušťka multivrstvy by měla být větší než hloubka vniku záření.
- Vhodný materiál. Vlnová délka rtg. záření na synchrotronu je v určitém rozsahu laditelná. Pro materiál s absorpční hranou uvnitř tohoto rozsahu je možné provést měření α scanů pod a na této hraně.

Vzorky byly připraveny na Ústavu přístrojové techniky AV ČR, v.v.i. panem Jaroslavem Sobotou magnetronovým naprašováním v atmosféře Ar + N_2. Byly zvoleny multivrstvy C/Ni na skleněném substrátu (rozměry viz Obrázek 5.1), které se standardně používají jako rtg. zrcadla pro laboratorní zařízení a je tak s jejich výrobou dostatek zkušeností. Díky přítomnosti dusíku při depozici (pro snížení drsnosti rozhraní) vzniká místo čistého Ni sloučenina Ni_3N. Tato vrstva je polykrystalická, uhlík je amorfní. Absorpční hrana niklu je 8333 eV, což vyhovuje podmínce pro měření pod a na absorpční hraně.



Obrázek 5.1: Rozměry C/Ni_3N vzorků.

Před výrobou vzorků byly spočteny α scany pro různé velikosti period a podle těchto výpočtů byly navrženy 4 multivrstvy se stejnou periodou 20 nm, ale s jiným poměrem tlouštěk mezi vrstvami v periodě. Počet period byl zvolen 20, což je více než hloubka vniku rtg. záření pro úhel dopadu v reflexním maximu. Pro úhel dopadu v reflexním minimu je hloubka vniku větší než tloušťka multivrstvy (Obrázek 5.10) v případě vzorku 1_Ni s nejtenčími kovovými vrstvami, protože C málo absorbuje rtg. záření.

Vzorek	Materiál	Počet period	Perioda [nm]	Tloušťka vrstev [nm]
1_Ni	C / Ni_3N	20	20	16 / 4
2_Ni	C / Ni_3N	20	20	12 / 8
3_Ni	C / Ni_3N	20	20	8 / 12
4_Ni	C / Ni_3N	20	20	4 / 16

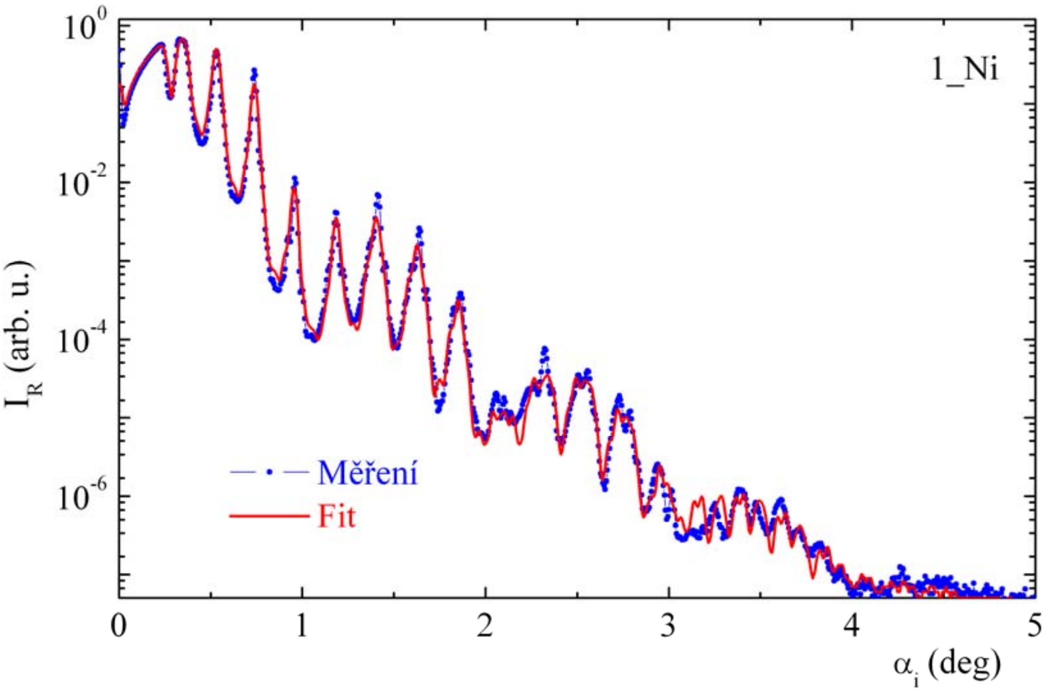
Tabulka 5.1: Označení a návrh vzorků C/Ni_3N.

5.2 Parametry vzorků – rtg. reflektivita

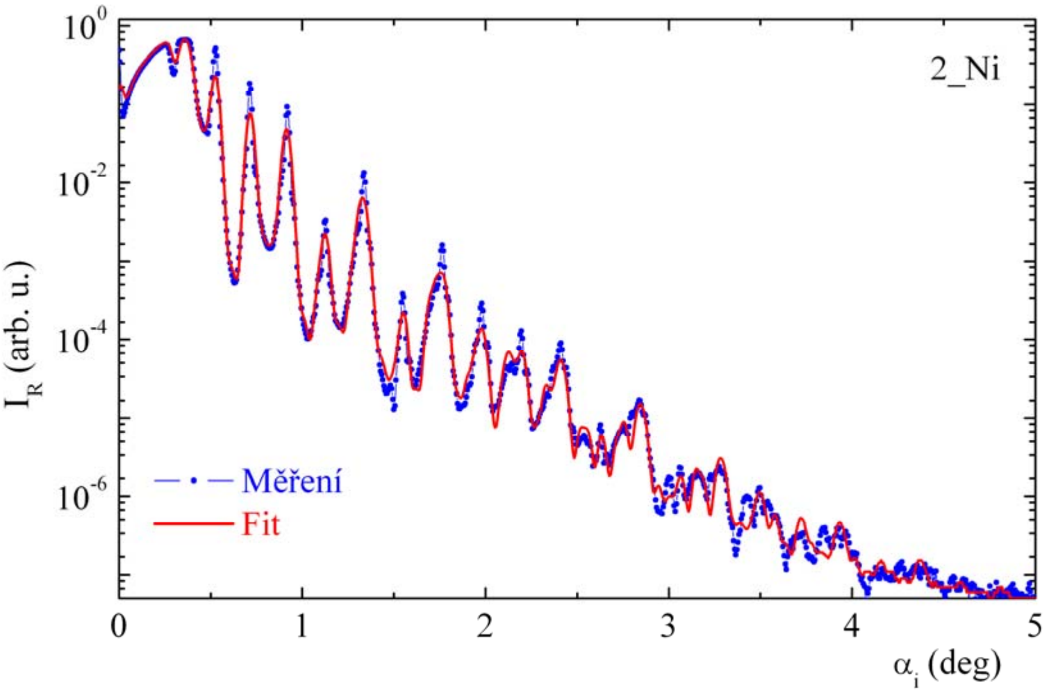
Reflektivita byla měřena v laboratoři v Brně standardní aparaturou, v předchozí kapitole označenou jako HUBER I.

Měření byla následně fitována k tomuto účelu vytvořeným programem, za fitovací parametry byly nejprve zvoleny parametry periody (tloušťka vrstev, hustoty a drsnosti rozhraní), tyto parametry se 20x opakovaly. S jedním typem periody ovšem nebylo dosaženo uspokojivé shody fitu s měřením, zvláště pro vyšší úhly dopadu je v měření patrné štěpení reflexních maxim, ve vzorcích tedy existuje několik typů period. Proto byly fity provedeny se třemi typy period (tj. 3x tolik parametrů), bylo fitováno i početní zastoupení těchto period v multivrstvě. Jako nejlepší opakování period se ukázalo 14x + 3x + 3x od povrchu vzorku.

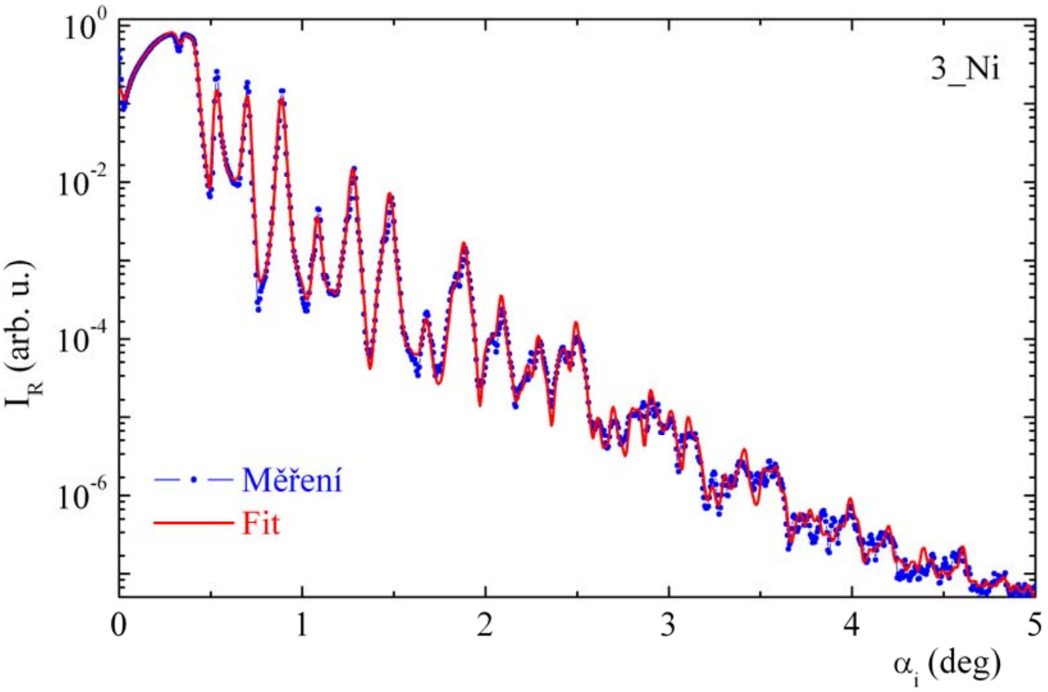
Při fitu byla na povrchu mutivrstvy uvažována tenká vrstva s nízkou hustotou (voda, znečištění), která vždy fit mírně vylepšila. Indexy lomu jsou uvedeny na konci práce (Apendix A), měření na jednotlivých vzorcích i příslušné fity jsou na následujících obrázcích:



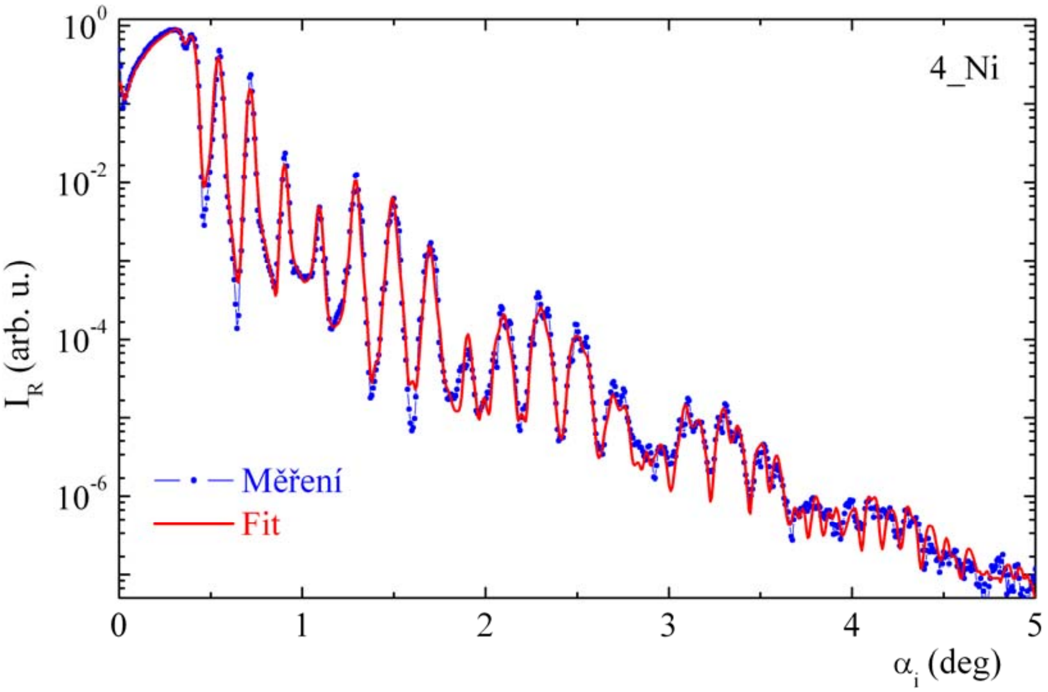
Obrázek 5.2: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 1_Ni.



Obrázek 5.3: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 2_Ni.

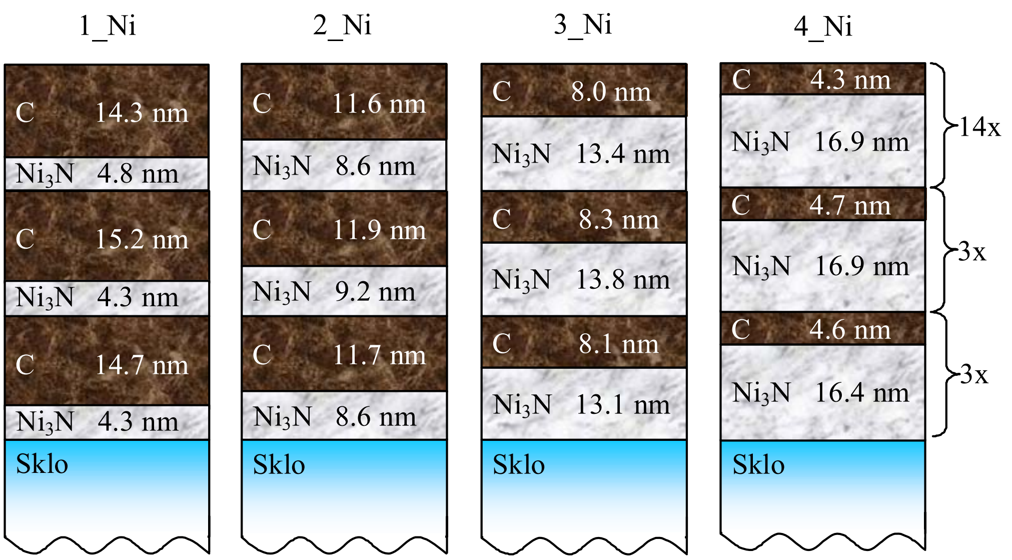


Obrázek 5.4: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 3_Ni.



Obrázek 5.5: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 4_Ni.

Drsnost rozhraní vychází pro všechny čtyři vzorky podobná, od asi 0,4 nm pro spodní periody po max. 1 nm pro periody u povrchu. Relativní hustota C (vzhledem k tabulkové, Apendix A) vychází asi o 50 % vyšší, hustota vrstev Ni_3N odpovídá tabulkové. Obrázek 5.6 a Tabulka 5.2 obsahují parametry multivrstev určené z fitů reflektivity. Chyba určení tloušťky a drsnosti vrstev z fitu je ± 0,1 nm, chyba relativní hustoty je 10 %.



Obrázek 5.6: Struktura vzorků C/Ni_3N určená z rtg. reflektivity.

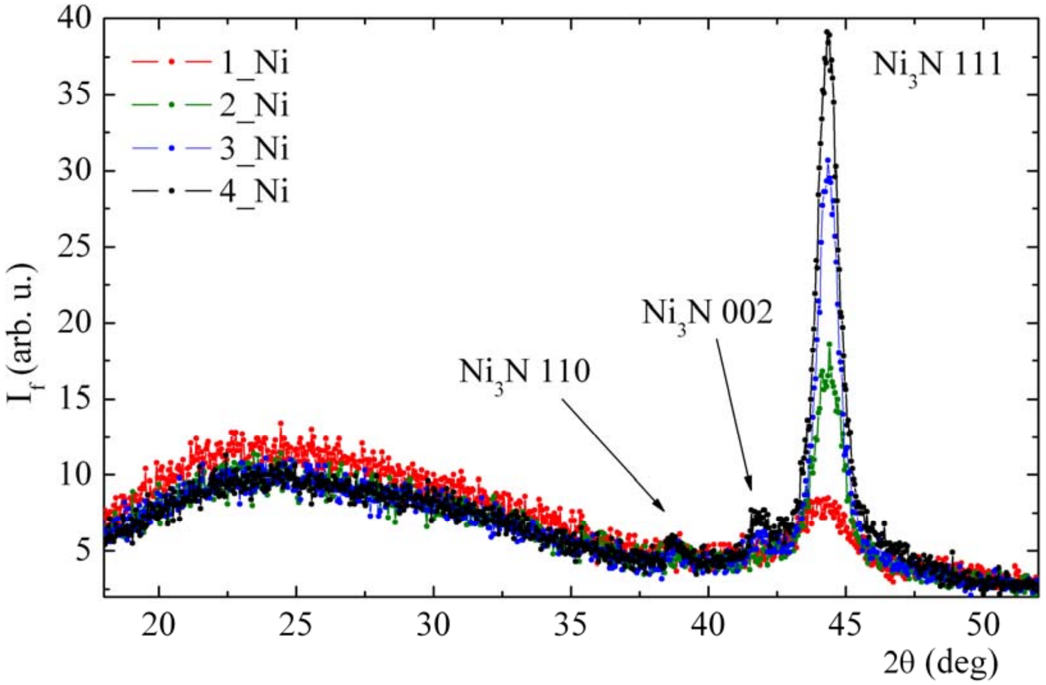
		Vzorek 1_Ni			Vzorek 4_Ni		
Materiál		Tloušťka (nm)	Relativní hustota	Drsnost (nm)	Tloušťka (nm)	Relativní hustota	Drsnost (nm)
14x	C	14,3	1,4	0,8	4,3	1,6	0,9
	Ni_3N	4,8	1,0	1	16,9	1,0	0,6
3x	C	15,2	1,2	0,4	4,7	1,6	0,4
	Ni_3N	4,3	1,0	0,5	16,9	1,0	0,4
3x	C	14,7	1,7	0,5	4,6	1,0	0,4
	Ni_3N	4,3	1,0	0,5	16,4	1,0	0,4
Sklo substrát		∞	1,0	0,3	∞	1,0	0,3

		Vzorek 2_Ni			Vzorek 3_Ni		
14x	C	11,6	1,7	0,8	8,0	1,6	0,6
	Ni_3N	8,6	1,0	0,6	13,4	1,0	0,5
3x	C	11,9	2,0	0,5	8,3	1,8	0,4
	Ni_3N	9,2	1,0	0,5	13,8	1,0	0,4
3x	C	11,7	1,2	0,4	8,1	1,0	0,4
	Ni_3N	8,6	1,0	0,5	13,1	1,0	0,4
Sklo substrát		∞	1,0	0,3	∞	1,0	0,3

Tabulka 5.2: Parametry multivrstev C/Ni_3N získané z fitu rtg. reflektivity.

5.3 Parametry vzorků - prášková difrakce

Prášková difrakce v klasickém uspořádání (difrakce na rovinách rovnoběžných s povrchem) byla provedena v laboratoři na aparatuře HUBER I (dále v textu již vše z Grenoble).



Obrázek 5.7: Symetrická prášková difrakce na vzorcích C/Ni_3N, 8048 eV.

Na obrázku je ukázána pouze ta část difrakční křivky, kde byla naměřena nějaká difrakční maxima (měření bylo provedeno do cca 100° ve 2θ). Vzorky s tlustší kovovou vrstvou difraktují intenzivněji. Pozvolné difrakční „maximum“ mezi cca 15° až 35° vzniká rozptylem na amorfním skleněném substrátu (vazby Si-O).

