

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Petr Machovec

**Mikrostruktura a vlastnosti tenkých vrstev multiferroických
komplexních oxidů připravených pomocí metody pulzní laserové
depozice**

Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Milan Dopita, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Karlových Varech, dne 19. 5. 2021

podpis



Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat RNDr. Milanu Dopitovi, Ph.D. za vedení této práce, jeho ochotu a pomoc při jejím vypracování, Mgr. Lukáši Horákovi, Ph.D. za pomoc s ovládním měřících přístrojů, s vyhodnocením naměřených dat a za poznámky a rady při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Václavovi Holému, CSc. za poskytnutí skriptů pro fitování měření.

Název práce: Mikrostruktura a vlastnosti tenkých vrstev multiferroických komplexních oxidů připravených pomocí metody pulzní laserové depozice

Autor: Petr Machovec

Katedra / Ústav: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Milan Dopita, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá studiem struktury, mikrostruktury a reálné struktury multiferroických epitaxních vrstev LuFeO_3 pomocí rentgenové reflektivity a rentgenové difrakce. V teoretické části práce je popsán rozptyl rentgenového záření na krystalických vrstvách. Je prezentován standardní popis rentgenové reflektivity na sérii tenkých vrstev s hrubým rozhraním. Dále je prezentován model rozptylu rentgenového záření na mozaických vrstvách.

Pro experimentální část práce byly pomocí pulzní laserové depozice připraveny tři vzorky LuFeO_3 vrstev na substrátech ze safíru (Al_2O_3 , s a bez platinové mezivrstvy) a yttriem stabilizovaného zirkon oxidu. Z naměřených křivek rentgenové reflektivity byly standardním způsobem určeny parametry jako tloušťka vrstvy, hrubost jednotlivých rozhraní, hrubost povrchu a hustota materiálu. Z naměřených map reciprokého prostoru pak byly určeny mřížové parametry jednotlivých vrstev a parametry mozaického modelu jako jsou střední velikost mozaických bloků, rozdělení velikostí mozaických bloků, vzájemná misorientace mozaických bloků a mikrodeformace. Morfologie povrchu vzorků byla navíc zkoumána pomocí mikroskopie atomových sil a skenovací elektronové mikroskopie.

Klíčová slova: multiferroika, rentgenová difrakce, rentgenová reflektometrie

Title: Microstructure and properties of multiferroic complex oxide thin films prepared by pulsed laser deposition method

Author: Petr Machovec

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Milan Dopita, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract:

In the frame of this thesis, structure, microstructure, and real structure of multiferroic epitaxial layers of LuFeO₃ were studied by means of X-ray reflectivity and X-ray diffraction. In theoretical part the theory of X-ray scattering on crystalline layers is described. Standard description of X-ray reflectivity on series of rough layers is presented. Moreover, a model of X-ray scattering on mosaic layer is described.

For experimental part of the work three samples were prepared by pulsed laser deposition method. First sample on sapphire substrate (Al₂O₃), second on platinum layer deposited on sapphire substrate and third on yttrium stabilized zirconia substrate. From the X-ray reflectivity curves the parameters such as layer thickness, interface roughness, surface roughness and material density, were determined. By analysing measured reciprocal space maps, lattice parameters and mosaic model parameters, such as mean mosaic block size, mosaic block size distribution, mosaic block misorientation and residual microstrain, were determined for each sample. Surface morphology of the layers was also studied by atom force microscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: multiferroics, X-ray diffraction, X-ray reflectivity

Obsah

Úvod.....	1
Epitaxní vrstvy.....	2
Metody přípravy epitaxních vrstev.....	3
Pulsní laserová depozice.....	4
Rozptyl rentgenového záření.....	5
Reflektivita rentgenového záření.....	7
Rentgenová reflektivita na sérii tenkých vrstev.....	8
Rentgenová reflektivita na vrstvách s drsným rozhraním.....	10
Kinematická teorie rozptylu rtg. záření.....	13
Rozptyl rentgenového záření na volném elektronu.....	13
Rozptyl rentgenového záření na atomu.....	14
Rozptyl rentgenového záření na dokonalém krystalu.....	15
Rentgenový rozptyl na vrstvě a substrátu.....	17
Rozptyl na vrstvě s defekty.....	18
Mozaický model.....	20
Mapy reciprokého prostoru.....	22
Mapování reciprokého prostoru.....	22
Experimentální část.....	25
Použité měřicí přístroje.....	25
Rigaku Smartlab.....	25
PHILIPS X'Pert PRO MRD Difraktometr.....	25
Volba substrátu.....	26
Rentgenová reflektivita.....	28
Symetrické $\theta/2\theta$ skeny.....	31
Mapy reciprokého prostoru.....	33
Mozaicita.....	38
Morfologie povrchu.....	48
Mikroskopie atomových sil (AFM).....	48
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	51
Závěr.....	53
Bibliografie.....	55
Seznam použitých zkratk.....	57
Seznam tabulek.....	59
Seznam obrázků.....	60