Jak bylo uvedeno, při depozici byl do atmosféry Ar přidán N_2, který pozitivně ovlivňuje drsnost rozhraní. Díky přítomnosti dusíku nevznikají čisté Ni vrstvy, ale sloučenina Ni_3N, která může mít různou strukturu. V našem případě vzniká Ni_3N hexagonální. Vrstvy mají vláknitou texturu – je znatelné pouze jedno intenzivní maximum, tj. krystality jsou uspořádány tak, že roviny 111 jsou rovnoběžné s povrchem. Z šířky maxima je možné odhadnout velikost krystalitů ve směru kolmém k povrchu z Scherrerova vztahu. Pouze ze symetrické difrakce je určení struktury obtížné, čistý Ni má své nejintenzivnější maximum 111 přibližně na stejné poloze jako Ni_3N 111. Difrakční úhly z databáze [31]:

Ni_3N (hexagonální) PDF# 01-070-9606

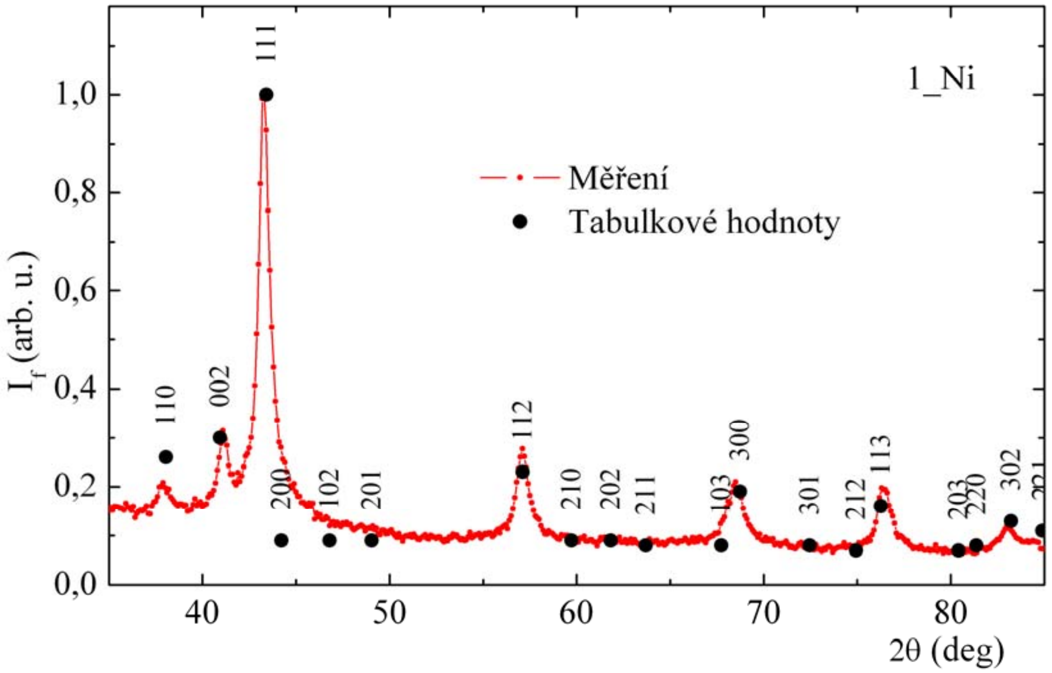
a:	4,63798	Å	λ:	1,5406	Å
c:	4,32334	Å			

h	k	l	2θ (deg)	Int. (%)	h	k	l	2θ (deg)	Int. (%)

1	0	0	22,131	0,7	2	0	2	63,197	0,1
1	0	1	30,375	2,4	2	1	1	65,123	0,2
1	1	0	38,834	18,7	1	0	3	69,269	0,1
0	0	2	41,787	23,3	3	0	0	70,311	11,7
1	1	1	44,326	100	3	0	1	74,138	0,1
2	0	0	45,147	0,4	2	1	2	76,710	0,1
1	0	2	47,782	0,2	1	1	3	78,075	9,9
2	0	1	50,081	0,3	2	0	3	82,359	0,1
1	1	2	58,359	14,8	2	2	0	83,346	0,9
2	1	0	61,036	0,1	3	0	2	85,266	8,0
					2	2	1	87,003	6,3

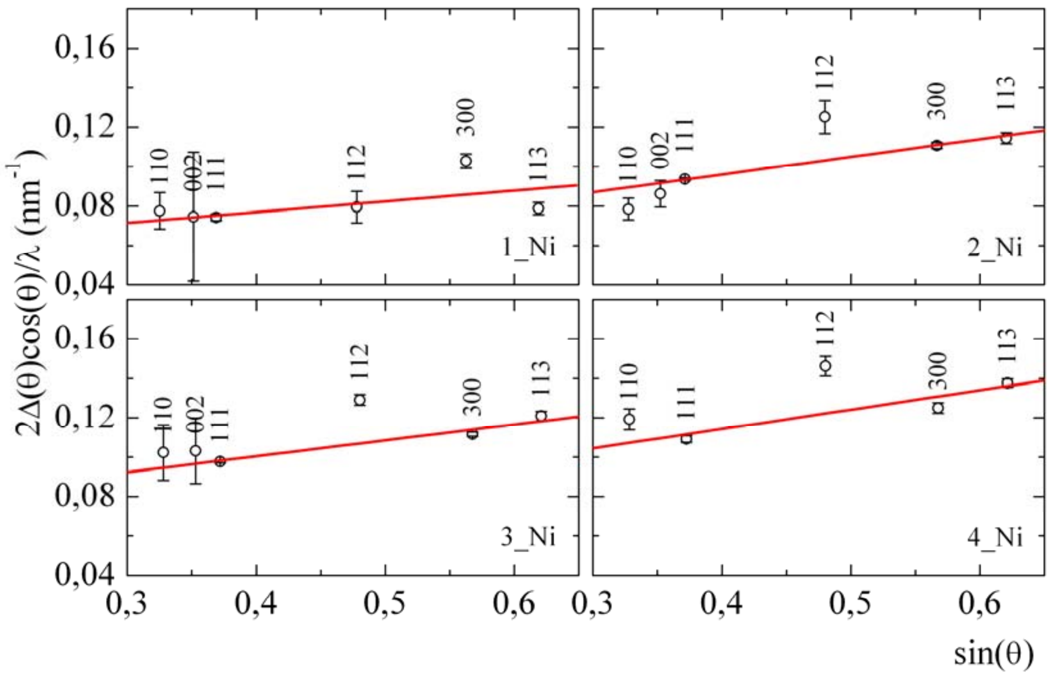
Tabulka 5.3: Difrakční úhly pro Ni_3N (hexagonální), převzato z [31].

Měření práškové difrakce v GID uspořádání v Grenoble (Obrázek 5.8), tj. na rovinách kolmých k povrchu, prokázala strukturu Ni_3N hexagonální a vlákninou texturu – roviny kolmé k povrchu nemají žádné přednostní uspořádání, intenzity maxim odpovídají tabulkovým. Úhel dopadu α_i byl pro každý vzorek vybrán v prvním reflexním minimu, aby hloubka vniku záření byla co největší. Na obrázku je měření pro 1_Ni, zbylé vzorky mají difraktogramy obdobné, až na šířky maxim. Všechna maxima náleží k Ni_3N, uhlík je amorfní:



Obrázek 5.8: Prášková difrakce v GID uspořádání na vzorku 1_Ni , 8200 eV (Grenoble).

Z měření práškové difrakce v GID uspořádání byly vytvořeny Williamsonovy-Hallovy grafy pro určení velikosti krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem:



Obrázek 5.9: Williamsonovy-Hallovy grafy pro vzorky C/Ni_3N. Červenou přímkou je zobrazen lineární fit s ohledem na váhu dat dle jejich chyb.

Výsledky určení velikosti krystalitů včetně chyb jsou shrnuty v následující tabulce. Odchylky hodnot jsou určeny z chyby proložené přímky (v případě Williamsonova-Hallova grafu) nebo z chyby určení šířky v polovině výšky maxima FWHM (v případě určení velikosti z Scherrerova vztahu):

		Velikosti krystalitů (nm)	
Vzorek	Tloušťka kovové vrstvy (nm)	Brno, symetrická difrakce	Grenoble, GID
1_Ni	4,8	4 ± 0,5	17 ± 4
2_Ni	8,6	8 ± 0,5	21 ± 7
3_Ni	13,4	13 ± 0,5	13 ± 2
4_Ni	16,9	14 ± 0,5	11 ± 2

Tabulka 5.4: Velikosti krystalitů Ni_3N ve směru kolmém a rovnoběžném s povrchem.

Velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch je určená pouze z šířky jednoho maxima, není tedy odseparován vliv pnutí. Z Williamsonova-Hallova grafu lze určit, jaká část šířky difrakčních maxim připadá na vliv pnutí, v našem případě se jedná jen o několik procent,

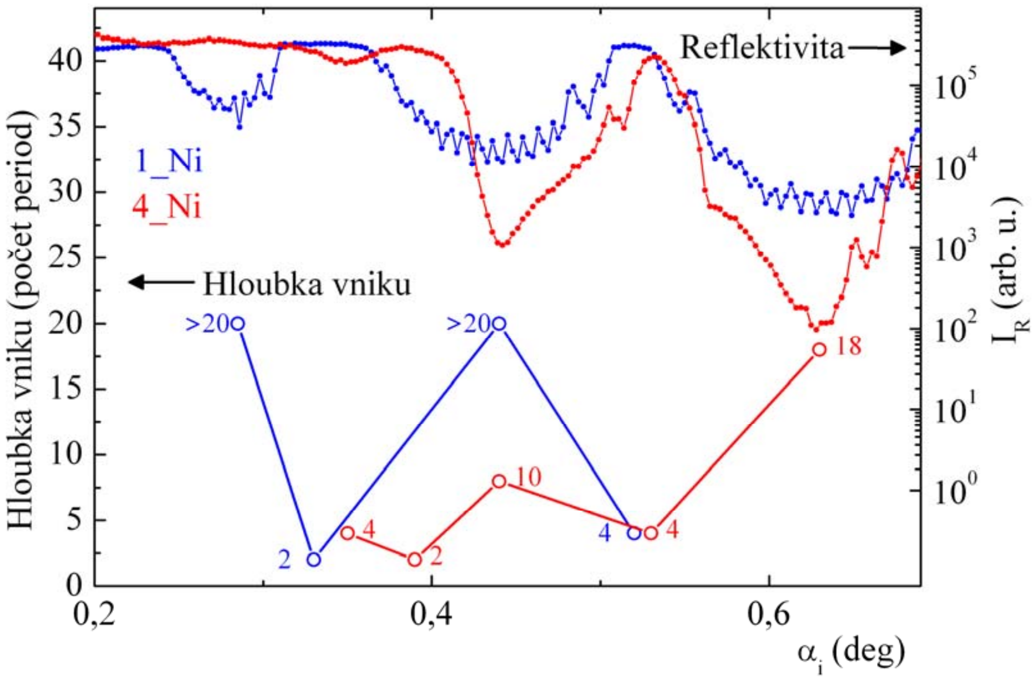
takže vliv je zanedbatelný. Velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch je srovnatelná s tloušťkou vrstvy nebo menší.

Velikost krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem roste s klesající tloušťkou kovové vrstvy, krystality v tenčích vrstvách mají tento rozměr podstatně větší než rozměr ve směru kolmém k povrchu – krystality mají anizotropní tvar (v našem modelu jsou uvažovány elipsoidy).

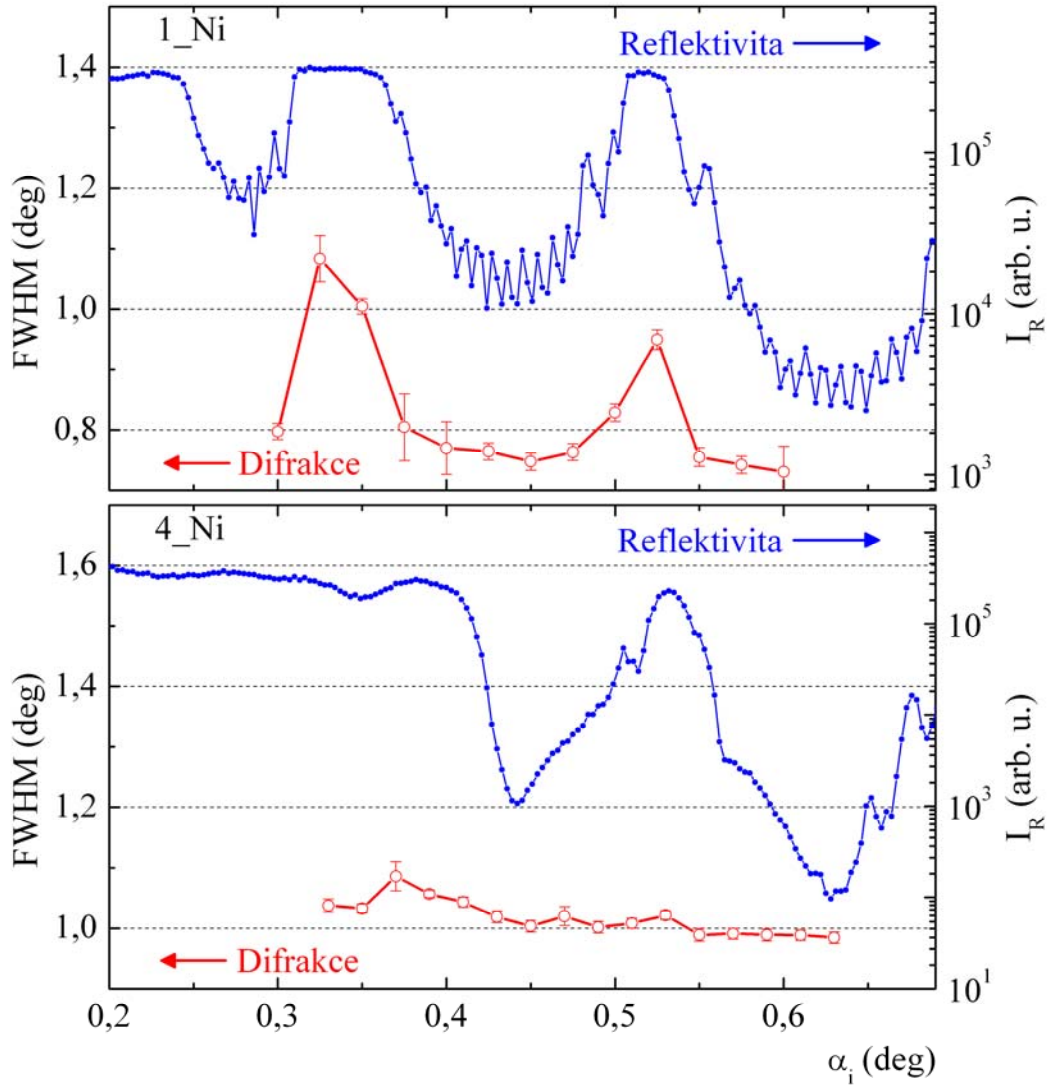
5.3.1 Prášková difrakce v GID uspořádání pro různé úhly dopadu α_i

Na vzorcích 1_Ni a 4_Ni, tj. vzorcích s nejtenčí a netlustší kovovou vrstvou, byla měřena prášková difrakce v GID uspořádání v Grenoble pro různé úhly dopadu rtg. svazku – změnou úhlu dopadu je možné ladit hloubku vniku záření. Obrázek 5.10 zachycuje závislost hloubky vniku (tj. kdy intenzita vlny v multivrstvě klesne e-krát) záření na úhlu dopadu pro vzorek 1_Ni a 4_Ni. Vzorek 1_Ni má kovové vrstvy nejtenčí a také hloubka vniku je největší, pro úhel dopadu v reflexním minimu přesahuje 20 period, tj. celou multivrstvu.

Obrázek 5.11 zachycuje rtg. reflektivitu (tentokrát měřenou na synchrotronu, záření o energii 8200 eV) a šířku FWHM nejintenzivnějšího maxima Ni_3N 111 jako funkci úhlu dopadu α_i (tj. hloubky vniku primární rtg. vlny). Zatímco u vzorku 4_Ni není patrná závislost šířky maxima na úhlu dopadu, u vzorku 1_Ni je vidět, že pro malou hloubku vniku je maximum širší, tj. krystality jsou ve směru rovnoběžném s povrchem menší. Podle šířky maxima lze odhadnout, že krystality u povrchu jsou asi o 30 % menší než krystality v hloubce multivrstvy.



Obrázek 5.10: Závislost hloubky vniku rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorky 1_Ni (modře) a 4_Ni (červeně), 8048 eV.



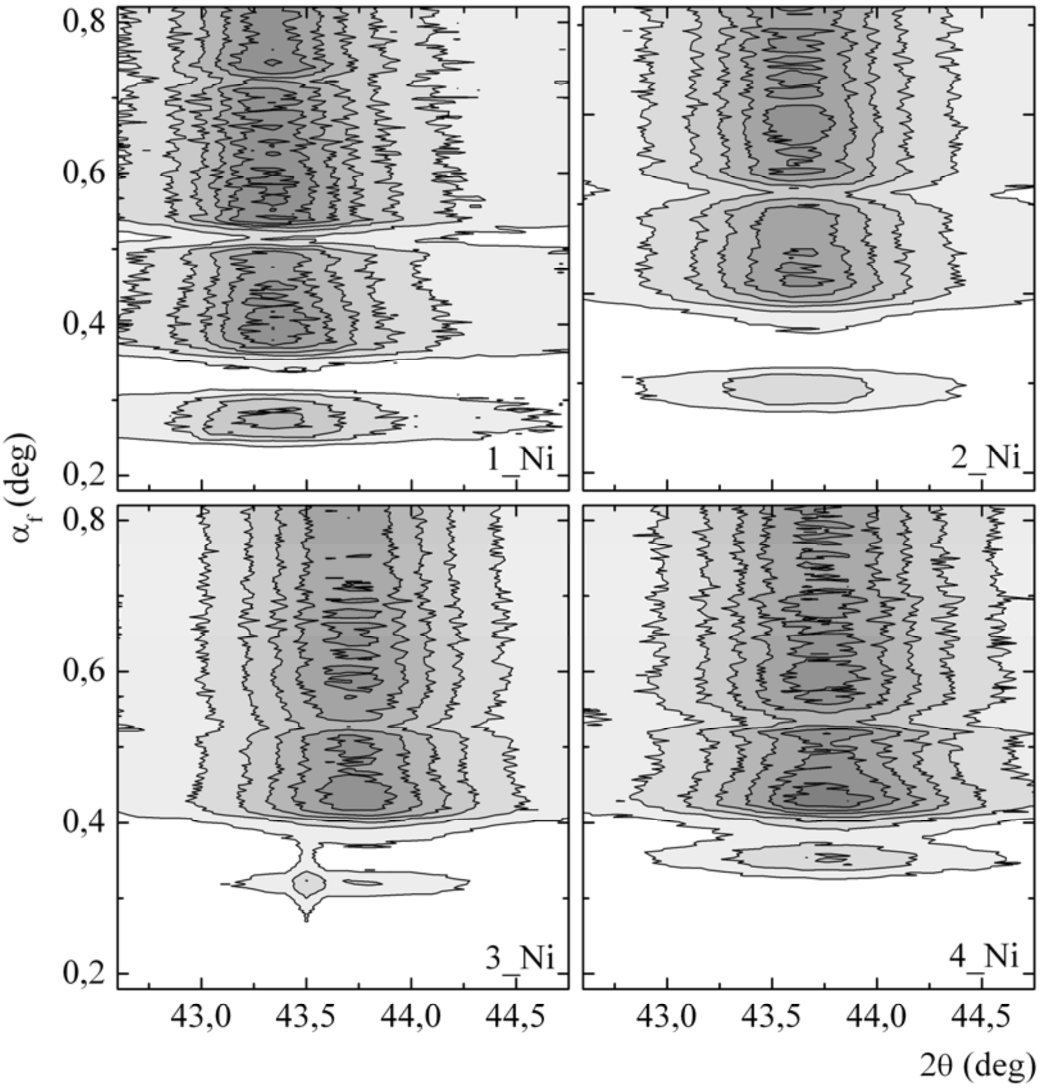
Obrázek 5.11: Závislost šířky maxima Ni_3N 111 a rtg. odrazivosti na úhlu dopadu.

5.4 Stojatá vlna – α_f scany – difrakční mapy

Pro nejintenzivnější maxima Ni_3N (110, 002, 111, 112, 300 a 113) byly lineárním detektorem měřeny α_f scany. Pro úhel dopadu svazku α_i v minimu rtg. reflektivity bylo každé z těchto maxim změřeno (proveden α_f scan) s krokem 0,1° v 2θ. Integrační doba jednoho α_f scanu byla 60 s.

Pro vzorky 1_Ni a 4_Ni a maximum Ni_3N 111 byly tyto mapy naměřeny i v závislosti na úhlu dopadu α_i, viz kapitola 5.3.1.

Znázorněné mapy (Obrázek 5.12) jsou pro maximum Ni_3N 111. Jak z teorie vyplývá, α_f scany mají stejný tvar nezávislý na úhlu 2θ, mapy pro ostatní maxima jsou obdobné (pro stejný vzorek).



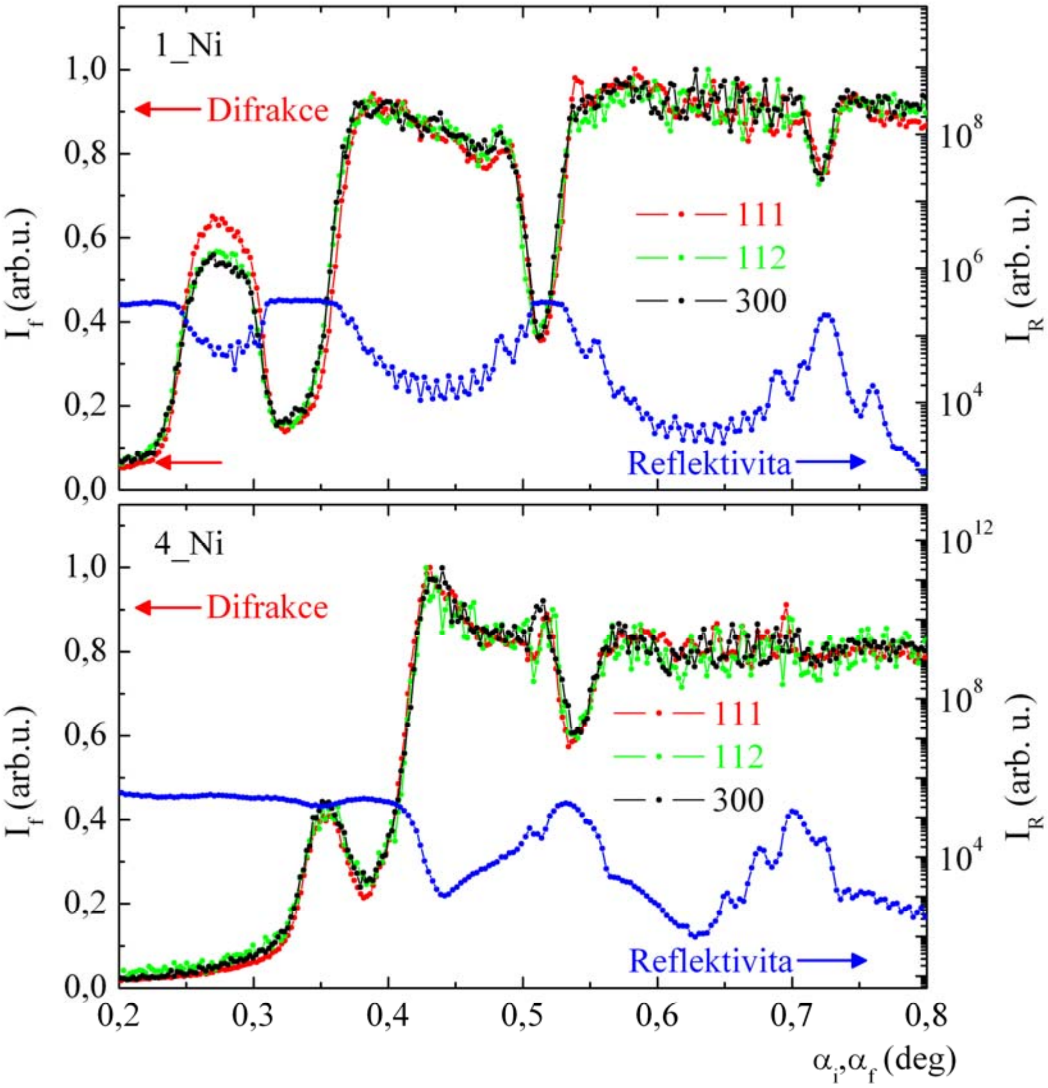
Obrázek 5.12: Difrakční mapy pro maximum Ni_3N 111, 8200 eV. Krok vrstevnic je 1/8 maximální intenzity.

Ve směru 2θ se jedná o klasickou práškovou difrakci, jen v GID geometrii – řez v tomto směru má tvar „klasického“ maxima. Řez ve směru α_f má tvar jak je ukázáno v kapitole 3, do hodnoty úhlu totálního odrazu je intenzita difrakce nulová, pak rychle roste a dochází ke střídání maxim a minim. Pro hodnoty α_f přes 1° se oscilace vytrácejí a intenzita difrakce je přibližně konstantní. Měření α_f scanů bylo provedeno až do 2,8°, ale z výše uvedeného důvodu bude rozsah všech grafů jen do 0,8°.

Z map je patrný poměrně velký šum v α_f scanech, integrační dobu nebylo možné z časových důvodů zvýšit. Protože řezy ve směru α_f mají stejný tvar nezávisle na 2θ, je možné mapy integrovat přes 2θ a podstatně tak zredukovat šum. V následujícím textu budou zobrazovány scany integrované přes 2θ.

5.5 Stojatá vlna – α_f scany pro různá maxima

Následující obrázek zachycuje α_f scany pro nejintenzivnější maxima Ni_3N, a to 111, 112 a 300. Měření jsou (až na intenzitu) tvarově úplně shodná, nezávisí na úhlu 2θ. Stačí tak měřit pouze jedno maximum:

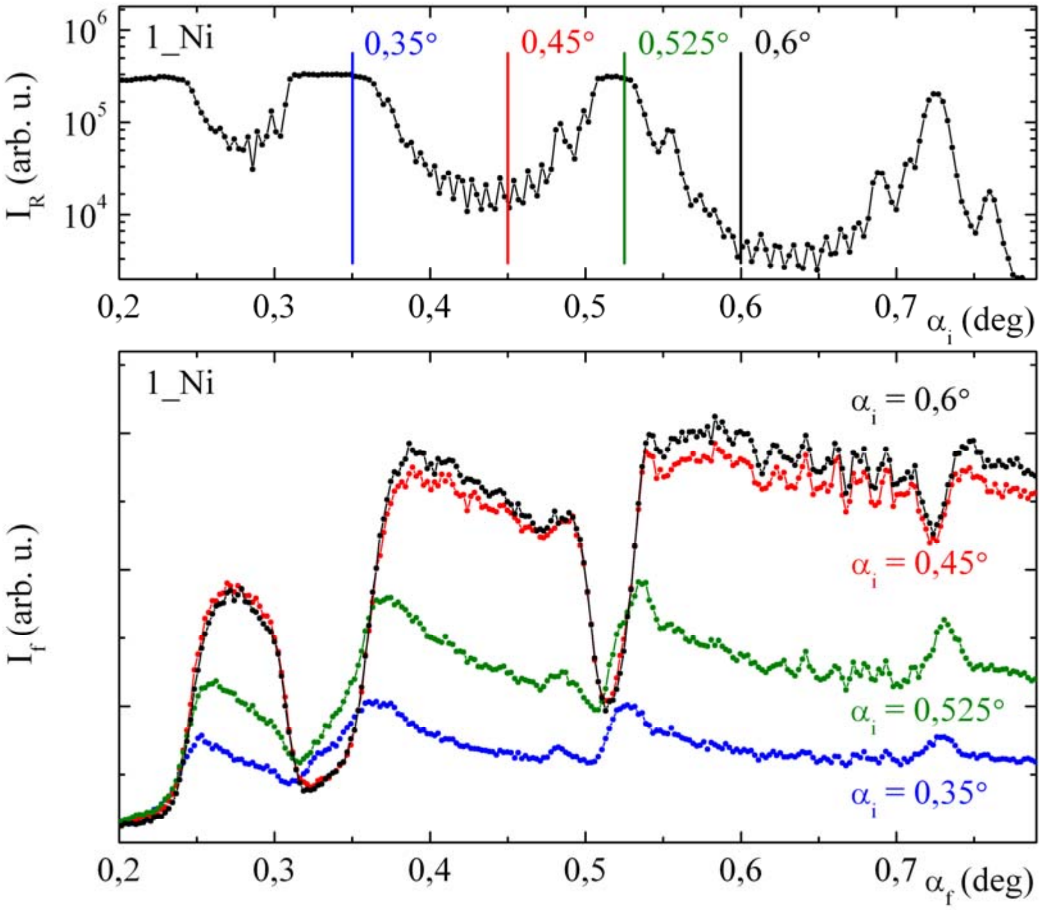


Obrázek 5.13: Vzorek 1_Ni a 4_Ni, rtg. reflektivita a α_f scany pro různá maxima. Při difrakci nastaven úhel dopadu svazku do prvního reflexního minima. Energie 8200 eV, integrováno přes úhel 2θ z mapy daného maxima. Měření difrakce jsou normována na 1.

Na obrázku je kromě difrakce ve směru α_f zachycena také rtg. reflektivita. Dokud vzorek totálně odráží, intenzita difrakce je nulová. S rostoucím úhlem dopadu α_i dochází k vniku záření do multivrstvy a vzorek difraktuje, toto platí i pro uvedenou závislost v úhlu α_f. Minimum v reflektivitě znamená maximum difrakce a naopak.

5.6 Stojatá vlna – α_f scany pro různé úhly dopadu α_i

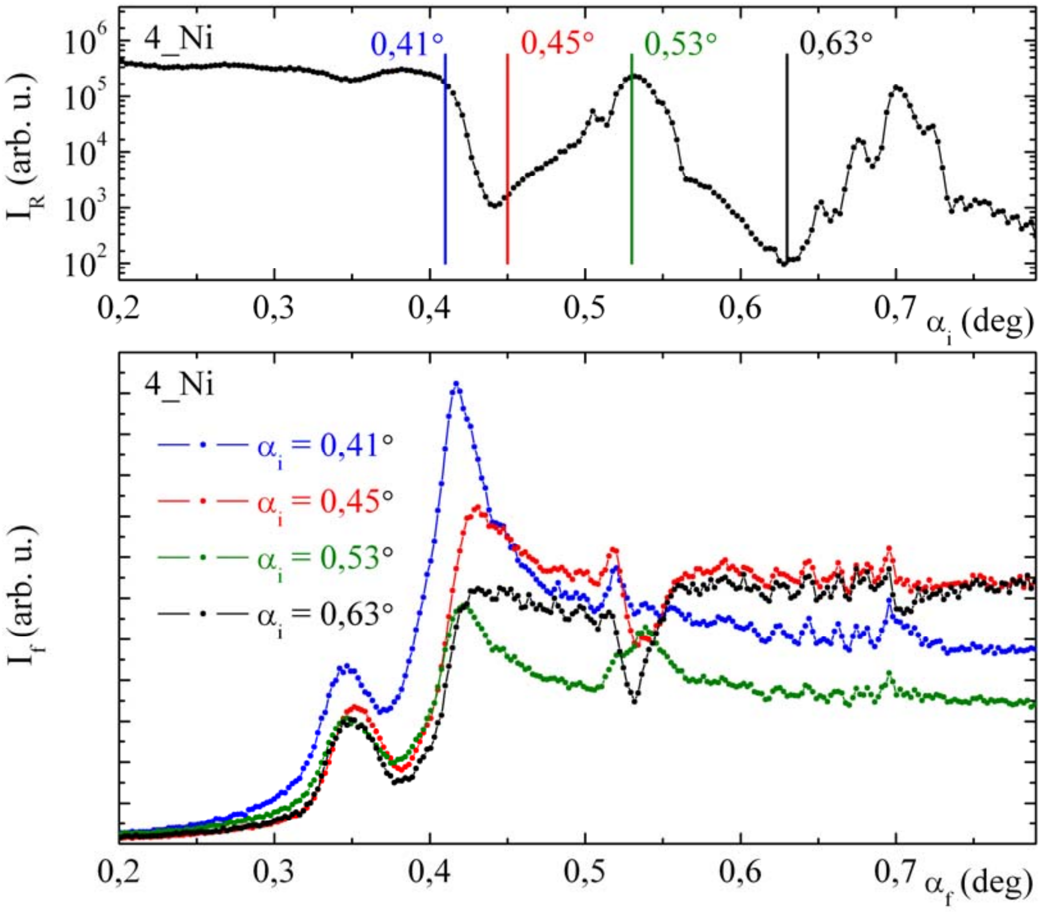
Měření pro různé úhly 2θ přinese stále stejnou informaci. Výhodnější je měřit pouze jedno (nejintenzivnější) maximum pro různé úhly dopadu α_i. Volbou úhlu dopadu je regulována hloubka vniku záření, a na tomto úhlu závisí také tvar α_f scanů:



Obrázek 5.14: Vzorek 1_Ni, rtg. reflektivita a α_f scany pro různé úhly dopadu svazku (ve dvou reflexních minimech a maximech). Energie 8200 eV, maximum Ni_3N 111, integrováno přes úhel 2θ.

Měření pro různé úhly dopadu svazku byla provedena pouze pro vzorky 1_Ni a 4_Ni pro maximum Ni_3N 111. Ze série měření byla vybrána ta, kde úhel dopadu α_i leží v reflexním maximu nebo minimu, v našem případě 4 měření.

Jak je patrné (Obrázek 5.14), měření se liší tvarem (a intenzitou difrakce) podle toho, zda je provedeno pro úhel dopadu v minimu nebo maximu reflektivity. Máme tak dva typy α_f scanů, případně měření „někde" mezi těmito hodnotami. Pro fitování α_f scanů je vhodné mít co nejvíce dat, tj. alespoň měření v maximu a minimu reflektivity. Měření pro stejný typ extrémů (např. pro první a druhé maximum) jsou si podobná (mírně se liší hloubka vniku), nicméně mohou přispět jak k fitování, tak ke kontrole správnosti nafitovaných parametrů.



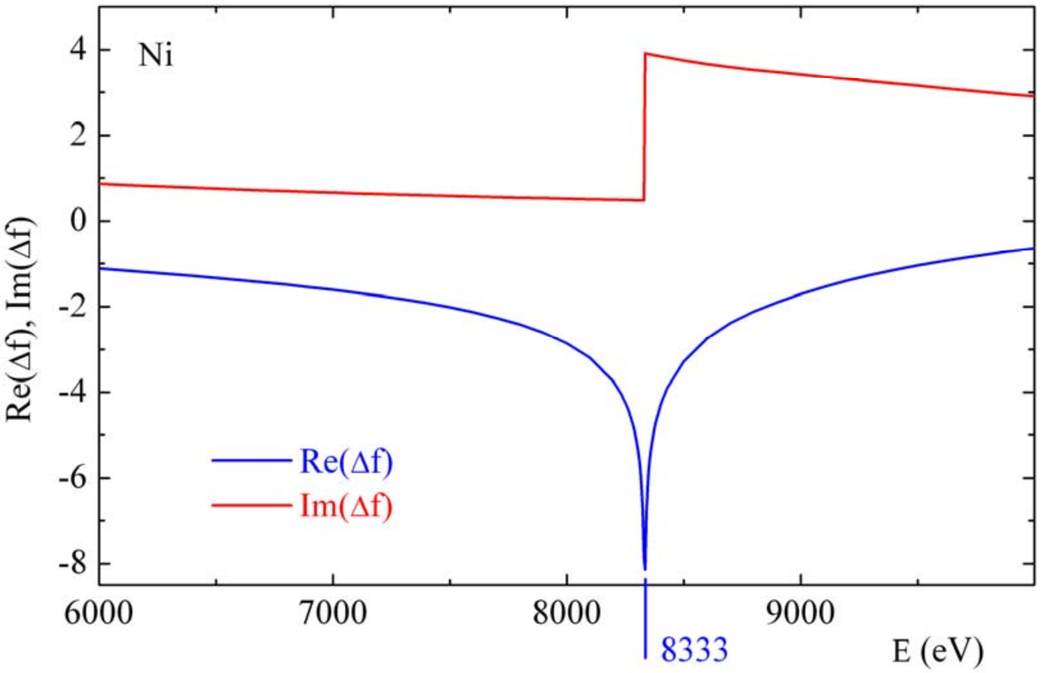
Obrázek 5.15: Vzorek 4_Ni, rtg. reflektivita a α_f scany pro různé úhly dopadu svazku (ve dvou reflexních minimech a maximech). Energie 8200 eV, maximum Ni_3N 111, integrováno přes úhel 2θ.

Měření na vzorku 4_Ni (Obrázek 5.15) ukazuje, že ani měření pro stejný typ extrému nemusí být zcela stejné. Měření pro úhel dopadu v maximech reflektivity (0,41° a 0,53°) mají rozdílný tvar, zvláště v poměru intenzit difrakčních maxim. I tento rozdíl umožňuje zvýšit kvalitu fitu zvýšením množství fitovaných dat.

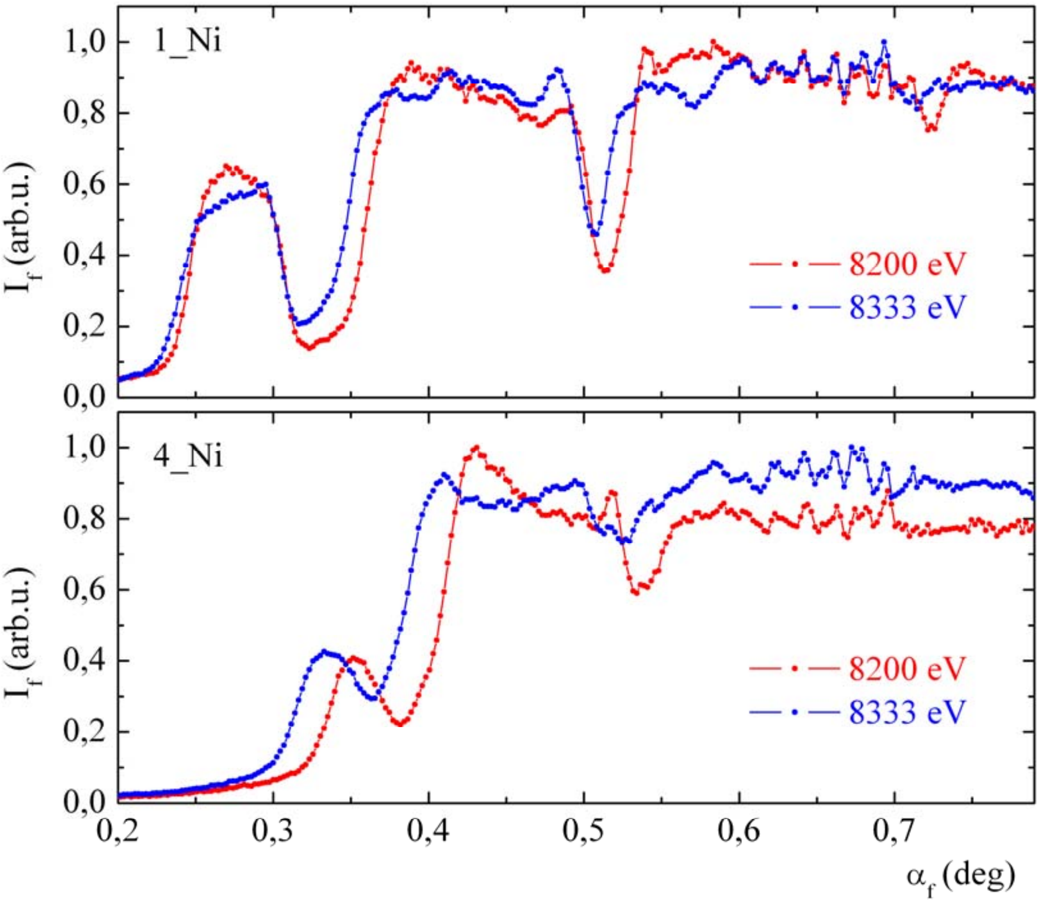
5.7 Stojatá vlna – α_f scany pro různé energie rtg. záření

Na absorpční hraně rtg. záření dochází k prudkému snížení reálné části indexu lomu a skokovému zvýšení komplexní části indexu lomu (zvýšení absorpce), což souvisí se změnami atomového rozptylového faktoru Δf. Pro Ni je poloha absorpční hrany pro K sérii 8333 eV.

Měření bylo provedeno pro maximum Ni_3N 111 pro každý vzorek a úhel dopadu v reflexním minimu. Energie byla nastavena na 8333 eV. Naměřené α_f scany mají stejný tvar jako scany při 8200 eV (tj. před absorpční hranou), pouze intenzita difrakce je asi o 20 % menší (na následujícím obrázku je intenzita normována na 1) a difrakční křivka je mírně posunuta ve směru α_f. Pokud byla správně nastavena hodnota energie, pak vliv absorpční hrany na difrakci v α_f směru je bezvýznamný.



Obrázek 5.16: Závislost korekčních členů atomového rozptylového faktoru Ni na energii, převzato z [32].



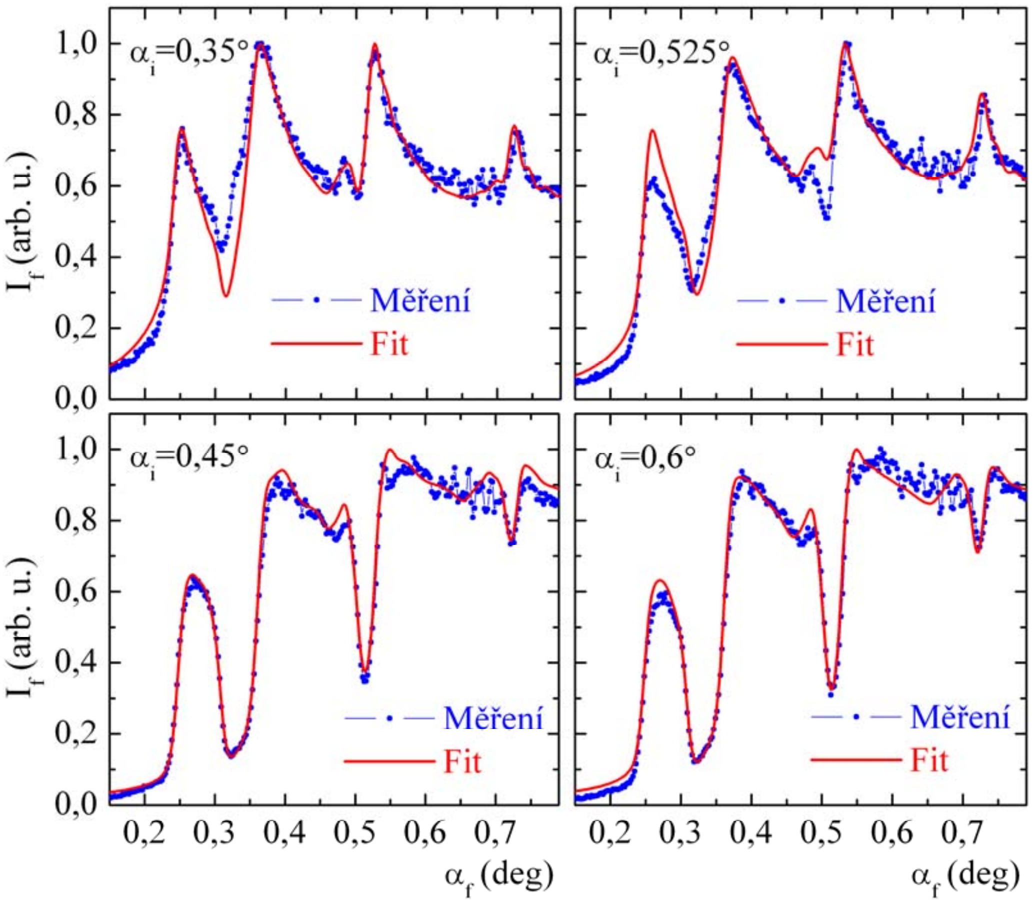
Obrázek 5.17: Vzorky 1_Ni a 4_Ni, α_f scany pro různé energie svazku, úhel dopadu svazku v minimu rtg. reflektivity. Maximum Ni_3N 111, integrováno přes úhel 2θ.