Úvod

Hexagonální $LuFeO_3$ je materiál ze skupiny hexagonálních feritů ($h-RFeO_3$, $R = Y, Dy, Lu$). Hexagonální ferity jsou multiferoické komplexní oxidy. Za nízkých teplot v těchto materiálech existuje spontánní elektrická i magnetická polarizace, což z těchto materiálů dělá vzácný případ feroelektrika, které je zároveň feromagnetikem. Dále byl u těchto materiálů teoreticky předpovězen magnetoelektrický efekt za pokojové teploty. To znamená, že elektrické vlastnosti materiálu se mění při aplikování magnetického pole a magnetické vlastnosti se mění při aplikování elektrického pole. Tyto vlastnosti z $h-LuFeO_3$ dělají materiál s velkým potenciálem pro budoucí využití v oblasti multiferoických aplikací, jako je například energeticky výhodné ukládání a zpracování informací [1] [2].

V této práci je zkoumán epitaxní růst tenkých vrstev $h-LuFeO_3$. Vrstvy jsou deponovány metodou pulzní laserové depozice. Konkrétně se tato práce zabývá strukturou, mikrostrukturou a reálnou strukturou těchto vrstev, při použití různých substrátů a změně podmínek při depozici. Pomocí rentgenové reflektivity (XRR) a rentgenové difrakce (XRD) byla určena tloušťka a hustota jednotlivých vrstev, střední kvadratická hrubost povrchu i rozhraní vrstev, mřížové parametry vrstev i substrátů a stupeň plastické relaxace jednotlivých vrstev.

Dále je zde prezentován model rozptylu rentgenového záření na mozaických epitaxních vrstvách. Tento model předpokládá, že se vrstva skládá z mnoha monokrystalických bloků, které jsou vzájemně náhodně natočeny o malé úhly. Tato mozaicita vrstvy vzniká díky misfit dislokacím ve vrstvě. Pomocí tohoto modelu byly z map reciprokého prostoru určeny střední velikosti, rozdělení velikostí, střední kvadratická misorientace těchto bloků a velikost mikrodeformce.

Morfologie povrchu vzorků byla pro srovnání navíc zkoumána pomocí mikroskopie atomových sil (AFM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Epitaxní vrstvy

Epitaxní vrstva je monokrystalická vrstva deponovaná na monokrystalickém substrátu. Orientace vrstvy vůči substrátu je definována orientací krystalografických rovin v substrátu a vrstvě. Hovoříme-li o orientaci vrstvy nebo substrátu (hkl), rozumíme tím, že rovina (hkl) je rovnoběžná s povrchem. Krystalová mříž vrstvy přímo navazuje na mříž substrátu. To znamená, že pro epitaxní růst musí být symetrie povrchu substrátu stejná (nebo podobná) jako symetrie vrstvy v daném směru. Jednou možností, jak tohoto docílit, je volit substrát se stejnou krystalovou mříží jakou očekáváme u vrstvy. Další možností je volit povrch substrátu ve směru, ve kterém bude splněna podmínka o podobnosti symetrie. Tato možnost například umožňuje deponovat materiál s hexagonální symetrií na kubickém substrátu s orientací (111).

Vzhledem k tomu, že námi zkoumaný materiál je hexagonální LuFeO_3 a chceme jeho růst s orientací (001), budeme se v následujících odstavcích zabývat pouze případem hexagonálních materiálů s orientací (001). Mřížový parametr substrátu a_s a ideální mřížový parametr vrstvy $a_{v\infty}$ (tedy mřížový parametr vrstvy bez napětí) se obvykle liší. Tento rozdíl je charakterizován parametrem mismatch f [3].

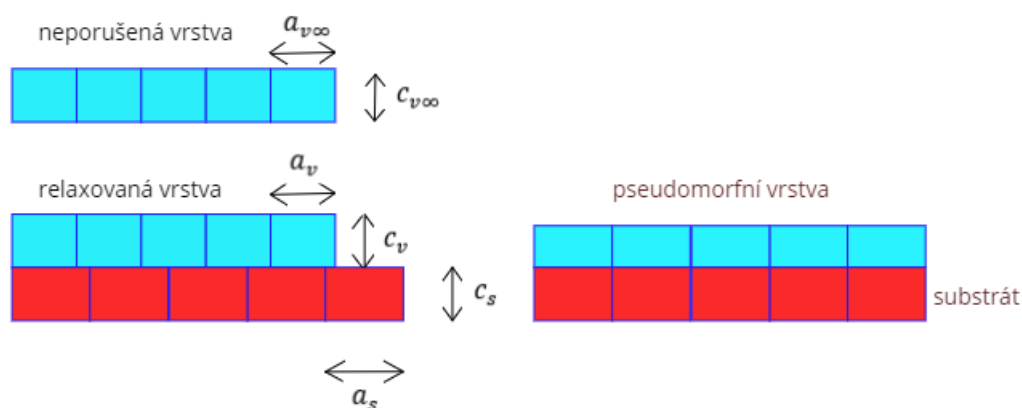
$$f = \frac{a_{v\infty} - a_s}{a_s} \quad (1)$$