5.8 Stojatá vlna – fitování α_f scanů

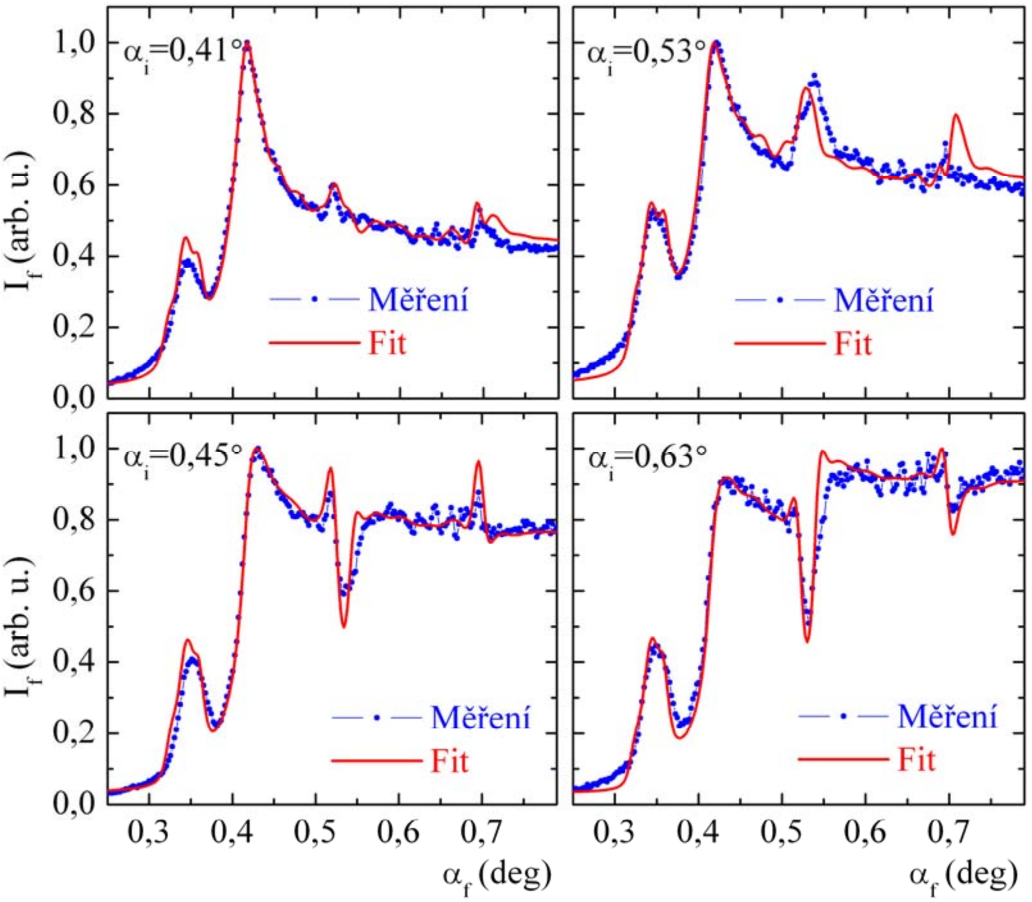
Měření α_f scanů pro maximum Ni_3N 111 při energii 8200 eV bylo fitováno pomocí DWBA teorie (kapitola 2.6). Použit byl fitovací program PowderGID popsaný v kapitole 4.6. Z měření vzorků 1_Ni a 4_Ni byly vybrány čtyři α_f scany, dva pro úhel dopadu svazku v maximu rtg. reflektivity a dva v minimu (Obrázek 5.15 a Obrázek 5.14). Pro vzorky 2_Ni a 3_Ni byl naměřen α_f scan pouze pro úhel dopadu svazku v minimu reflektivity, bylo tak možné pro každý vzorek použít jen jedno měření.

Program PowderGID umožňuje fitování jednoho nebo dvou scanů najednou, pro vzorky 1_Ni a 4_Ni byla fitována současně měření pro úhel dopadu v prvním maximu a minimu rtg. reflektivity. Následně byly získané parametry dále fitovány na měření v druhém maximu a minimu, a tento proces byl několikrát opakován.

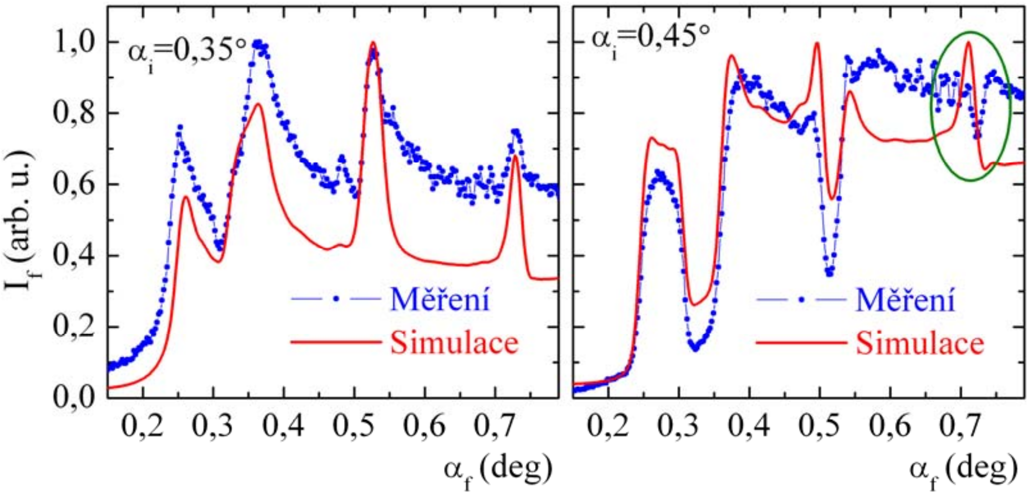
Následující dva obrázky (Obrázek 5.18 a Obrázek 5.19) obsahují výsledné fity na vzorcích 1_Ni a 4_Ni se započtením částečné amorfnosti vrstev Ni_3N. Obrázek 5.20 zachycuje simulaci difrakce v α_f směru pro případ, kdy jsou vrstvy Ni_3N krystalické v celé tloušťce (a zbylé parametry brány z rtg. reflektivity). V tomto případě je shoda s měřením velmi malá.



Obrázek 5.18: Vzorek 1_Ni, měření a fit α_f scanů, při fitu Ni_3N vrstvy částečně amorfní. Úhel dopadu svazku v prvním a druhém reflexním maximu (nahoře) a v prvním a druhém reflexním minimu (dole). Ni_3N 111, energie 8200 eV.



Obrázek 5.19: Vzorek 4_Ni, měření a fit α_f scanů, při fitu Ni_3N vrstvy částečně amorfní. Úhel dopadu svazku v prvním a druhém reflexním maximu (nahoře) a v prvním a druhém reflexním minimu (dole). Ni_3N 111, energie 8200 eV.



Obrázek 5.20: Vzorek 1_Ni, měření a simulace α_f scanů, při simulaci Ni_3N vrstvy celé krystalické. Úhel dopadu svazku v prvním reflexním maximu (vlevo) a minimu (vpravo). Ni_3N 111, energie 8200 eV.

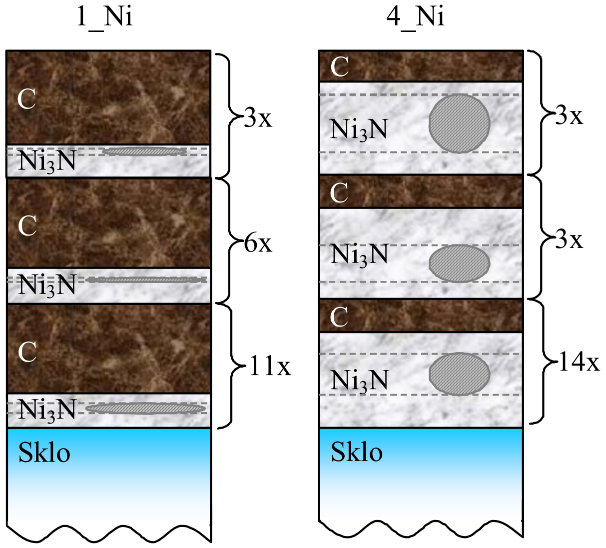
Pokud nebude při fitu započtena částečná amorfnost vrstev Ni_3N, výpočet nikdy nebude souhlasit s měřením. Poloha maxim sice odpovídá měření, ale poměry jejich intenzit už hůře a největší rozdíl je v jejich tvaru. Obrázek 5.20 toto zachycuje, zvláště rozdílný tvar mezi měřením a výpočtem je zvýrazněn zeleně (graf vpravo), struktura tohoto maxima je úplně odlišná.

Uvedený problém je možné řešit pouze zavedením částečné amorfnosti Ni_3N vrstev (Obrázek 5.18 a Obrázek 5.19). Při fitu byly použity hustoty vrstev z rtg. reflektivity, drsnosti není třeba uvažovat (teorie pro hladká rozhraní). Velikost krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem je brána z Williamsonova-Hallova grafu z práškové difrakce v GID uspořádání. Vrstvy Ni_3N byly rozděleny na tři části – krystalická vrstva mezi amorfními. Ze dvou vrstev v periodě tak máme čtyři.

Tak jako v případě reflektivity, nestačí pro dobrý fit uvažovat pouze jeden typ periody. Protože difrakce v α_f je více citlivá na horní vrstvy než rtg. reflektivita (zvláště v měřeních pro úhel dopadu v reflexním maximu), je dělení multivrstvy jiné, než jaké bylo použito u fitu rtg. reflektivity. Protože je jiné dělení multivrstvy, lze vyjít pouze z tlouštěk vrstev C a Ni_3N získaných z reflektivity, a ty pak fitovat. Výsledné tloušťky period v rámci chyby odpovídají výsledkům získaných z rtg. reflektivity. Vhodné rozdělení multivrstvy na několik typů period bylo nutné provést zkusmo ručně, toto program PowderGID neumožňuje.

Fitované parametry jsou:

- Tloušťka C vrstev.
- Tloušťka jednotlivých částí Ni_3N vrstev.
- Rozdělení multivrstvy na několik typů period – provedeno ručně.



Obrázek 5.21: Struktura multivrstev 1_Ni a 4_Ni. Schématicky je znázorněna poloha a velikost krystalitů v Ni_3N vrstvách.

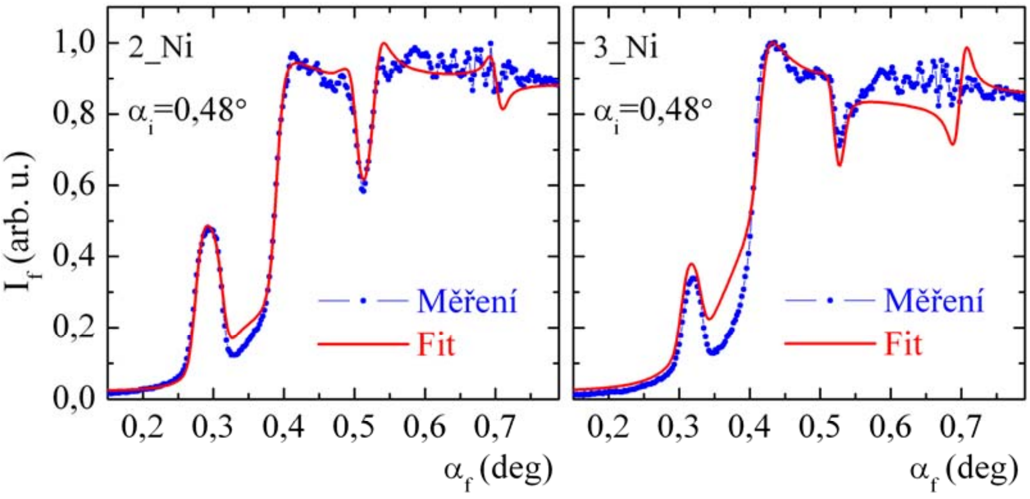
Obrázek zachycuje „pásy“ krystalitů v Ni_3N vrstvách a velikost a tvar jednoho krystalitu z každého pásu. Velikost krystalitu ve směru kolmém na povrch je dána tloušťkou krystalické části Ni_3N vrstev a je určena z fitu α_f scanů, velikost ve směru rovnoběžném s povrchem je převzata z příslušných Williamsonových-Hallových grafů. Přesné hodnoty nafitovaných tlouštěk jsou v následující tabulce. Chyba parametrů je ± 0,1 nm a jednotlivé parametry nevykazují korelační závislost:

	Vzorek 1_Ni		Vzorek 4_Ni	
Materiál	Počet opakování	Tloušťka (nm)	Počet opakování	Tloušťka (nm)
C amorfní	3 periody	14,2	3 periody	4,8
Ni_3N amorfní		0,1		1,7
Ni_3N polykrystalický		1,1		10,6
Ni_3N amorfní		3,4		3,1
C amorfní	6 period	14,5	3 periody	4,6
Ni_3N amorfní		1,8		6,1
Ni_3N polykrystalický		0,3		6,8
Ni_3N amorfní		2,8		3,4
C amorfní	11 period	14,6	14 period	4,3
Ni_3N amorfní		1,4		3,3
Ni_3N polykrystalický		1,4		7,7
Ni_3N amorfní		1,6		6,0
Sklo	-	substrát	-	substrát

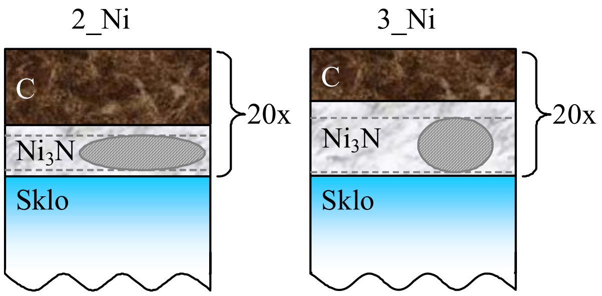
Tabulka 5.5: Parametry vzorků 1_Ni a 4_Ni získané z fitu α_f scanů.

Na vzorcích 2_Ni a 3_Ni bylo fitováno vždy jen jedno měření difrakce v α_f směru. Z tohoto důvodu nebyly multivrstvy děleny na několik typů period, shody pouze s jedním měřením by bylo možné dosáhnout více kombinacemi. Použití jedné periody zhoršuje kvalitu fitu oproti fitům vzorků 1_Ni a 4_Ni, nicméně stále je shoda s měřením dobrá (Obrázek 5.22).

Nafitovaná křivka hůře odpovídá měření, zvláště pro vyšší úhly α_f. Celkově tento fit poskytuje alespoň hrubou představu o velikosti a poloze krystalitů v multivrstvě; na dalším obrázku jsou multivrstvy schématicky zachyceny. Velikosti krystalitů ve vertikálním směru jsou získány z α_f scanů, v laterálním směru z Williamsonových-Hallových grafů. V tabulce jsou pak přesné hodnoty tlouštěk vrstev, chyba fitu je sice ± 0,1 nm, ale ve skutečnosti rozdíly mohou být větší.



Obrázek 5.22: Vzorek 2_Ni a 3_Ni, měření a fit α_f scanů, při fitu Ni_3N vrstvy částečně amorfní. Úhel dopadu svazku v reflexním minimu. Ni_3N 111, energie 8200 eV.



Obrázek 5.23: Struktura multivrstev 2_Ni a 3_Ni. Schématicky je znázorněna poloha a velikost krystalitů v Ni_3N vrstvách.

	Vzorek 2_Ni		Vzorek 3_Ni	
Materiál	Počet opakování	Tloušťka (nm)	Počet opakování	Tloušťka (nm)
C amorfní	20 period	11,6	20 period	8,0
Ni_3N amorfní		2,0		3,0
Ni_3N polykrystalický		5,7		10,0
Ni_3N amorfní		1,0		0,1
Sklo	-	substrát	-	substrát

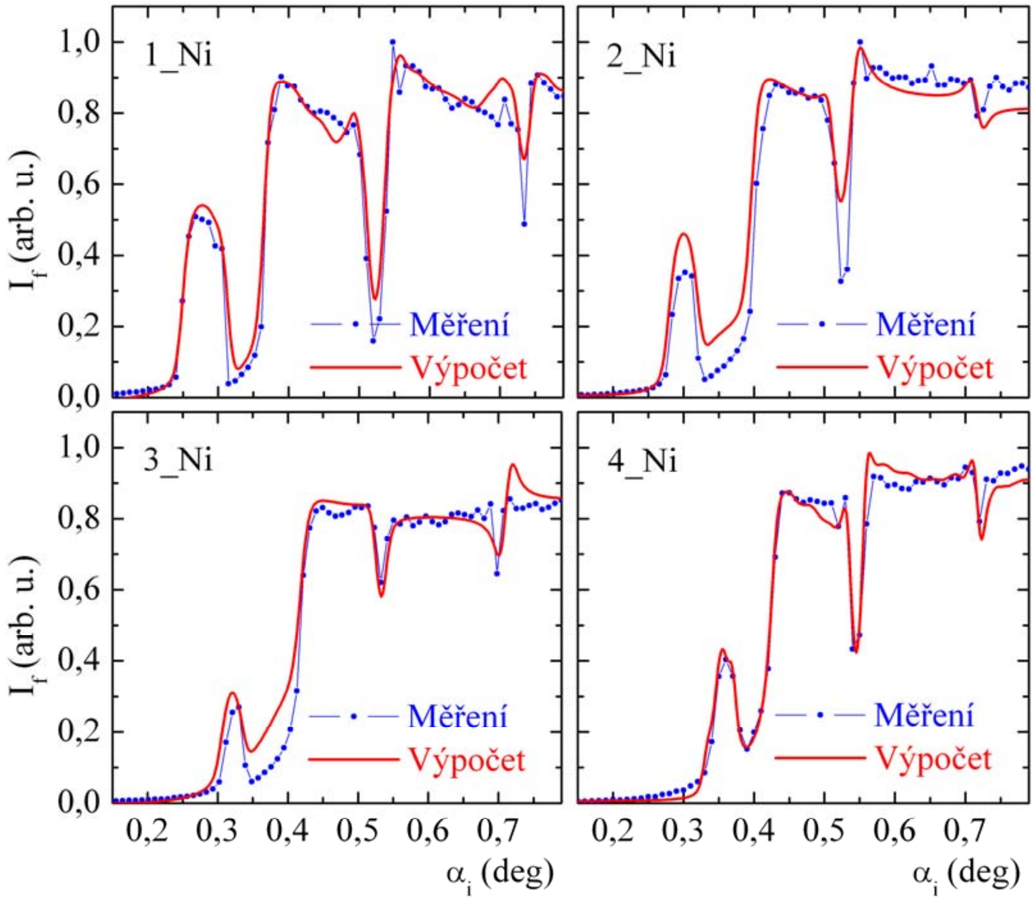
Tabulka 5.6: Parametry vzorků 2_Ni a 3_Ni získané z fitu α_f scanů.

5.9 Stojatá vlna – α_i scany

Jako doplněk k α_f scanům byly měřeny i α_i scany. Pro každý vzorek a maximum Ni_3N 111 (pro jeden úhel 2θ) byl naměřen α_i scan s integrací přes výstupní úhel α_f (rozsah 0° až 2,8°). Krok v úhlu dopadu α_i byl poměrně hrubý: 0,01° a integrační doba jen 5 s. Energie rtg. svazku byla nastavena na 8048 eV (tj. energie CuKα čáry), hlavním důvodem těchto měření byla možnost porovnání s měřením v laboratoři v Brně, kde lze měřit jen α_i scany (viz kapitola 6).

Pro ověření správnosti nafitovaných parametrů jsou v následujícím obrázku zachycena jednak měření α_i scanů a jednak křivky spočtené podle nafitovaných parametrů z α_f scanů. Vypočtené křivky jsou integrovány přes úhel α_f.

Z obrázku je zřejmá dobrá shoda měření a výpočtu, zvláště pro vzorky 1_Ni a 4_Ni, kde byly k fitu použity čtyři α_f scany. Shoda pro zbylé dva vzorky je menší, ale pořád dostatečná. Parametry multivrstev jsou tedy určeny správně.



Obrázek 5.24: Měření a výpočet α_i scanů, integrováno přes úhel α_f. Maximum Ni_3N 111, energie 8048 eV.

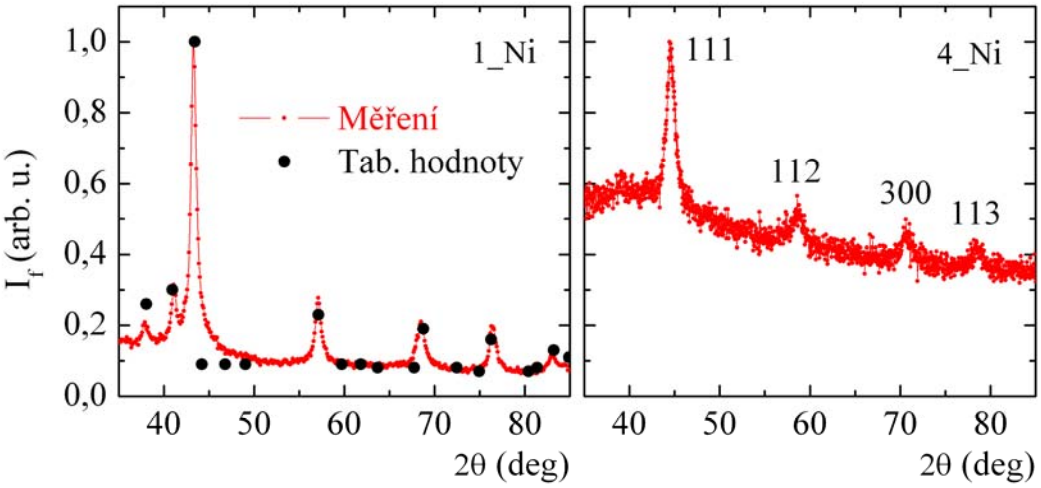
6 GID v laboratoři

6.1 Vzorky C/Ni_3N v laboratoři

Měření v laboratoři je oproti synchrotronu poznamenáno nejen podstatně nižší intenzitou rtg. svazku, ale i vyššími divergencemi, jak bylo ukázáno v kapitole 4.3 o experimentálním vybavení. Kromě výše uvedeného je tu i nejistota, zda „ručně“ postavená aparatura poskytuje správná data. Především za účelem srovnání byly měřeny na synchrotronu v Grenoble (kapitola 5.9) α_i scany na vzorcích C/Ni_3N.