Mřížové parametry vrstvy na substrátu a_v a c_v mohou ale být odlišné od $a_{v\infty}$ a $c_{v\infty}$. Tyto mřížové parametry jsou znázorněny v obrázku [1](#). Tento rozdíl je způsoben tím, že atomy deponované vrstvy dosedají na substrát s odlišnými mřížovými parametry a_s a c_s . Proto se definují ještě parametry misfit $\delta_{\parallel}, \delta_{\perp}$ a stupeň plastické relaxace R .

$$\delta_{\parallel} = \frac{a_v - a_s}{a_s}, \delta_{\perp} = \frac{c_v - c_s}{c_s} \quad (2)$$

$$R = \frac{a_v - a_s}{a_{v\infty} - a_s} \quad (3)$$

Kde \parallel značí, že se jedná o parametr rovnoběžný s povrchem a \perp parametr kolmý na povrch. Stupeň plastické relaxace nabývá hodnot 0 až 1, přičemž $R = 0$ znamená, že $a_v = a_s$ a hovoříme o vrstvě pseudomorfní, a $R = 1$ znamená, že $a_v = a_{v\infty}$ a hovoříme o vrstvě relaxované. V ostatních případech se jedná o vrstvu částečně relaxovanou. Plastická relaxace je způsobena dislokacemi [4].



Obrázek 1: Grafické znázornění rozhraní relaxované (vlevo) a pseudomorfní (vpravo) epitaxní vrstvy a substrátu. Červený obdélník znázorňuje základní buňku substrátu a modrý obdélník znázorňuje základní buňku vrstvy.

Ve výše zmíněném případě, kdy substrát a vrstva krystalizují v různých krystalových soustavách, nemusí žádný mřížový parametr být rovnoběžný s rozhraním. Misfit, mismatch a stupeň plastické relaxace pak počítáme z projekce mřížového parametru do roviny rozhraní nebo z jiné periodicky se opakující vzdálenosti v rozhraní. V případě kubické krystalové mříže orientované ve směru 111 je projekce mřížového parametru do roviny rozhraní:

$$a_{v,projekce} = a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Avšak, jak bude diskutováno v dalších kapitolách, pro různé vzájemné natočení substrátu a vrstvy je vhodné pro výpočet misfitu uvažovat jiné vzdálenosti.

Metody přípravy epitaxních vrstev

Existuje mnoho metod výroby epitaxních vrstev. Nejpoužívanějšími metodami jsou Epitaxe z molekulárních svazků (MBE) a Pulsní laserová depozice (PLD) [5]. Zde se blíže zaměříme na PLD, protože vzorky připravené pro experimentální část této práce byly připraveny právě touto metodou.

Pulsní laserová depozice

PLD je metoda fyzikální depozice z plynné fáze [6]. Materiál, který má být deponován na substrát, je do depoziční komory umístěn v pevné fázi. Může se jednat o monokrystal, polykrystal nebo prášek, jedinou podmínkou je správná stechiometrie. Tento zdroj materiálu je ozařován laserovými pulsy, které způsobují ablaci (odpařování) hmoty terče, která tvoří oblaky plazma. Toto plazma je vymrštěno směrem na substrát, kde se deponuje epitaxní vrstva. Hustota energie pulsů je volena tak, aby plazma bylo tvořeno především atomárními a molekulárními částmi. Obvykle je použita ultrafialová vlnová délka a nanosekundový puls.

Na rychlost depozice má mimo jiné vliv hustota energie laserových pulsů, vzdálenost mezi materiálem a substrátem a délka laserového pulsu. Na reálnou strukturu vrstvy má pak navíc ještě vliv například volba substrátu a teplota substrátu při depozici. Metoda našla uplatnění především při depozici více komponentových tenkých vrstev, jako jsou například komplexní oxidy [7] [8].

Rozptyl rentgenového záření

Rozptyl rtg. záření má dominantní úlohu ve výzkumu pevných krystalických látek. Dává integrální informace o fázovém složení, struktuře a reálné struktuře studovaného materiálu.

V následujících úvahách budeme považovat elektromagnetickou vlnu dopadající na vzorek za monochromatickou a rovinnou [9]. Takovou vlnu lze popsat následující rovnicí:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (5)$$

Kde \mathbf{E} je vektor intenzity elektrického pole, \mathbf{r} je polohový vektor a \mathbf{K} je vlnový vektor ve vakuu. Faktor $e^{i\omega t}$ je zde vynechán, protože všechny dále uvažované vlny jsou popsány stejnou frekvenční závislostí. Fyzikální veličina měřená detektorem je intenzita záření nikoliv intenzita elektrického pole. Intenzita rozptýleného záření je úměrná intenzitě el. pole. Platí:

$$I(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

Rozptyl záření je popsán nehomogenní Helmholtzovou rovnicí.

$$(\Delta + K^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \widehat{\mathbf{V}}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Kde $\widehat{\mathbf{V}} = \text{grad div} - K^2\chi(\mathbf{r})$ je rozptylový potenciál a $\chi(\mathbf{r})$ je elektrická susceptibilita. Přepsáním této rovnice do integrálního tvaru získáme:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \widehat{\mathbf{V}}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') \quad (8)$$

Kde \mathbf{E}_0 je řešení ve vakuu (tedy $\widehat{\mathbf{V}}(\mathbf{r}) = 0$) a G_0 Greenova funkce volné částice. Druhý člen rovnice (8) lze řešit iterativním způsobem. První iterace se nazývá kinematická aproximace a bude podrobně rozebrána níže.