Pro měření v laboratoři byl vybrán pouze jeden vzorek, a to 4_Ni s nejtlustší kovovou vrstvou. Z práškové difrakce v symetrickém uspořádání (kapitola 5.3) je patrné, že tato multivrstva difraktuje nejintenzivněji. Právě z důvodu slabé intenzity zbylé vzorky C/Ni_3N měřeny nebyly.

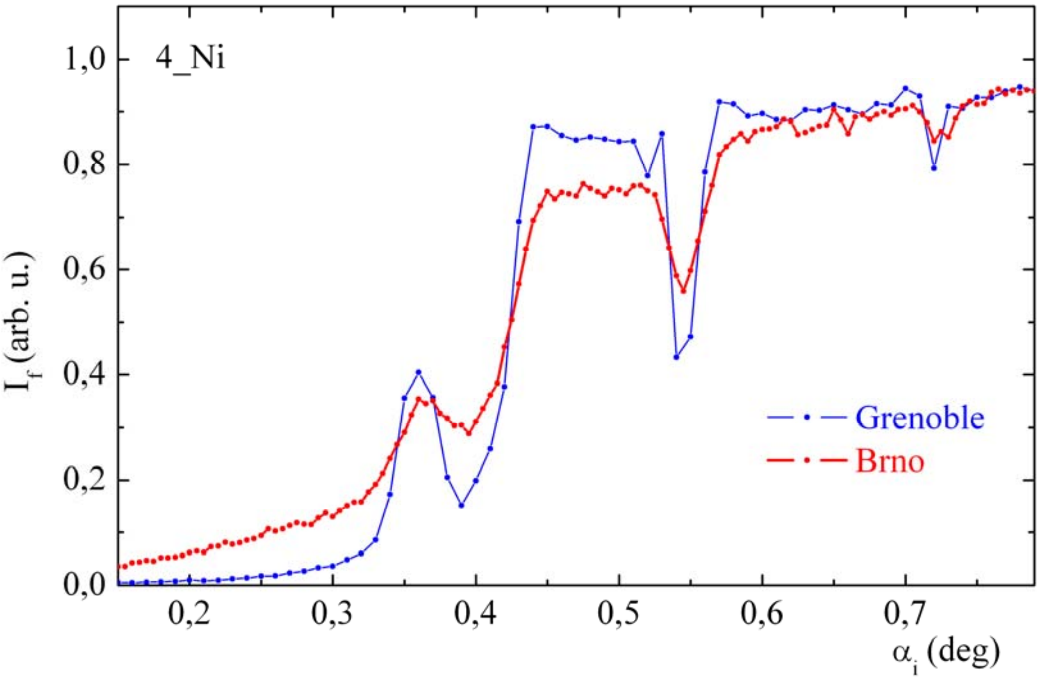
Obrázek 6.1 znázorňuje práškovou difrakci v GID uspořádání jednak měřenou v Grenoble a jednak v laboratoři v Brně na aparatuře HUBER II. Z důvodu odlišné energie rtg. záření a rozdílného pozadí jsou měření zobrazena v grafech odděleně.



Obrázek 6.1: Prášková difrakce v GID uspořádání, vlevo vzorek 1_Ni měřený v Grenoble, 8200 eV, vpravo vzorek 4_Ni měřený v Brně, energie 8048 eV.

Protože v Grenoble byl naměřen celý difraktogram v GID jen pro vzorek 1_Ni (pro zbylé vzorky byla měřena jen jednotlivá maxima), je v porovnání s 4_Ni tento vzorek. Měření v Brně bylo provedeno ještě se starou rentgenkou těsně před výměnou, takže je poměrně zašuměné, ale všechna intenzivní maxima jsou jasně zřetelná. Štěrbina před vzorkem byla 0,2 mm, takže 2x větší než při měření α_i scanů, z důvodu co největší intenzity, protože při tomto měření divergence ve směru úhlu dopadu není podstatná. Úhel dopadu byl nastaven do reflexního minima, tj. hloubka vniku záření je velká (cca 18 period, jak bylo ukázáno v kapitole 5.3.1).

Už samotné měření práškové difrakce v GID uspořádání v laboratoři je zajímavé a přináší informaci o difrakci na rovinách kolmých k povrchu, na kterých se standardně difrakce neměří, pro naše účely je však důležitější difrakce stojaté vlny, α_i scan. Na obrázku je porovnání této difrakce pro maximum Ni_3N 111 měřené v Grenoble a Brně při stejné energii svazku, integrační obor a divergence jsou ovšem různé, jak bylo ukázáno v kapitole 4.3 a svou roli má i náklon vzorku. Také ozářená plocha vzorku je různá, laboratorní měření obsahuje informaci z mnohem větší plochy. Měření v Brně bylo z důvodů nejistoty v určení nulové polohy úhlu α_i posunuto v tomto směru podle měření z Grenoble:

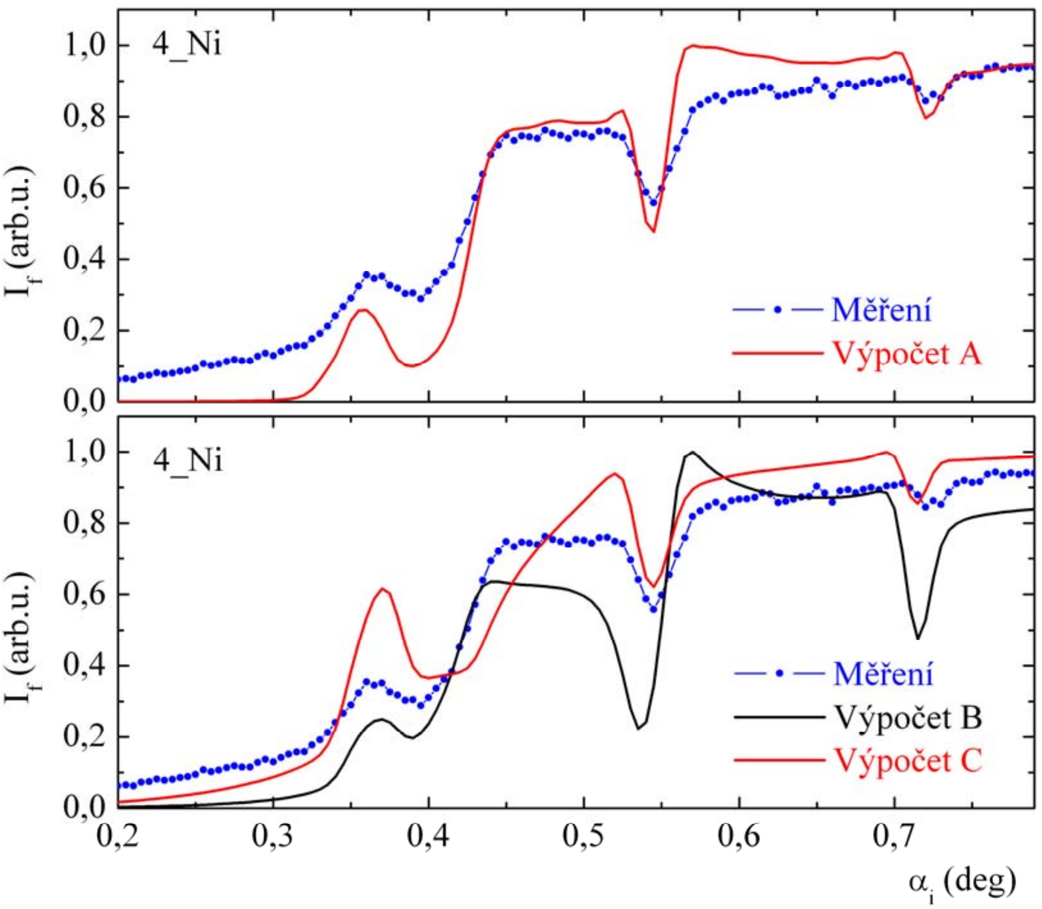


Obrázek 6.2: Vzorek 4_Ni, α_i scan na maximu Ni_3N 111. Integrováno přes úhel α_f, energie 8048 eV.

Zajímavé je srovnání integrační doby měření jednoho bodu. Zatímco na synchrotronu to bylo 5 s, měření z laboratoře je průměr z šesti měření, každé s integrační dobou 40 s / bod. Měření v laboratoři má tak integrační dobu 50x větší a zabere asi 13 hodin. Měření celé mapy (α_i scany pro různé úhly 2θ) by bylo už z časového hlediska náročné. Měření ze synchrotronu a z laboratoře jsou si velmi podobná, zvláště pokud uvážíme rozdílnou divergenci. Můžeme tak

pokládat aparaturu v laboratoři v Brně za použitelnou k měření práškové difrakce a difrakce stojaté vlny v GID uspořádání.

Zajímavé je srovnání výpočtu podle parametrů určených z α_f scanů z Grenoble a měření v Brně. Na horní části následujícího obrázku je měření v Brně a výpočet podle těchto parametrů s uvážením větší divergence, jiného integračního úhlu α_f a náklonu vzorku (cca 0,5°) – výpočet (A). Spodní obrázek ukazuje srovnání měření a výpočtu, kdy byl uvažován pouze jeden typ periody multivrstvy (výpočet (B)), vrstva Ni_3N s amorfními částmi – parametry převzaty z fitu z měření z Grenoble (nejspodnější typ periody, viz Tabulka 5.5). Výpočet (C) je pro jeden typ periody a vrstvu Ni_3N celou polykrystalickou.



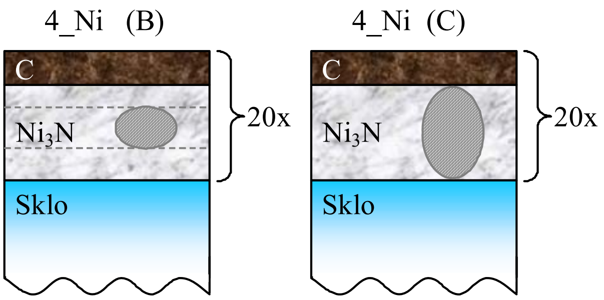
Obrázek 6.3: Vzorek 4_Ni, srovnání měření a výpočtu podle parametrů z Grenoble (výpočet (A)), výpočtu s jedním typem periody s vrstvou Ni_3N částečně amorfní (výpočet (B)) a výpočtu s jedním typem periody s vrstvou Ni_3N celou krystalickou (výpočet (C)).

V laboratoři v Brně můžeme měřit pouze α_i scany, je důležité si uvědomit, co z tohoto jednoho měření můžeme určit. Na předešlém obrázku znázorněný výpočet (C) pro kovovou vrstvu celou polykrystalickou hrubě neodpovídá měření. Použití jednoho typu periody nebo dělení multivrstvy na více částí nepřináší výrazný rozdíl ve vypočtené křivce α_i scanu. Z naměřeného α_i scanu je možné rozhodnout o podílu amorfní části kovové vrstvy, rozdělení multivrstvy na více částí (hloubkový profil) by bylo pouze hádání.

V následující tabulce jsou parametry multivrstvy použité pro výpočet (B) a (C) a na obrázku jsou tyto multivrstvy schématicky zachyceny.

	Výpočet B		Výpočet C	
Materiál	Počet opakování	Tloušťka (nm)	Počet opakování	Tloušťka (nm)
C amorfní		4,3		4,3
Ni_3N amorfní	20 period	3,3	20 period	není
Ni_3N polykrystalický		7,7		17,0
Ni_3N amorfní		6,0		není
Sklo	-	substrát	-	substrát

Tabulka 6.1: Parametry multivrstvy 4_Ni použité k výpočtu (B) a (C).



Obrázek 6.4: Struktura multivrstvy použitá k výpočtu (B) (vlevo) a (C) (vpravo), vzorek 4_Ni.

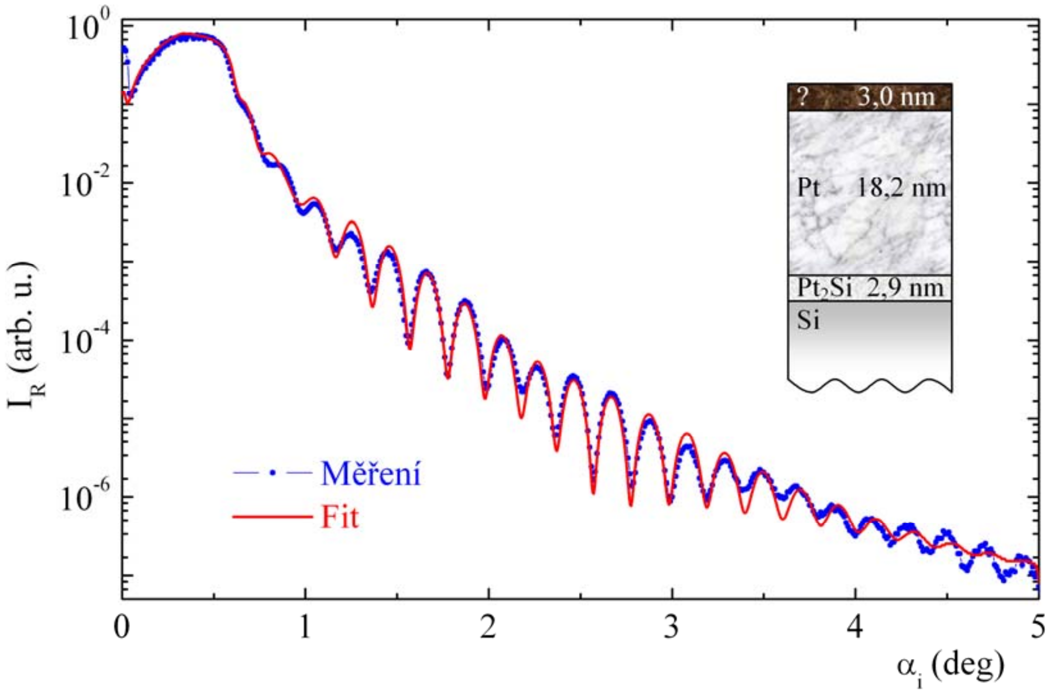
6.2 Vzorek platiny na křemíku

Dalšími z měřených vzorků byly vzorky platiny na křemíku, kterými jsem se zabýval jak ve své bakalářské, tak i diplomové práci. Jedná se o vrstvu Pt na křemíkové desce o tloušťkách 20 nm, 42,5 nm a 100 nm (údaj výrobce). Připraveny byly v ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. v Rožnově pod Radhoštěm naprašováním v Ar atmosféře. Vrstva o tloušťce 42,5 nm se standardně používá k výrobě Schottkyho diod (kontakt kov-polovodič), kdy žíháním vzniká z vrstvy Pt fázovou přeměnou postupně Pt_2Si a následně PtSi – výsledná Schottkyho dioda.

Pt je těžký kov a silně absorbuje (koeficient absorpce rtg. záření je asi 10x větší než u Ni_3N z předchozích vzorků), z tohoto důvodu byla vybrána pro měření nejtenčí (nežíhaná) vrstva Pt o tloušťce 20 nm. U takto silné vrstvy Pt je hloubka vniku rtg. záření (pro úhel dopadu v minimu rtg. reflektivity) srovnatelná s tloušťkou vrstvy.

6.2.1 Vzorek Pt – rtg. reflektivita

Na následujícím obrázku je rtg. reflektivita na vzorku Pt měřená na aparatuře HUBER I, její fit a schématicky znázorněná struktura vrstvy. Z oscilací lze odhadnout, že kromě tlustší vrstvy, způsobující rychlé oscilace, bude na vzorku i tenčí vrstva způsobující zeslabování a zesilování těchto oscilací. Z původních asi 20 nm platiny část již při depozici reaguje se substrátem a vzniká mezivrstva Pt_2Si, která je ovšem podstatně „řidší“ než tabulkové Pt_2Si a v této malé tloušťce není krystalická. Pro „vylepšení“ fitu byla opět nutná tenká vrstva na povrchu (znečištění, adsorbovaná voda).



Obrázek 6.5: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek Pt a schématicky znázorněná struktura vzorku.

Materiál	Tloušťka (nm)	Relativní hustota	Drsnost (nm)
Nečistota	3,0	1,0	1,1
Pt	18,2	1,0	0,5
Pt_2Si	2,9	0,7	0,6
Si substrát	∞	1,0	0,2

Tabulka 6.2: Parametry vzorku Pt získané z fitu rtg. reflektivity.

V tabulce jsou nafitované parametry, hustota je vztažena relativně k tabulkovým hodnotám (Apendix A). Chyba určení tloušťky a drsnosti vrstev z fitu je ± 0,1 nm, chyba relativní hustoty je 10 %.

6.2.2 Vzorek Pt – prášková difrakce a α_i scan

Prášková difrakce byla měřena v laboratoři v Brně, a to jak v klasickém uspořádání na aparatuře HUBER I, tak i v GID geometrii na aparatuře HUBER II. V tabulce jsou difrakční úhly pro Pt (fcc):

Pt (fcc)

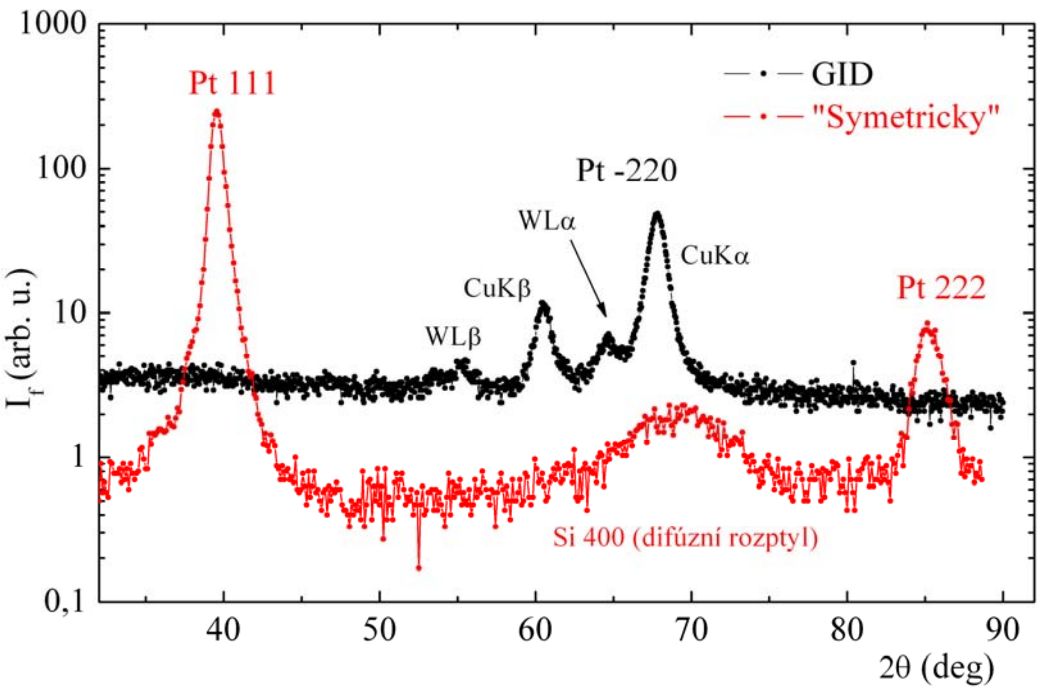
a: 3,9231 Å

λ: 1,5406 Å

h	k	l	2θ (deg)	Int. (%)
1	1	1	39,764	100
2	0	0	46,245	53
2	2	0	67,471	31
3	1	1	81,267	33
2	2	2	85,715	12

Tabulka 6.3: Difrakční úhly pro Pt (fcc), převzato z [31].

Klasická prášková difrakce nebyla měřena v přesně symetrickém uspořádání, ale na rovinách svírajících s povrchem úhel 2,5°. Substrátem je křemíková deska s povrchem 100, účelem tohoto nastavení je odstranit z měření maximum Si 400 na 2θ = 69,131°, ze kterého zbude jen difúzní rozptyl.