V dokonalém krystalu je elektrická susceptibilita periodická, a tím pádem je periodický i rozptylový potenciál, můžeme tedy řešení rovnice (7) stejně jako susceptibilitu v dokonalém krystalu očekávat ve tvaru Blochovy funkce:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{E}_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\cdot\mathbf{r}} \quad (9)$$

Kde \mathbf{g} je vektor reciproké mříže, $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ a \mathbf{k}_0 je vlnový vektor z první Brillouinovy zóny. Vlnové pole uvnitř krystalu je tedy reprezentováno superpozicí rovinných vln s amplitudami $\mathbf{E}_{\mathbf{g}}$.

Tento předpoklad nám umožní převést diferenciální rovnici na nekonečnou soustavu algebraických rovnic, které nazýváme amplitudové.

$$K^2 \mathbf{E}(\mathbf{g}) - \mathbf{k}_g \times (\mathbf{E}_g \times \mathbf{k}_g) = - \sum_p \chi_p \mathbf{E}_{g-p} \quad (10)$$

Pro další výpočty budeme dopadající záření považovat za S polarizované. S polarizovaným zářením je myšleno lineárně polarizované záření, jehož polarizace je kolmá k rovině rozptylu, a P polarizovaným zářením je myšleno lineárně polarizované záření, jehož polarizace je rovnoběžná s rovinou rozptylu. Uvážíme-li podmínky pro elektrické a magnetické pole na rozhraní prostředí (složky \mathbf{E} a \mathbf{H} tečné k rozhraní jsou spojité), získáme následující vztahy:

$$\begin{aligned} \sum_n E_n^a \mathbf{s}_n e^{ik_n^a \cdot \mathbf{r}} &= \sum_n E_n^b \mathbf{s}_n e^{ik_n^b \cdot \mathbf{r}}, \forall \mathbf{r} \in S \\ \sum_n E_n^a k_{zn}^a \mathbf{t}_n e^{ik_n^a \cdot \mathbf{r}} &= \sum_n E_n^b k_{zn}^b \mathbf{t}_n e^{ik_n^b \cdot \mathbf{r}}, \forall \mathbf{r} \in S \end{aligned} \quad (11)$$

Kde S je množina všech bodů rozhraní, \mathbf{t} je jednotkový vektor ležící v rozptylové rovině a zároveň v rovině rozhraní a \mathbf{s} je jednotkový vektor kolmý na rozptylovou rovinu a ležící v rovině rozhraní. V obrázku 2 jsou znázorněny zmíněné vektory pro koplanární geometrii. Tyto podmínky platí přesně pouze pro S polarizaci záření, pro P polarizaci se jedná jen o přibližné vztahy.



Obrázek 2: Definice vektorů zmíněných v textu v koplanární geometrii pro S polarizaci (vlevo) a pro P polarizaci (vpravo). V levém obrázku vektory \mathbf{E} a \mathbf{s} míří směrem z nákresny a ostatní vektory leží v rovině nákresny, která je shodná s rozptylovou rovinou. V pravém obrázku vektor \mathbf{H} míří směrem do nákresny, vektor \mathbf{s} směrem z nákresny a ostatní vektory leží v rovině nákresny, která je opět shodná s rozptylovou rovinou. Povrch vzorku je kolmý na nákresnu.

Reflektivita rentgenového záření

Pokud nyní budeme uvažovat pouze jeden člen rovnice (5), tedy že vlnění v krystalu lze popsat jednou rovinnou vlnou $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{ik_0 \mathbf{r}}$, dostaneme po dosazení do rovnice (10) jednu amplitudovou rovnici:

$$(k^2 - k_0^2)\mathbf{E}_0 = 0 \quad (12)$$

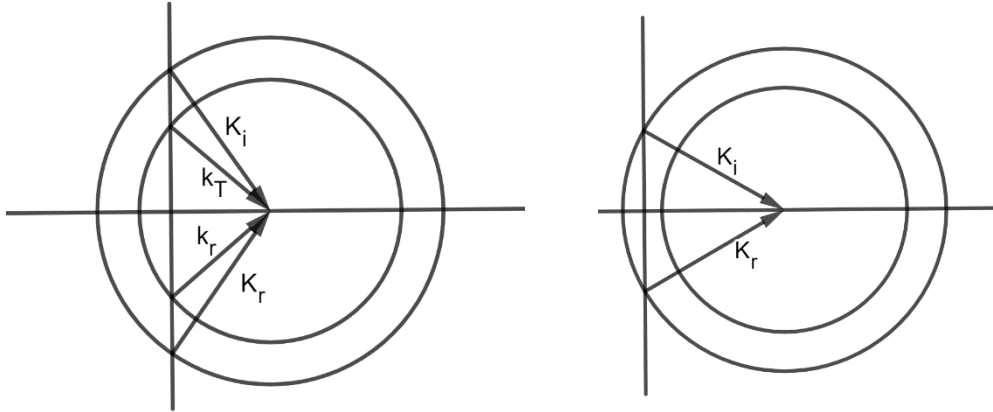
Kde k je velikost vlnového vektoru v materiálu a platí tedy $k = nK$, kde $n^2 = 1 + \chi$ je index lomu materiálu. Index lomu pro rentgenové záření se běžně vyjadřuje:

$$n = 1 - (\delta - i\beta), \quad \delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_{el} \rho_{el}, \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (13)$$

Kde λ je vlnová délka záření, $r_{el} = 2,8 \cdot 10^{-15} m$ je klasický elektronový poloměr, ρ_{el} je elektronová hustota a μ je absorpční délka. Pro z-ovou složku vlnového vektoru odražené a prošlé vlny pak platí:

$$\begin{aligned} k_z^2 &= n^2 K^2 - K_{\parallel}^2 \\ k_z &= \pm K \sqrt{\alpha_i - 2\delta} \end{aligned} \quad (14)$$

Kde α_i je úhel dopadu. Z rovnice (14) mimo jiné plyne, že $k_{rz} = k_{Tz}$.



Obrázek 3: Disperzní plocha v jednovlnné aproximaci pro úhel dopadu větší (vlevo) a menší (vpravo) než kritický úhel. \mathbf{K}_i je vlnový vektor dopadající vlny, \mathbf{K}_r je vlnový vektor odražené vlny, \mathbf{k}_T je vlnový vektor prošlé vlny a \mathbf{k}_r je vlnový vektor odražené vlny v materiálu (tedy vlny odražené od spodního okraje materiálu).

Rovnice (12) má netriviální řešení pouze pro $k = k_0$. Tato podmínka nám definuje kulový disperzní povrch (Ewaldovu kouli). Pro rentgenové záření platí $Re(\chi) < 0$ a tedy $n < 1$ [10]. To znamená, že poloměr Ewaldovy koule pro vlnu v materiálu je menší než pro vlnu ve vakuu. A při uvážení podmínek na rozhraní (11)

je z obrázku 3 zřejmé, že musí existovat kritický úhel $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ takový, že pro všechny úhly $\alpha_i < \alpha_c$ dochází k totálnímu odrazu.

Předpokládejme nyní, že rozhraní je povrch polonekonečného krystalu, který je ozářen rovinnou vlnou $E_i e^{iK_i r}$. Dosazením do rovnic (11) získáme podmínky na rozhraní:

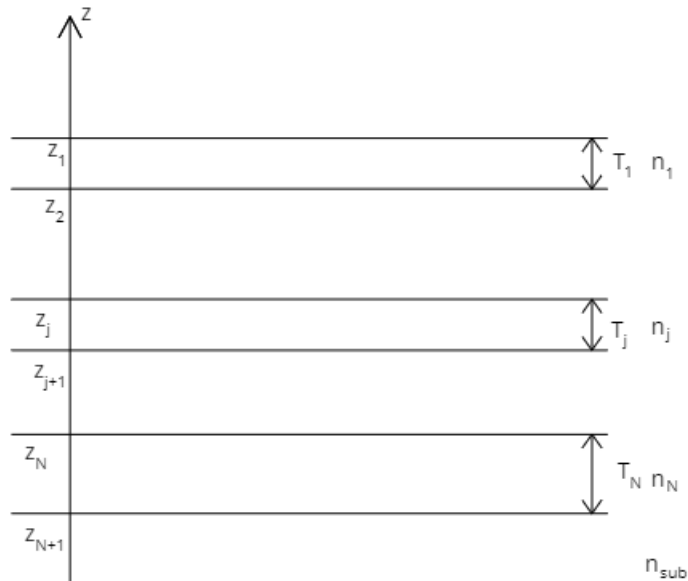
$$E_i + E_R = E_T; K_{iz}(E_i - E_R) = k_{Tz}E_T \quad (15)$$

Z těchto podmínek můžeme odvodit Fresnelovy koeficienty [11].

$$r = \frac{E_R}{E_i} = \frac{K_{iz} - k_{0z}}{K_{iz} + k_{0z}}, t = \frac{E_T}{E_i} = \frac{2K_{iz}}{K_{iz} + k_{0z}} \quad (16)$$

Protože rovnice (11) platí přesně pouze pro S polarizaci, platí totéž i pro rovnice (16). Avšak pro malé úhly dopadu α_i (několik stupňů) jsou tyto vztahy dobře použitelné pro libovolnou polarizaci. Pro větší úhly dopadu je rentgenová reflektivita zanedbatelná, vystačíme si tedy s rovnicemi (16).