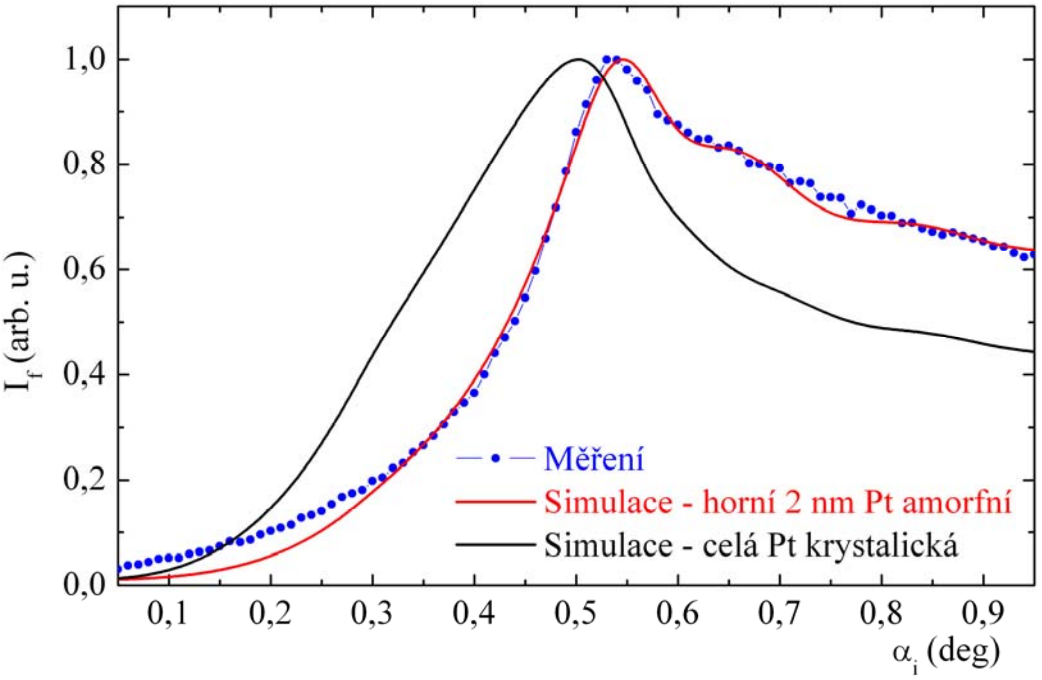


Obrázek 6.6: Prášková difrakce v symetrickém a GID uspořádání na vzorku Pt , 8048 eV.

Vrstva Pt je silně texturovaná, jen ze „symetrické" difrakce by se mohlo usuzovat na běžnou vláknitou texturu – roviny rovnoběžné s povrchem jsou Pt 111 a ve směru kolmém k nim bez textury. Z difrakce v GID uspořádání je zřejmé, že textura je složitější – naměřeno bylo jen maximum Pt -220. Určování textur ale není předmětem této práce.

Difrakce v symetrickém uspořádání byla měřena ještě před přestavbou aparatury, tj. svazek je z větší části monochromatizován dvěmi parabolickými zrcadly a v difraktogramu najdeme jen maxima příslušná energii čáry CuKα. Difrakce v GID uspořádání je měřena polychromatickým svazkem – kromě maxima Pt -220 pro čáru CuKα najdeme v měření i maxima pro čáry CuKβ a čáry wolframu WLα, WLβ. Čáry jsou od sebe dostatečně úhlově vzdáleny, analýza šířky maxim není polychromatičností svazku ohrožena.

Analýzou maxima Pt -220 pomocí Scherrerova vztahu lze odhadnout velikost krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem na (9 ± 2) nm. Z Williamsonova-Hallova grafu maxim Pt 111 a 222 odhadnutá velikost ve směru kolmém k povrchu činí (19 ± 3) nm.



Obrázek 6.7: Vzorek Pt, měřený α_i scan a simulace na maximu Pt 111. Integrováno přes α_f.

V obrázku α_i scanu je kromě měření i simulace difrakce, parametry (tloušťka a hustota vrstev) jsou brány z rtg. reflektivity. V případě, že se vrstva Pt uvažuje krystalická v celé tloušťce, poloha maxima difrakce hrubě neodpovídá – je posunuté o cca 0,05° k menším úhlům. Fit měření dá amorfní vrstvičku o síle 2 nm na povrchu Pt – což ale nemusí být pravda.

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.3.6, je určení nulové polohy úhlu α_i problematické. Difrakce v α_i směru na tlusté vrstvě neobsahuje oscilace intenzity jako difrakce na multivrstvě. Toto znemožňuje určení správné nulové polohy α_i případným výpočtem, kdy je možné chybu nastavení α_i odhadnout z polohy maxim a minim na difrakční křivce. Měření α_i scanů je tak výhodnější na multivrstvách, pro jednotlivé vrstvy je použitelná jen prášková difrakce v GID.

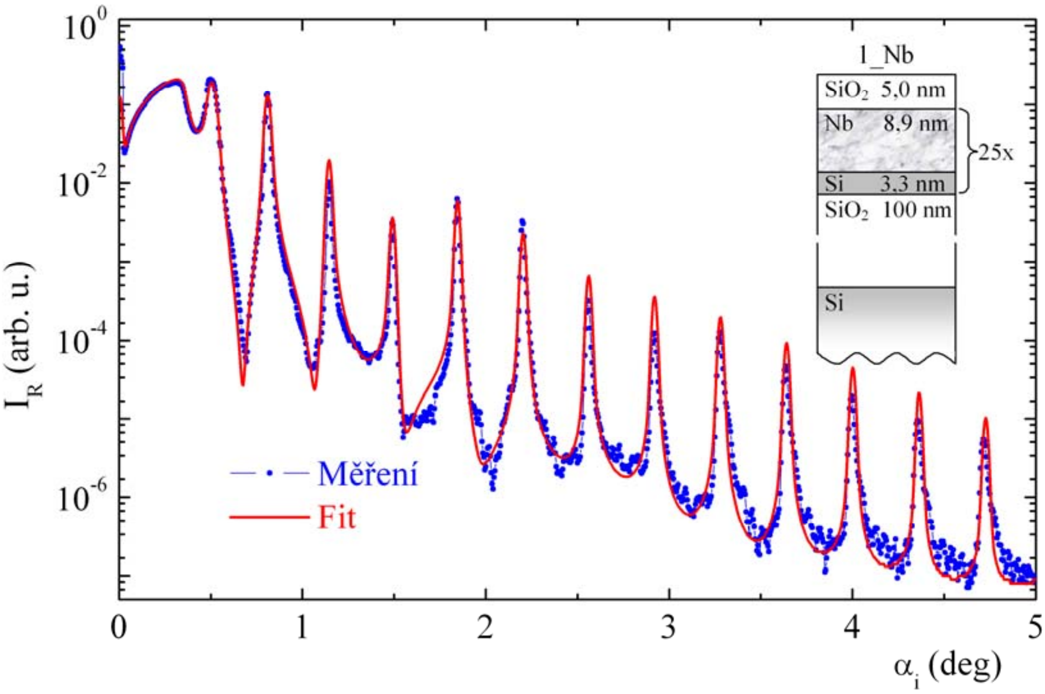
6.3 Multivrstvy Nb/Si na křemíku

Až dosud uvedené výsledky nebyly ověřeny jinou metodou. Parametry multivrstev a velikosti krystalitů získané z fitu α_i nebo α_f scanů byly maximálně srovnány s velikostí krystalitů z Scherrerova vztahu nebo Williamsonova-Hallova grafu. Nejlepší možnost srovnání nabízí transmisní elektronová mikroskopie (TEM) řezu multivrstvy, kdy na snímcích je možné rozlišit nejen tloušťky vrstev, ale i případnou krystalickou oblast vrstvy od amorfní. Pořídit TEM snímky vzorků C/Ni_3N by bylo obtížné – substrátem je asi 7 mm tlustá skleněná deska, vyrobit řez takového vzorku je technicky náročné.

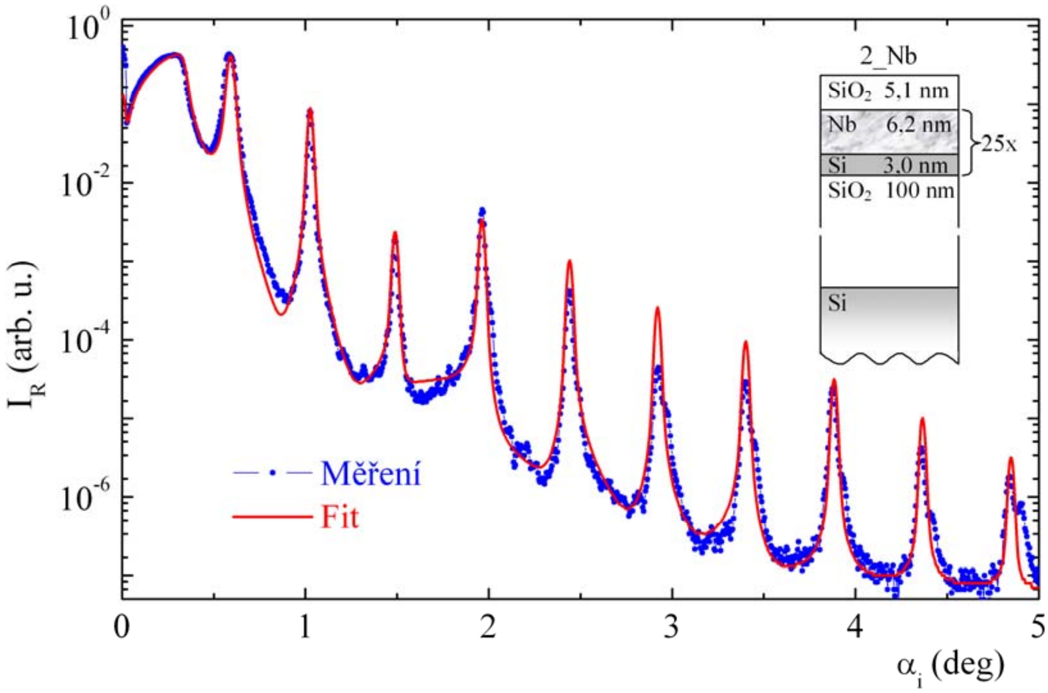
Ideálním řešením uvedeného problému byla spolupráce s panem Ivo Vávrou z Elektrotechnického ústavu Slovenské akademie věd, který nabídl nejen výrobu nových vzorků (magnetronovým naprašováním v Ar atmosféře), ale i zhotovení TEM snímků. Z důvodu mnohaleté zkušenosti pana Vávry byly vybrány multivrstvy Nb/Si na křemíkovém substrátu, vrstvy Si jsou amorfní a Nb polykrystalické. Z těchto multivrstev je možné připravit řezy pro elektronovou mikroskopii a navíc tyto multivrstvy již byly dříve měřeny [33,34] a bylo ověřeno, že na rozhraní Nb/Si (tj. na spodní straně niobové vrstvy) je Nb amorfní. Tloušťka amorfní části Nb se pohybuje kolem 2 nm.

Po sérii výpočtů byla navržena tloušťka Nb vrstev kolem 6 nm a tloušťka Si vrstev 3 nm, počet period 25. Pro měření byly použity dva vzorky s mírně rozdílnými tloušťkami Nb vrstev, vzorky byly nazvány 1_Nb a 2_Nb.

6.3.1 Vzorky Nb/Si – rtg. reflektivita



Obrázek 6.8: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 1_Nb a schématicky znázorněná struktura vzorku.



Obrázek 6.9: Závislost odrazivosti rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 2_Nb a schématicky znázorněná struktura vzorku.

Na obrázcích je rtg. reflektivita na Nb/Si vzorcích, měřená na aparatuře HUBER I. Na křemíkovém substrátu je narostena 100 nm tlustá vrstva SiO_2 a na ní pak vlastní multivrstva, která je pasivována tenkou SiO_2 vrstvou. Díky přítomnosti pasivační vrstvy nebyla při fitu uvažována tenká vrstva znečištění jako u minulých vzorků, tato vrstva se při fitu „schová“ do vrstvy SiO_2. V tabulce jsou nafitované parametry multivrstvy. Chyba určení tloušťky a drsnosti vrstev z fitu je ± 0,1 nm, chyba relativní hustoty je 10 %:

		Vzorek 1_Nb			Vzorek 2_Nb		
Materiál		Tloušťka (nm)	Relativní hustota	Drsnost (nm)	Tloušťka (nm)	Relativní hustota	Drsnost (nm)
SiO_2		5,0	1,0	0,6	5,1	1,0	0,5
25x	Nb	8,9	1,0	0,6	6,2	0,9	0,6
	Si	3,3	1,2	0,3	3,0	1,3	0,3
SiO_2		100	1,0	0,3	100	1,0	0,3
Si substrát		∞	1,0	0,2	∞	1,0	0,2

Tabulka 6.4: Parametry multivrstev Nb/Si získané z fitu rtg. reflektivity.

Parametry substrátu ani tlusté SiO_2 vrstvy na substrátu fitovány nebyly, protože už rtg. reflektivitu nijak významně neovlivní. Pro dostatečnou shodu fitu s měřením stačí uvažovat pouze jeden typ periody. Maxima reflektivity vykazují při vyšších úhlech dopadu mírné

štěpení, takže pro ještě lepší fit by bylo nutné zavést více typů periody. Nicméně jak bylo ukázáno v kapitole 6.1, analýza α_i scanů měřených v laboratoři neumožňuje rozlišení více typů periody, proto i jejich zavedení do vyhodnocení rtg. reflektivity je zbytečné. Drsnosti rozhraní opět umožňují použít teorii pro hladká rozhraní.

6.3.2 Vzorky Nb/Si – prášková difrakce

Prášková difrakce byla měřena v laboratoři v Brně, a to jak v klasickém symetrickém uspořádání, tak i v GID geometrii, oboje na aparatuře HUBER II. V tabulce jsou difrakční úhly Nb (bcc):

Nb (bcc)

a: 3,2986 Å

λ: 1,5406 Å

h	k	l	2θ (deg)	Int. (%)
1	1	0	38,599	100
2	0	0	55,733	18
2	1	1	69,844	28
2	2	0	82,755	8

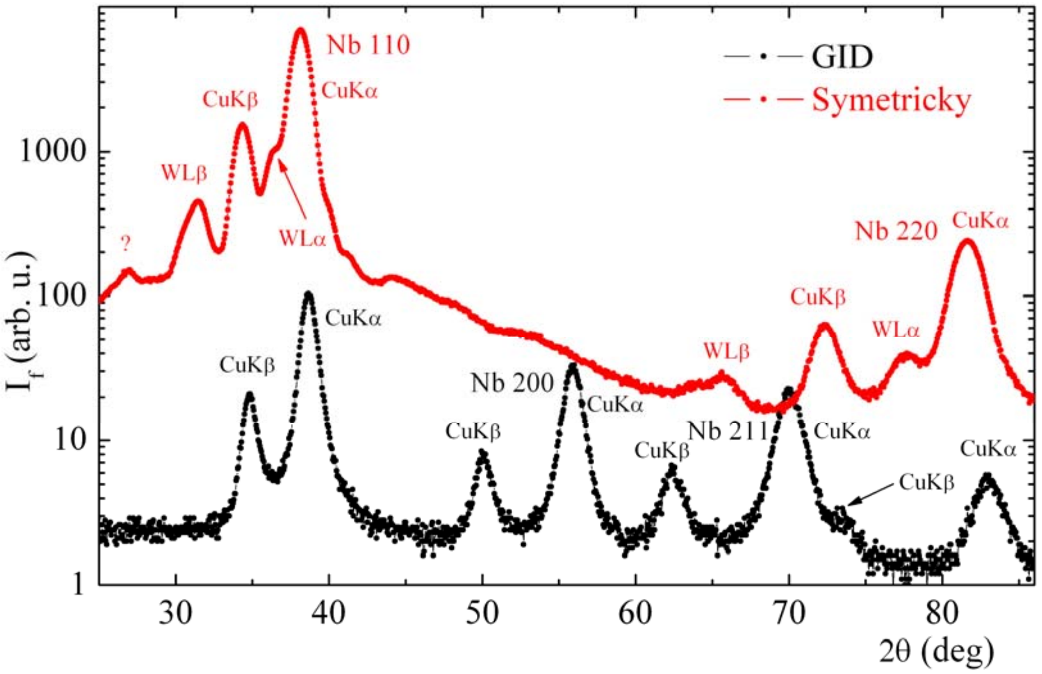
Tabulka 6.5: Difrakční úhly pro Nb (bcc), převzato z [31].

V tomto případě byla pro měření v symetrickém uspořádání upravena aparatura přestavěná na GID, tj. místo kolimace pomocí dvou zrcadel jsou zde využity dvě Sollerovy clony, svazek má větší divergenci a intenzitu a je polychromatický. Difrakce je podstatně intenzivnější než difrakce v GID uspořádání.

Pro měření práškové difrakce v GID uspořádání byla už použita nová rentgenka – v difraktogramu chybí difrakční maxima na wolframu, neboť na nové Cu antikatodě se žádný wolfram naprášený z katody nacházet nemůže. Ke každému maximu CuKα lze najít jen přidružené maximum CuKβ. Měření bylo provedeno pro úhel dopadu v reflexním minimu.

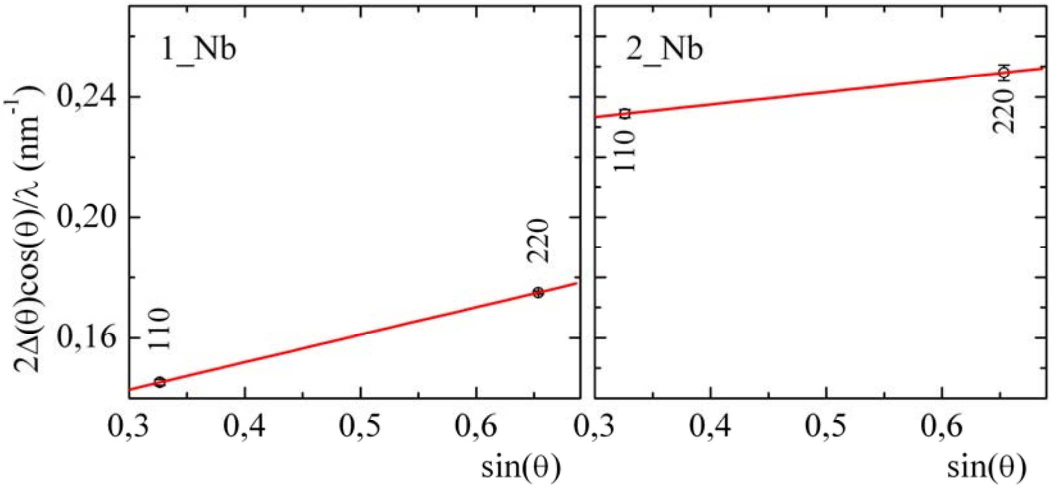
Z měření na následujícím obrázku je patrná vláknitá textura – roviny rovnoběžné s povrchem jsou Nb 110 a ve směru kolmém na povrch jsou krystality orientovány náhodně, přičemž intenzity maxim souhlasí s tabulkovými hodnotami.

Substrátem byla křemíková deska s orientací povrchu 100. Difrakční úhel roviny 100 pro energii rtg. záření 8048 eV je $2\theta = 69{,}131°$, na difrakční křivce (symetrické uspořádání) toto difrakční maximum chybí – pravděpodobně byla deska řezána s miscutem (roviny 100 svírají s povrchem malý úhel). Maximum s otazníkem „?“ je neznámé a na jiných měřeních chybí.



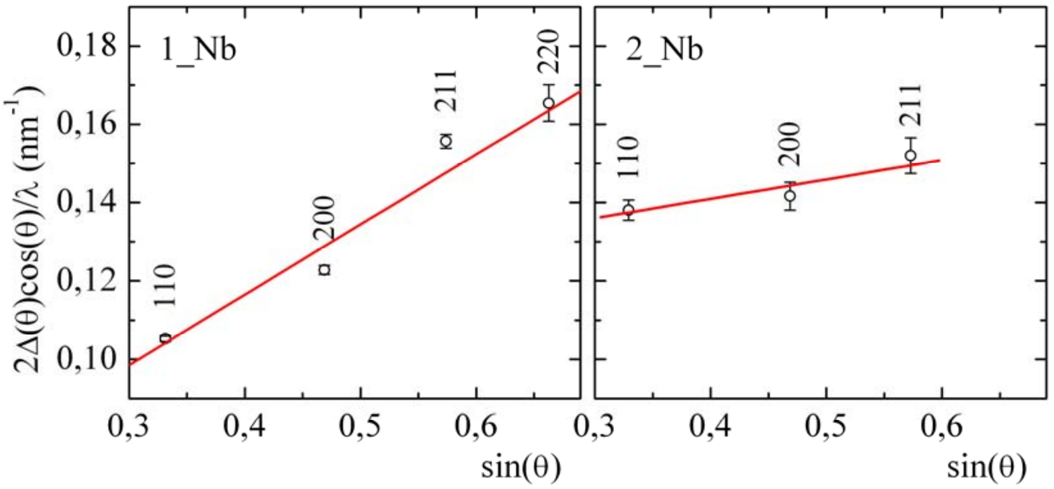
Obrázek 6.10: Prášková difrakce v symetrickém a GID uspořádání na vzorku 1_Nb , 8048 eV.

Z měření práškové difrakce v GID uspořádání i v symetrickém uspořádání byly vytvořeny Williamsonovy-Hallovy grafy pro určení velikosti krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem a kolmém na povrch.



Obrázek 6.11: Williamsonovy-Hallovy grafy pro vzorky 1_Nb a 2_Nb vytvořené z měření v symetrickém uspořádání. Červenou přímkou je zobrazen lineární fit.

Prášková difrakce v GID uspořádání pro vzorek 2_Nb byla měřena pouze se starou rentgenkou, intenzita byla 5x menší než v případě vzorku 1_Nb a difrakční maximum Nb 220 bylo velmi slabé, proto v příslušném Williamsonově-Hallově grafu chybí:



Obrázek 6.12: Williamsonovy-Hallovy grafy pro vzorky 1_Nb a 2_Nb vytvořené z měření v GID uspořádání. Červenou přímkou je zobrazen lineární fit s ohledem na váhu dat dle jejich chyb.