Rentgenová reflektivita na sérii tenkých vrstev



Obrázek 4: Schématické znázornění struktury N vrstev na substrátu. T_j je tloušťka j -té vrstvy, n_j je index lomu n -té vrstvy a z_j je z -ová souřadnice rozhraní j -té vrstvy a vrstvy $(j-1)$.

Uvažujme nyní případ N tenkých vrstev na polonekonečném substrátu. Označme T_j tloušťku j -té vrstvy, n_j index lomu j -té vrstvy (indexováno od povrchu,

viz obrázek 4). Uvažujme nejprve, že všechny rozhraní i povrch jsou dokonale hladké. Výsledná intenzita odraženého záření je dána interferencí vlny odražené na povrchu s vlnami odraženými na rozhraní vrstev. Prošlá vlna v j-té vrstvě těsně nad rozhraním je dána:

$$\mathbf{E}_T^j(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_T^j e^{i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} e^{-ik_{Tz}^j T_j} \quad (17)$$

A odražená vlna těsně nad rozhraním:

$$\mathbf{E}_R^j(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_R^j e^{i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} e^{-ik_{Rz}^j T_j} \quad (18)$$

Dosadíme-li nyní takto vyjádřené \mathbf{E}_T a \mathbf{E}_R do podmínek (11) pro j-té rozhraní, dostaneme následující soustavu rovnic:

$$\begin{aligned} E_T^j e^{-k_{Tz}^j T_j} + E_R^j e^{-k_{Rz}^j T_j} &= E_T^{j+1} + E_R^{j+1} \\ E_T^j k_{Tz}^j e^{-k_{Tz}^j T_j} + E_R^j k_{Rz}^j e^{-k_{Rz}^j T_j} &= k_{Tz}^{j+1} E_T^{j+1} + k_{Rz}^{j+1} E_R^{j+1} \end{aligned} \quad (19)$$

Protože opět vycházíme z rovnice (11), která platí pro S polarizaci dopadajícího záření, jsou i tyto rovnice přesné pouze pro S polarizaci, ale podle argumentace uvedené výše je lze použít i pro P polarizaci.

Definujme nyní následující vektory a matice, které nám umožní zapsat rovnice (19) v maticovém tvaru:

$$\begin{aligned} \hat{C}_j &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ k_{Tz}^j & -k_{Tz}^j \end{pmatrix} \\ \hat{\Phi}_j &= \begin{pmatrix} e^{-ik_{Tz}^j T_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{Rz}^j T_j} \end{pmatrix} \\ \mathbf{E}_j &= \begin{pmatrix} E_T^j \\ E_R^j \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (20)$$

A rovnice (19) lze tedy přepsat:

$$\hat{C}_j \hat{\Phi}_j \mathbf{E}_j = \hat{C}_{j+1} \mathbf{E}_{j+1} \Rightarrow \mathbf{E}_j = \hat{\Phi}_j^{-1} \hat{C}_j^{-1} \hat{C}_{j+1} \mathbf{E}_{j+1} \quad (21)$$

Takovýmito rovnicemi lze popsat intenzitu elektrického pole na každém rozhraní, můžeme tedy postupným dosazením najít vztah mezi dopadající vlnou \mathbf{E}_0 a vlnou v substrátu \mathbf{E}_{sub} :

$$\mathbf{E}_0 = \hat{\Phi}_1^{-1} \hat{C}_0^{-1} \hat{C}_1 \hat{\Phi}_1^{-1} \hat{C}_1^{-1} \hat{C}_2 \dots \hat{\Phi}_N^{-1} \hat{C}_N^{-1} \hat{C}_{sub} \hat{\Phi}_{sub}^{-1} \mathbf{E}_{sub} \quad (22)$$

Kde $\hat{\Phi}_0$ vyjadřuje fázový posun mezi povrchem vzorku a detektorem a $\hat{\Phi}_{sub}$ vyjadřuje fázový posun mezi rozhraním číslo N+1 a fiktivním rozhraním uvnitř substrátu. Tyto fázové posuny jsou závislé na tloušťkách fiktivních vrstev T_0 a T_{N+1} .

Měřená intenzita odraženého záření na těchto tloušťkách fiktivních vrstev závislá není, ale $\hat{\Phi}_0$ a $\hat{\Phi}_{sub}$ jsou důležité při popisu reflektivity na vrstvách s drsným povrchem.

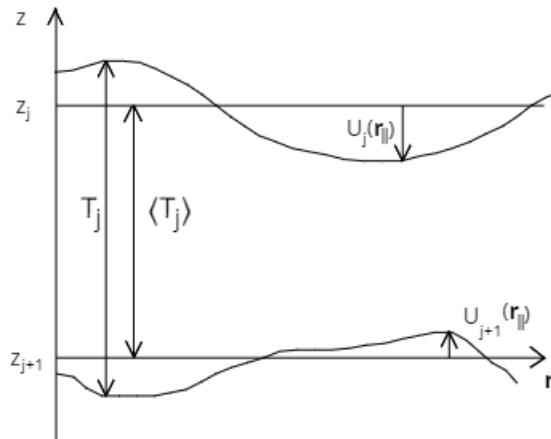
Součin $\hat{C}_j^{-1}\hat{C}_{j+1}$ lze vyjádřit pomocí Fresnelových koeficientů (16):

$$\hat{R}_j = \hat{C}_j^{-1}\hat{C}_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Je-li substrát polonekonečný (v praxi stačí dostatečně tlustý, aby vlna prošla do substrátu byla absorbována a neodrážela se od spodního rozhraní), není v něm odražená vlna, neboli její amplitudu můžeme považovat za nulovou $\mathbf{E}_{sub} = \begin{pmatrix} E_T^{sub} \\ 0 \end{pmatrix}$.

Z rovnice (22) můžeme v tuto chvíli spočítat E_R^0 . Výsledná odrazivost je pak dána $R = \left| \frac{E_R^0}{E_T^0} \right|^2$.

Rentgenová reflektivita na vrstvách s drsným rozhraním



Obrázek 5: Schématické znázornění hrubých rozhraní j -té vrstvy. $U_j(\mathbf{r}_{\parallel})$ je výchylka rozhraní vůči střední poloze v bodě \mathbf{r}_{\parallel} . $\langle T_j \rangle$ je střední tloušťka vrstvy.

Doposud jsme uvažovali dokonale hladké rozhraní mezi vrstvami, nyní budeme zkoumat, jak se situace změní, bude-li rozhraní mezi vrstvami drsné (obrázek 5). Budeme předpokládat statisticky homogenní rozhraní, nezávislost tvarů jednotlivých rozhraní a existenci ostrého rozhraní mezi vrstvami (tedy, že nedochází k difúzi na rozhraní). Drsnost rozhraní popíšeme funkcí $U_j(x, y) = U_j(\mathbf{r}_{\parallel})$, pro kterou platí $\langle U_j \rangle = 0$. Dále zavedeme hustotu pravděpodobnosti vychýlení rozhraní ze střední

polohy $w_j(U)$, střední kvadratickou drsnost Rq_j , korelační funkci $C_j(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})$ a charakteristickou funkci rozhraní $\chi_{U_j}(Q)$.

$$\begin{aligned}
w_j(U) &= \frac{1}{S} \int_S d\mathbf{r}_{\parallel} \delta(U_j(\mathbf{r}_{\parallel}) - U) \\
Rq_j^2 &= \langle U_j^2(\mathbf{r}) \rangle \\
C_j(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}) &= \langle U_j(\mathbf{r}_{\parallel}) U_j(\mathbf{r}'_{\parallel}) \rangle \\
\chi_{U_j}(Q) &= \langle e^{-iQU_j} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dU w_j(U) e^{-iQU}
\end{aligned} \tag{24}$$

Kde S je plocha rozhraní. Dále budeme předpokládat, že korelační délka hrubosti rozhraní je výrazně menší než ozářený povrch vzorku. To znamená, že jsou splněny podmínky ergodické hypotézy a můžeme nahradit středování přes ozářenou oblast středováním přes soubor náhodných tvarů $U(\mathbf{r})$.

Vrstva je pak popsána tvarovou funkcí:

$$\Omega_j(\mathbf{r}) = H(z_j - U_j(\mathbf{r}) - z) - H(z_{j+1} - U_{j+1}(\mathbf{r}) - z) \tag{25}$$

Kde H je Heavisideova funkce a z_j je střední z-ová souřadnice rozhraní. Platí tedy $\Omega_j(\mathbf{r}) = 1$ uvnitř vrstvy a $\Omega_j(\mathbf{r}) = 0$ mimo vrstvu. Kdybychom připustili difúzi mezi vrstvami, nabývala by tvarová funkce hodnot od 0 do 1. Skutečná tloušťka vrstvy v bodě \mathbf{r}_{\parallel} je tedy $T_j(\mathbf{r}_{\parallel}) = \langle T_j \rangle + U_j(\mathbf{r}_{\parallel}) - U_{j+1}(\mathbf{r}_{\parallel})$. Dielektrická susceptibilita N tenkých vrstev je tedy:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \chi_0^j \Omega_j(\mathbf{r}) \tag{26}$$

Kde χ_0^j je susceptibilita j-té vrstvy.

Rovnici (7) je pro drsné vrstvy tedy nutné středovat přes všechny možné tvary $U(\mathbf{r})$.

$$(\Delta + K^2)\langle E(\mathbf{r}) \rangle = \langle \widehat{V}(\mathbf{r})E(\mathbf{r}) \rangle = \widehat{V}_{eff}(\mathbf{r})\langle E(\mathbf{r}) \rangle \tag{27}$$

Kde $\widehat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ je efektivní potenciál. První možný způsob řešení této rovnice je nahradit efektivní potenciál středním potenciálem.

$$\widehat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \langle \widehat{V}(\mathbf{r}) \rangle \approx -K^2 \sum_{j=1}^{N+1} \chi_0^j \langle \Omega_j(\mathbf{r}) \rangle \tag{28}$$

Odstupňované rozhraní je zde reprezentováno hladce se měnící tvarovou funkcí.