Výsledky určení velikosti krystalitů jsou shrnuty v následující tabulce. Odchylky hodnot jsou určeny z chyby proložené přímky. V případě Williamsonových-Hallových grafů ze symetrického měření, kdy je přímka proložena jen dvěma body, je odchylka odhadnuta pomocí chyby určení FWHM maxim.

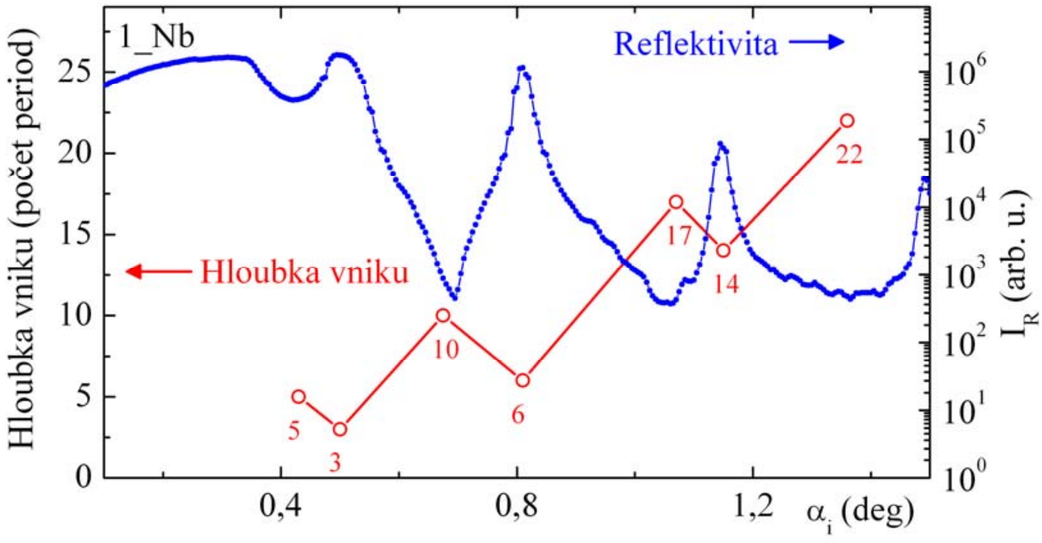
		Velikosti krystalitů (nm)	
Vzorek	Tloušťka kovové vrstvy (nm)	Symetrická difrakce	GID
1_Nb	8,9	7,7 ± 0,5	29 ± 9
2_Nb	6,2	4,5 ± 0,5	9 ± 3

Tabulka 6.6: Velikosti krystalitů Nb ve směru kolmém a rovnoběžném s povrchem.

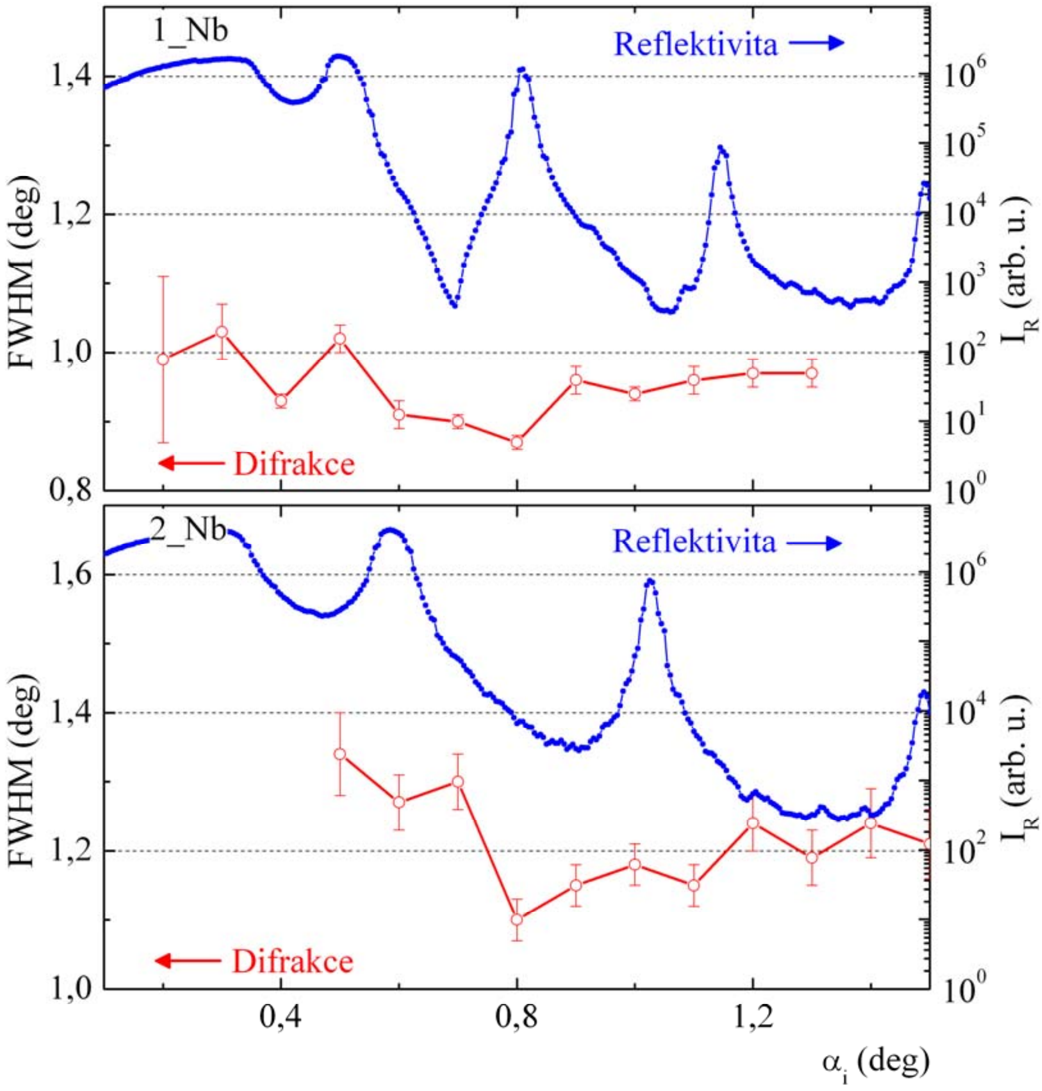
Velikost krystalitů ve směru kolmém na povrch je menší než tloušťka vrstvy, část vrstvy musí být amorfní.

Na vzorcích byla měřena i prášková difrakce v GID uspořádání pro různé úhly dopadu rtg. svazku – změnou úhlu dopadu je možné ladit hloubku vniku záření. Obrázek 6.13 zachycuje závislost hloubky vniku záření (tj. kdy intenzita vlny v multivrstvě klesne e-krát) na úhlu dopadu pro vzorek 1_Nb. Vzorek 2_Nb má kovovou vrstvu tenčí, hloubka vniku je o málo větší než u vzorku 1_Nb.

Obrázek 6.14 zachycuje rtg. reflektivitu a šířku FWHM nejintenzivnějšího maxima Nb 110. Z obrázku není patrná závislost šířky maxima na úhlu dopadu, tj. rozměr krystalitů ve směru rovnoběžném s povrchem je stejný v celé hloubce multivrstvy.



Obrázek 6.13: Závislost hloubky vniku rtg. záření na úhlu dopadu pro vzorek 1_Nb, 8048 eV.



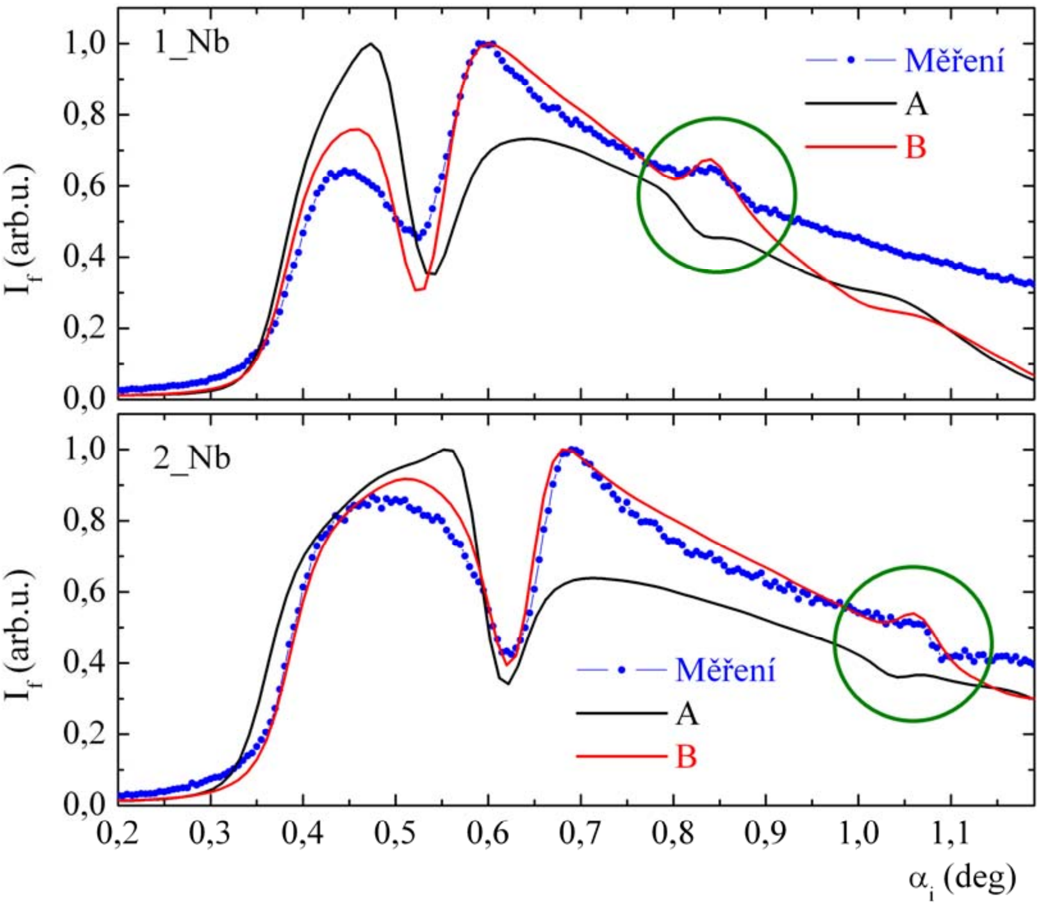
Obrázek 6.14: Závislost šířky maxima Nb 110 a rtg. odrazivosti na úhlu dopadu.

6.3.3 Vzorky Nb/Si – α_i scany

Pro oba vzorky a maximum Nb 110 (tj. jeden úhel 2θ) byl naměřen α_i scan s integrací přes výstupní úhel α_f. Krok v úhlu dopadu α_i byl zvolen 0,005° a integrační doba 6x 40 s.

Na následujícím obrázku je měření a dvě ukázky výpočtu difrakce – při výpočtu (A) byly převzaty parametry (tloušťka a hustota) z rtg. reflektivity a vrstvy Nb byly uvažovány celé polykrystalické. Výpočet (B) je proveden se stejnými parametry, ale spodní část Nb vrstev o tloušťce 2 nm je brána amorfní. Je zřejmé, že výpočet (B) mnohem více souhlasí s měřením než výpočet (A). Nejen, že při výpočtu (A) je opačný poměr intenzit maxim, ale i tvar oscilace (v grafu v zeleném kroužku) je opačný než v měření. Takto dobrou shodu výpočtu (B) s měřením dostaneme v rozsahu tloušťky amorfní části Nb (2 ± 0,5) nm.

Rozdílný pokles v difraktované intenzitě pro vyšší úhly dopadu je způsoben nedokonalým započtením geometrických efektů, zejména náklonu vzorku (viz kapitola 4.3.4). Parametry multivrstev Nb/Si použité k výpočtu (B) jsou shrnuty v tabulce na následující straně.



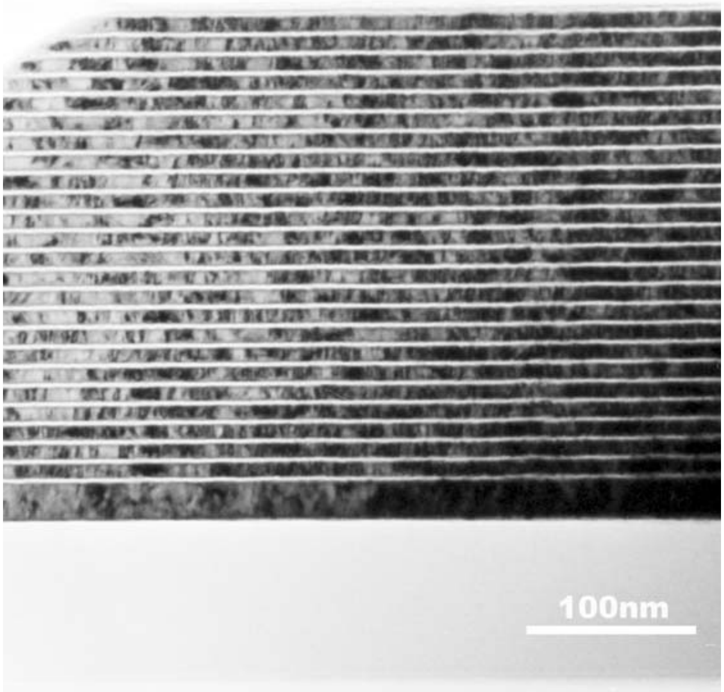
Obrázek 6.15: Měření a výpočet α_i scanů, integrováno přes úhel α_f, maximum Nb 110.
Výpočet (A) – vrstvy Nb celé polykrystalické, výpočet (B) – spodní 2 nm vrstev Nb amorfní.

<table>
<tr><th></th><th colspan="2">1_Nb (B)</th><th colspan="2">2_Nb (B)</th></tr>
<tr><th>Materiál</th><th>Počet opakování</th><th>Tloušťka (nm)</th><th>Počet opakování</th><th>Tloušťka (nm)</th></tr>
<tr><td>SiO_2</td><td>1x</td><td>5,0</td><td>1x</td><td>5,1</td></tr>
<tr><td>Nb amorfní</td><td rowspan="4">25x</td><td>není</td><td rowspan="4">25x</td><td>není</td></tr>
<tr><td>Nb polykrystalický</td><td>6,9</td><td>4,2</td></tr>
<tr><td>Nb amorfní</td><td>2,0</td><td>2,0</td></tr>
<tr><td>Si amorfní</td><td>3,3</td><td>3,0</td></tr>
<tr><td>SiO_2</td><td>1x</td><td>100</td><td>1x</td><td>100</td></tr>
<tr><td>Si</td><td>-</td><td>substrát</td><td>-</td><td>substrát</td></tr>
</table>

Tabulka 6.7: Parametry multivrstev Nb/Si použité k výpočtu (B).

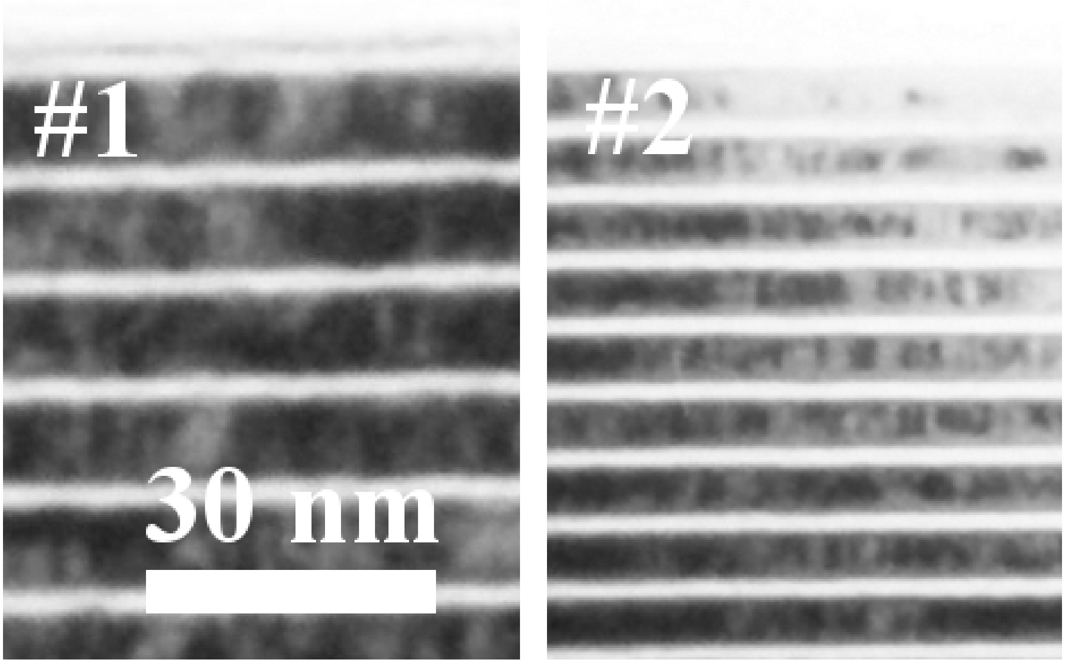
6.3.4 Vzorky Nb/Si – TEM

Jak bylo uvedeno, kromě výroby multivrstev byly na Elektrotechnickém ústavu zhotoveny i snímky řezů multivrstev pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Na prvním obrázku je celá multivrstva 1_Nb včetně tlusté SiO_2 vrstvy. Na snímcích mají Nb vrstvy tmavou barvu, Si vrstvy světlou. Ze snímku je patrné vynechání jedné Si vrstvy u dna multivrstvy, toto ale nemá na měření vliv – viz hloubka vniku (Obrázek 6.13).



Obrázek 6.16: TEM, vzorek 1_Nb, celkový pohled.

Druhý obrázek zachycuje výřez TEM snímku – horní část multivrstev. Pokud je snímek dostatečně zvětšen, je patrné, že spodní část Nb vrstev je světlejší než zbytek. Tato část je amorfní a její tloušťka se pohybuje okolo 2 nm (viz literatura [33,34]). Tloušťka amorfní části odpovídá tloušťce určené z α_i scanů. Správnost a použitelnost difrakce stojaté vlny na polykrystalických multivrstvách je tak ověřena i jinou metodou.



Obrázek 6.17: TEM, vzorek 1_Nb a 2_Nb, horní část multivrstvy.

7 Diskuze výsledků a závěr

Cílem této práce bylo použití difrakce stojaté vlny k charakterizaci struktury tenkých vrstev a multivrstev. Tato nová metoda byla poprvé publikována v roce 2005 v [6], v této práci je zveřejněna teorie pro hladká i drsná rozhraní a ukázky výpočtů srovnané s měřením na multivrstvě Nb/Al. Tato práce se nezabývala vnitřní strukturou vrstev, tj. možností, že polykrystalické vrstvy mají amorfní části u rozhraní. Nejspíše i z tohoto důvodu shoda výpočtu s experimentem nebyla příliš velká, shodovaly se polohy oscilačních maxim v α_i scanech, nikoliv však jejich tvar. Stejně tak i práce [12] se nezabývala vnitřní strukturou vrstev a opět se tvary maxim neshodovaly s výpočtem.

Předkládaná práce řeší problém neshody ve tvarech maxim v α_i a α_f scanech zavedením vnitřní struktury vrstev, kdy část vrstvy u rozhraní může (ale nemusí) být amorfní. Všechny výpočty difrakce stojaté vlny byly provedeny pro hladká rozhraní, použité vzorky multivrstev měly rozhraní se střední kvadratickou drsností maximálně 1 nm, tj. velmi hladká. Má-li drsnost malý vliv na rtg. reflektivitu, je možné očekávat i malý vliv na difrakci stojaté vlny. Shoda výpočtu s experimentem za použití hladkých rozhraní je natolik dobrá, že zavedení drsnosti rozhraní by ji nemohlo podstatně vylepšit. Navíc jedním ze základních požadavků při výrobě multivrstev jsou právě co nejhladší rozhraní, tj. pro většinu multivrstev bude teorie bez drsností naprosto postačující.

V použité teorii není nijak započteno mikropnutí, ovšem z Williamsonových-Hallových grafů jak ze symetrické difrakce, tak i z difrakce v GID uspořádání plyne, že rozšíření difrakčních maxim je způsobeno převážně velikostí krystalitů, vliv mikropnutí je řádově menší.

Předpoklad použitý při odvození teorie v kapitole 2.6.3, že se krystality nacházejí ve vertikálním směru v jedné „řadě", je alespoň pro tenké vrstvy splněn. Už z měření difrakce v klasickém uspořádání plyne, že krystality mají vertikální rozměr srovnatelný s tloušťkou vrstev, tj. jedná se o jednu řadu krystalitů, nemohou být nad sebou.

7.1 Měření na synchrotronu

Synchrotronové záření je díky malým divergencím a velké intenzitě svazku nejvhodnějším zdrojem pro difrakci stojaté vlny a bylo použito k charakterizaci série multivrstev C/Ni_3N. Z měření práškové difrakce v GID byly získány rozměry krystalitů v laterálním směru, a to pro různé úhly dopadu α_i, tj. pro různé hloubky vniku záření do multivrstvy. Z α_f scanů byl

získán rozměr ve směru vertikálním a také poloha krystalické části ve vrstvě. Bylo ukázáno, že tvar α_f scanů je možné modifikovat úhlem dopadu α_i a tímto postupem získat více experimentálních dat, kdy pro α_f scan měřený pro α_i v reflexním maximu pochází difraktovaná intenzita z horních vrstev multivrstvy. Z těchto měření je možné získat velikost a polohu krystalitů ve směru vertikálním i v závislosti na hloubce v multivrstvě.

Z hloubkové závislosti velikosti krystalitů v obou směrech byla rekonstruována struktura multivrstev a ukázalo se, že v případě vzorku 1_Ni s nejtenčími kovovými vrstvami Ni_3N jsou krystality výrazně větší v laterálním směru než ve vertikálním, tj. je nutná náhrada sférického tvaru krystalitů za eliptický v použité teorii. U tohoto vzorku mají krystality ve svrchních Ni_3N vrstvách menší rozměry v obou směrech, tyto vrstvy jsou více amorfní než vrstvy Ni_3N blíže k substrátu, což je nejspíše dáno malou tloušťkou Ni_3N vrstev, protože u vzorku 4_Ni s 4x tlustšími Ni_3N vrstvami takovouto hloubkovou závislost nepozorujeme.

Z Williamsonova-Hallova grafu sestrojeného z klasické práškové difrakce na rovinách rovnoběžných s povrchem byla získána pouze jediná informace, a to o rozměru krystalitů ve vertikálním směru, který je srovnatelný s tloušťkou vrstev. Je zřejmé, že metoda difrakce stojaté vlny přináší informací podstatně více.

Výsledky měření na synchrotronu byly publikovány v [35].

7.2 Měření v laboratoři

Dalším úkolem bylo ověřit možnost použití difrakce stojaté vlny v GID geometrii i v laboratoři s běžným vybavením. K tomuto účelu byla přestavěna aparatura původně sloužící k práškové difrakci a reflektivitě. K sestavení aparatury je potřeba v podstatě jen rentgenka, detektor, goniometr, dvě Sollerovy clony a štěrbina, tato aparatura je konstrukčně jednodušší a i méně nákladná než běžné zařízení pro práškovou difrakci nebo rtg. reflektivitu.

Přeměřením vzorků C/Ni_3N bylo ověřeno, že výsledky jsou srovnatelné se synchrotronovým měřením, až na větší divergenci svazku, která je ale stále natolik malá, že výrazně nerozmazává struktury v α_i scanech. Bylo ukázáno, že z měření α_i scanů v laboratoři je možné určit vnitřní strukturu polykrystalických vrstev v multivrstvách, nikoliv však závislost této vnitřní struktury na hloubce v multivrstvě.

Na vrstvě Pt se plně projevily potíže při justování úhlu dopadu, a tak pokud toto nebude vyřešeno, pak měření v laboratoři je vhodné spíše pro multivrstvy.

Struktura multivrstev Nb/Si byla charakterizována jak klasickou rtg. reflektivitou a práškovou difrakcí, tak i difrakcí stojaté vlny. Zjištěná amorfnost Nb vrstev u spodního rozhraní odpovídá závěrům ze snímků z transmisního elektronového mikroskopu, výsledky získané z difrakce stojaté vlny v GID uspořádání tak byly ověřeny nezávislou metodou.

Výsledky měření na multivrstvách Nb/Si byly publikovány v [36].

7.3 Závěrečné shrnutí

Shrňme na závěr výsledky z této práce:

- Prášková difrakce v klasickém uspořádání, tj. na rovinách rovnoběžných s rozhraním, umožňuje určit rozměr krystalitů ve vertikálním směru, který je průměrnou hodnotou z ozářeného objemu, a ani nelze získat informaci o poloze krystalitů ve vrstvách.
- Prášková difrakce v GID uspořádání, tj. na rovinách kolmých s rozhraním, umožňuje určit rozměr krystalitů v laterálním směru a velikostí úhlu dopadu modifikovat hloubku vniku. Jak bylo ukázáno v kapitole 5.3.1, lze tak identifikovat rozdílnou laterální velikost krystalitů v horní části multivrstvy (tloušťka této části závisí na hloubce vniku) oproti zbytku multivrstvy, pokud je úhel dopadu volen v reflexním maximu.
- Difrakci stojaté vlny je nejvýhodnější měřit v závislosti na úhlu výstupu pro úhly dopadu v reflexním maximu a minimu, a to pro nejsilnější difrakční maximum. Pak lze určit nejen vertikální rozměr krystalitů, ale i polohu krystalické části ve vrstvách. Lze identifikovat rozdílnou vertikální velikost krystalitů v horní části multivrstvy oproti zbytku multivrstvy, pokud je úhel dopadu zvolen v reflexním maximu.
- Experiment je možné provést nejen na synchrotronu, ale i v laboratoři, přičemž úprava aparatury je relativně nenákladná. Lze dosáhnout dostatečně malých divergencí svazku v laterálním i vertikálním směru a měřit jak práškovou difrakci v GID uspořádání, tak i difrakci stojaté vlny za přijatelnou dobu.
- I kdyby byl k dispozici lineárně pozičně citlivý detektor, tak z důvodu malé intenzity je možné v laboratoři měřit pouze difrakci stojaté vlny v závislosti na úhlu dopadu, integrovanou přes úhel výstupu. Z těchto měření je možné určit rozměr a polohu krystalitů ve vertikálním směru ve vrstvách, ale nikoliv však závislost těchto parametrů na hloubce v multivrstvě.

7.4 Úkoly do budoucna

Hlavní problémy a úkoly je možné shrnout do několika bodů:

- Korektní zahrnutí vlivu drsnosti rozhraní do teorie a následné ověření této teorie na multivrstvách s rozhraními drsnějšími než u vzorků použitých v této práci.
- Další měření na multivrstvách, kdy je možnost srovnání se snímky z transmisního elektronového mikroskopu.
- V případě laboratorního měření vyřešení problému s justací nulového úhlu dopadu a náklonu vzorku.
- Použití metody ke sledování změn ve struktuře vrstev a multivrstev při technologických operacích, zejména při žíhání.

Apendix A: Index lomu

Materiál	Tab. hustota (g/cm^3)	Index lomu 1-n	
Nečistota = C	1,500	4,82E-06	-7,68E-09
Si	2,328	7,57E-06	-1,73E-07
SiO_2	2,651	8,59E-06	-1,11E-07
Ni_3N	7,839	2,16E-05	-4,21E-07
Nb	8,570	2,42E-05	-1,48E-06
Ni	8,900	2,42E-05	-5,10E-07
Pt_2Si	15,190	3,76E-05	-3,45E-06
Pt	21,450	5,19E-05	-5,10E-06

Tabulka A.1: Indexy lomu materiálů použitých v práci. Převzato z [37].

V tabulce jsou indexy lomu všech materiálů, použitých v práci. Data jsou převzata z [37] pro vlnovou délku záření 0,15406 nm. Při některých výpočtech rtg. reflektivity byla uvažována na povrchu vzorku tenká vrstvička nečistoty, pro její index lomu byla použita hodnota pro uhlík s hustotou 1,5 g/cm^3. Hustota amorfního uhlíku není tabelována, její velikost může dosahovat i značně odlišných hodnot.

Apendix B: FT tvarové funkce

Sférický krystalit:

Fourierova transformace tvarové funkce je definována jako:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\Omega(\boldsymbol{r})\,e^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h})\boldsymbol{r}}, \tag{B.1}$$

kde oblast s $\Omega(\boldsymbol{r}) = 1$ je dána podmínkou:

$$x^2 + y^2 + z^2 \le R_K^2, \tag{B.2}$$

kde R_K je poloměr krystalitu. Přeznačme vektor $(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{h}) \to \boldsymbol{q}$ a použijme sférické souřadnice:

$$\begin{aligned} x &= \rho\sin\theta\cos\varphi, \\ y &= \rho\sin\theta\sin\varphi, \\ z &= \rho\cos\theta, \\ \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} &= \rho^2\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\rho. \end{aligned} \tag{B.3}$$

Soustavu souřadnic můžeme pro zjednodušení natočit tak, aby vektor $\boldsymbol{q}$ ležel pouze v ose z, tj. $\boldsymbol{q} = (0,0,q)$. Rovnice (B.1) přejde na tvar:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{q}) = \int_0^{R_K}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \rho^2 \sin\theta\, e^{-\mathrm{i}q\rho\cos\theta}\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\rho. \tag{B.4}$$

Integrace přes úhel φ je triviální, přes úhel θ využijeme substituci $\cos\theta = t$:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{q}) = -2\pi\int_0^{R_K}\int_1^{-1} \rho^2\, e^{-\mathrm{i}q\rho t}\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\rho = 2\pi\int_0^{R_K}\frac{\rho}{q}\left[\frac{e^{\mathrm{i}q\rho} - e^{-\mathrm{i}q\rho}}{\mathrm{i}}\right]\mathrm{d}\rho = \frac{4\pi}{q}\int_0^{R_K}\rho\sin(q\rho)\,\mathrm{d}\rho. \tag{B.5}$$

Integraci přes ρ vyřešíme metodou per-partes, dostáváme:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{q}) = \frac{4\pi}{q^3}\big(\sin(qR_K) - (qR_K)\cos(qR_K)\big). \tag{B.6}$$

Krystalit eliptického tvaru:

V tomto případě je oblast tvarové funkce s hodnotou 1 dána podmínkou:

$$\frac{x^2}{R_{Kx}^2}+\frac{y^2}{R_{Ky}^2}+\frac{z^2}{R_{Kz}^2}\leq 1, \tag{B.7}$$

kde jsou jednotlivé poloosy elipsoidu značeny R_{Kx}, R_{Ky} a R_{Kz}. Zavedeme-li transformaci souřadnic ve tvaru:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r}=(x,y,z)&\rightarrow \boldsymbol{R}=(X,Y,Z)\\ x&=R_{Kx}X,\\ y&=R_{Ky}Y,\\ z&=R_{Kz}Z, \end{aligned} \tag{B.8}$$

pak podmínka (B.7) přejde na:

$$X^2+Y^2+Z^2\leq 1, \tag{B.9}$$

což je podmínka pro tvarovou funkci sférického krystalitu s poloměrem 1. Vektor $\boldsymbol{q}$ a objemový element $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ přejdou transformací (B.8) na tvar:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q}=(q_x,q_y,q_z)&\rightarrow \boldsymbol{q}'=(R_{Kx}q_x,R_{Ky}q_y,R_{Kz}q_z),\\ \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}&=R_{Kx}R_{Ky}R_{Kz}\mathrm{d}^3\boldsymbol{R}. \end{aligned} \tag{B.10}$$

Dostáváme tak:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{q}')=R_{Kx}R_{Ky}R_{Kz}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{R}\,\Omega(\boldsymbol{R})\,e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\boldsymbol{R}}, \tag{B.11}$$

kde integrál představuje FT tvarové funkce sférického krystalitu s poloměrem 1, řešení podle (B.6) je:

$$\Omega^{FT}(\boldsymbol{q}')=R_{Kx}R_{Ky}R_{Kz}\frac{4\pi}{q'^3}\left(\sin q'-q'\cos q'\right). \tag{B.12}$$

Apendix C: Výpočet korelační funkce W_j

Korelační funkce je definována jako střední hodnota ze součinu FT přibližných tvarových funkcí:

$$
\begin{aligned}
W_j &= \left\langle \Omega_j^{FT}(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}-\boldsymbol{h}_j)\Omega_j^{FT*}(\boldsymbol{Q}_{j\beta}-\boldsymbol{h}_j)\right\rangle = \\
&= \left\langle \frac{4\pi}{3}R_{Kj}^3 e^{-0.1((\boldsymbol{Q}_{j\alpha}-\boldsymbol{h}_j)R_{Kj})^2} \times \frac{4\pi}{3}R_{Kj}^3 e^{-0.1((\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*-\boldsymbol{h}_j)R_{Kj})^2} \right\rangle = \\
&= \left\langle \left(\frac{4\pi}{3}R_{Kj}^3\right)^2 e^{-0.1R_{Kj}^2(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}^2+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^{*2}+2\boldsymbol{h}_j^2)} e^{0.2R_{Kj}^2(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*)\boldsymbol{h}_j} \right\rangle,
\end{aligned}
\tag{C.1}
$$

kde středování probíhá přes směry difrakčního vektoru $\boldsymbol{h}_j$. Označme členy, které na směru $\boldsymbol{h}$ nezávisí, jako A. Střední hodnotu spočteme jako integraci přes všechny směry vektoru $\boldsymbol{h}$ podělenou velikostí intervalu, přes který se středuje, tj. plochou koule s poloměrem $|\boldsymbol{h}|$:

$$
W_j = A\left\langle e^{0.2R_{Kj}^2(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*)\boldsymbol{h}_j} \right\rangle = \frac{A}{4\pi h_j^2}\int \mathrm{d}^2\boldsymbol{s}\, e^{0.2R_{Kj}^2(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*)\boldsymbol{h}_j}. \tag{C.2}
$$

Pro zjednodušení opět můžeme natočit souřadnice tak, že vektor $(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*)$ leží pouze v ose z, tj. $(\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*) = (0,0,|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*|)$. Přejdeme do sférických souřadnic, pro složky $\boldsymbol{h}$ platí:

$$
\begin{aligned}
h_x &= h\sin\theta\cos\varphi, \\
h_y &= h\sin\theta\sin\varphi, \\
h_z &= h\cos\theta, \\
\mathrm{d}^2\boldsymbol{s} &= h^2\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta.
\end{aligned}
\tag{C.3}
$$

Integrace přes úhel φ je triviální, přes úhel θ využijeme substituci $\cos\theta = t$:

$$
\begin{aligned}
W_j &= \frac{A}{4\pi h_j^2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} h_j^2\sin\theta\, e^{0.2R_{Kj}^2|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*|h_j\cos\theta}\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta = -\frac{A}{2}\int_1^{-1} e^{0.2R_{Kj}^2|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*|h_j t}\mathrm{d}t = \\
&= \frac{A}{2}\frac{\left(e^{0.2R_{Kj}^2h_j|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*|} - e^{-0.2R_{Kj}^2h_j|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*|}\right)}{0.2R_{Kj}^2h_j\left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*\right|} = \\
&= \left(\frac{4\pi}{3}R_{Kj}^3\right)^2 e^{-0.1R_K^2(Q_{j\alpha}^2+Q_{j\beta}^{*2}+2h_j^2)}\frac{\sinh(0.2R_{Kj}^2h_j\left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*\right|)}{0.2R_{Kj}^2h_j\left|\boldsymbol{Q}_{j\alpha}+\boldsymbol{Q}_{j\beta}^*\right|}.
\end{aligned}
\tag{C.4}
$$

Literatura

[1] G. K. Williamson a W. H. Hall, Acta Metall. **1**, 22 (1953).

[2] B. E. Warren a B. L. Averbach , J. Appl. Phys. **21**, 595 (1950).

[3] B. E. Warren a B. L. Averbach , J. Appl. Phys. **23**, 497 (1952).

[4] T. Ungár a A. Borbély, Appl. Phys. Lett. **69**, 3173 (1996).

[5] H. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).

[6] P. F. Fewster, N. L. Andrew, V. Holý a K. Barmak, Phys. Rev. B. **72**, 174105 (2005).

[7] W.C. Marra, P. Eisenberger a A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).

[8] S. Dietrich a Wagner H, Phys. Rev. Lett. **51**, 1469 (1983).

[9] J. Zegenhagen, Surf. Sci. Rep. **18**, 199 (1993).

[10] I. A. Vartanyants a M. V. Kovalchuk, Rep. Prog. Phys. **64**, 1009 (2001).

[11] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, a R. Feidenhansl, J. Appl. Phys. **83**, 5179 (1998).

[12] L. Horák, *Studium struktury polykrystalických vrstev rtg difrakcí a rtg reflexí*, diplomová práce, Karlova univerzita, Praha (2006).

[13] E. J. Mittemeijer a P. Scardi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Springer, Berlin (2004)

[14] V. Valvoda, M. Polcarová, a P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*, Karolinum, Praha (1992).

[15] G. Caglioti, A. Paoletti a F. P. Ricci, Nucl. Instrum. **3**, 223 (1958).

[16] D. Louër a I. Langford, J. Appl. Cryst. **21**, 430 (1988).

[17] M. Ahtee, L. Unonius, M. Nurmela a P. Suortii, J. Appl. Cryst. **17**, 352 (1984).

[18] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **26**, 98 (1918).

[19] J. I. Langford a A. J. C. Wilson, , J. Appl. Cryst. **11**, 102 (1978).

[20] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisko (1963).

[21] P. Scardi, M. Leoni a R. Delhez, J. Appl. Cryst. **37**, 381 (2004).

[22] P. Scardi a M. Leoni, J. Appl. Cryst. **32**, 671 (1999).

[23] J. I. Langford, D. Louër a P. Scardi, J. Appl. Cryst. **33**, 964 (2000).

[24] P. Scardi a M. Leoni, Acta Cryst. A**57**, 604 (2001).

[25] N. C. Popa a D. Balzar, J. Appl. Cryst. **35**, 338 (2002).

[26] T. Ungár, I. Dragomir-Cernatescu, D. Louër a N. Audebrand, J. Phys. Chem. Solids., **62,** 1935 (2001).

[27] V. Holý, U. Pietsch, a T. Baumbach, *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer, Berlin (1999).

[28] V. Holý, *High resolution x-ray diffractometry of thin layers – theoretical aspects*, habilitační práce, Masarykova univerzita, Brno (1996).

[29] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, a H. B. Stanley, Phys. Rev. B. **38**, 2297 (1988).

[30] S. Groβwig: *Entwicklung, Aufbau und Erprobung eines Verfahrens zur Absolutmessung geometrischer Gitterparameter von Einkristallen mit hoher Präzision*, disertační práce, Jena (1984).

[31] Database ICDD PDF-2 (2006).

[32] B. Ravel a M. Newville, program Hephaestus.

[33] Z. Bochníček a I. Vávra, Mater. Lett. **45**, 120 (2000).

[34] Z. Bochníček a I. Vávra, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, A214 (2000).

[35] J. Krčmář, V. Holý, L. Horák, T. H. Metzger, a J. Sobota, J. Appl. Phys. **103**, 033504 (2008).

[36] J. Krčmář, V. Holý a I. Vávra, Appl. Phys. Lett. **94**, 101909 (2009).

[37] C. Jacobsen, program Henke.

Seznam publikací a prezentací na konferencích

Publikace v časopisech:

- J. Krčmář, V. Holý a I. Vávra, *Standing-wave-grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, Appl. Phys. Lett. **94**, 101909 (2009).
- J. Krčmář, V. Holý, L. Horák, T. H. Metzger, a J. Sobota, *Standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, J. Appl. Phys. **103**, 033504 (2008).

Prezentace na konferencích:

- J. Krčmář, P. F. Fewster, N. L. Andrew, V. Holý, a K. Barmak, *X-ray diffraction from polycrystalline multilayers with flat interfaces in grazing-incidence geometry*, International Summer School on Science and Technology at Nanoscale, Tři Studně, 2005 (poster).
- J. Krčmář, P. F. Fewster, N. L. Andrew, V. Holý, a K. Barmak, *PowderGID: rentgenová difrakce na polykrystalických multivrstvách v GID geometrii*, Struktura 2005, Třešť, 2005 (ústní příspěvek).
- J. Krčmář, V. Holý, L. Horák a J. Sobota, *X-ray standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, 8th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, Zakopané (Polsko), 2006 (poster).
- J. Krčmář, V. Holý, L. Horák a J. Sobota, *X-ray standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, Colloquium 2006: Synchrotron radiation and neutron scattering, Grenoble (Francie), 2006 (poster).
- J. Krčmář, V. Holý a J. Sobota, *X-ray standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, X-top 2006, Baden-Baden (Německo), 2006 (poster).
- J. Krčmář, V. Holý a J. Sobota, *Rentgenová difrakce na polykrystalických multivrstvách v GID geometrii*, Struktura 2007, Dvůr Králové, 2007 (ústní příspěvek).

- J. Krčmář, V. Holý, L. Horák, T.H. Metzger a J. Sobota, *Standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, 7th Autumn School on X-ray scattering from surfaces and thin layers, Smolenice (Slovensko), 2007 (ústní příspěvek).
- J. Krčmář, V. Holý, L. Horák, T.H. Metzger a J. Sobota, *X-ray standing-wave effects in grazing-incidence x-ray diffraction from polycrystalline multilayers*, X-top 2008, Linz (Rakousko), 2008 (poster).

Životopis

Osobní údaje:

- Mgr. Jan Krčmář, narozen 1. 10. 1980 ve Valašském Meziříčí, ženatý, email: balistika@seznam.cz.

Vzdělání:

- 1995 - 1999: Gymnázium F. Palackého, Valašské Meziříčí.
- 1999 - 2004: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, magisterské studium, obor fyzika. Diplomová práce: *Rtg. difrakční analýza kovových vrstev na Si*, vedoucí prof. Václav Holý.
- 2000 - 2003: Vojenská Akademie v Brně, Fakulta vojenskotechnická-druhů vojsk, bakalářské studium, obor zbraně a munice. Bakalářská práce: *Analýza oprav ve vnitřní balistice ručních zbraní*, vedoucí doc. Stanislav Beer.
- 2004 - doposud: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, doktorské studium, obor fyzika kondenzovaných látek, školitel prof. Václav Holý.
- 2005 - doposud: Univerzita obrany, Fakulta vojenských technologií, Brno, doktorské studium, obor zbraně a munice, školitel doc. Stanislav Beer.

Pracovní zkušenosti:

- Od roku 2005: odborný pracovník, Ústav fyziky kondenzovaných látek, Masarykova univerzita, Brno.

Ostatní aktivity:

- www.balistika.cz