Další možností řešení rovnice (7) je středovat odražené amplitudy přes soubor náhodně posunutých hladkých rozhraní [12]. Tento postup nám umožňuje řešit tuto rovnici dynamicky tak, jak je popsáno výše.

$$\langle E(\mathbf{r}) \rangle = \int d^{N+1}(U_1, \dots, U_{N+1}) E(\mathbf{r}, U_1, \dots, U_{N+1}) \times w(U_1, \dots, U_{N+1}) \quad (29)$$

V rámci přesnosti měření dávají oba přístupy stejné výsledky [13]. Zde dále popíšeme druhý přístup, který následně využijeme při vyhodnocování měření. Tloušťka vrstvy je nyní dána výrazem $T_j = \langle T_j \rangle + U_j - U_{j+1}$. Matici fázového posunu definovanou v (20) tedy můžeme přepsat jako součin tří matic $\widehat{\Phi}_j^{-1} = \widehat{U}_j \widehat{\Phi}_j^{id} \widetilde{U}_{j+1}$, kde

$$\begin{aligned} \widehat{\Phi}_j^{id} &= \begin{pmatrix} e^{-ik_{Tz}^j \langle T_j \rangle} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{Tz}^j \langle T_j \rangle} \end{pmatrix} \\ \widehat{U}_j &= \begin{pmatrix} e^{-ik_{Tz}^j U_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{Tz}^j U_j} \end{pmatrix} \\ \widetilde{U}_{j+1} &= \begin{pmatrix} e^{-ik_{Tz}^j U_{j+1}} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{Tz}^j U_{j+1}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (30)$$

A rovnice (22) tedy přejde do tvaru:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0 &= \widehat{\Phi}_0^{id-1} \widetilde{U}_1 \widehat{R}_1 \widehat{U}_1 \widehat{\Phi}_1^{id-1} \widetilde{U}_2 \widehat{R}_2 \widehat{U}_2 \widehat{\Phi}_2^{id-1} \dots \widetilde{U}_{N+1} \widehat{R}_{N+1} \widehat{U}_{N+1} \widehat{\Phi}_{N+1}^{id-1} \mathbf{E}_{sub} \\ &= \widehat{M} \mathbf{E}_{sub} \end{aligned} \quad (31)$$

Kde jsme zadefinovali matici \widehat{M} . Nyní provedeme středování rovnice (31).

$$\langle \mathbf{E}_0 \rangle = \langle \widehat{M} \rangle \mathbf{E}_{sub} \quad (32)$$

Kde \mathbf{E}_{sub} je dáno až na škálovací konstantu a není tedy středováno. Matici $\widehat{R}'_j = \langle \widetilde{U}_j \widehat{R}_j \widehat{U}_j \rangle$ můžeme vyjádřit pomocí efektivních Fresnelových koeficientů.

$$\begin{aligned} \widehat{R}'_j &= \frac{1}{t'_j} \begin{pmatrix} 1 & r'_j \\ r'_j & 1 \end{pmatrix} \\ t'_{j,j+1} &= \frac{t_{j,j+1}}{\chi_{U_j}(k_{Tz}^j - k_{Tz}^{j+1})} \\ r'_{j,j+1} &= r'_{j,j+1} \frac{\chi_{U_j}(k_{Tz}^j + k_{Tz}^{j+1})}{\chi_{U_j}(k_{Tz}^j - k_{Tz}^{j+1})} \end{aligned} \quad (33)$$

Za předpokladu $\langle \frac{M_{21}}{M_{11}} \rangle = \frac{\langle M_{21} \rangle}{\langle M_{11} \rangle}$, který platí pro hrubost rozhraní malou vůči tloušťce vrstvy, můžeme obdobně jako pro hladké vrstvy vypočítat odrazivost:

$$R = \left| \frac{\langle M_{21} \rangle}{\langle M_{11} \rangle} \right|^2 \quad (34)$$

Předpokládáme-li Gaussovské rozdělení hustoty pravděpodobnosti vychýlení rozhraní ze střední polohy $w_j(U)$, můžeme explicitně spočítat charakteristickou funkci χ_{U_j} a efektivní Fresnelovy koeficienty:

$$\begin{aligned} t'_{j,j+1} &= t_{j,j+1} e^{\frac{Rq_j^2}{2}(k_{Tz}^j + k_{Tz}^{j+1})^2} \\ r'_{j,j+1} &= r'_{j,j+1} e^{2Rq_j^2 k_{Tz}^j k_{Tz}^{j+1}} \end{aligned} \quad (35)$$

Kinematická teorie rozptylu rtg. záření

Kinematická teorie rozptylu rentgenového záření (někdy také nazývána kinematická aproximace) je založena na dvou aproximacích. Zaprvé se neuvažuje vícenásobný rozptyl, jinými slovy každý foton podstoupí maximálně jednu rozptylovou událost. A zadruhé prošlý svazek není ovlivněn rozptylem a platí tedy $I_{prošlá} = I_0$. Přímým důsledkem těchto aproximací je porušení zákona zachování energie a zanedbání lomu záření na rozhraní. Lom i absorpce mohou být do teorie implementovány dodatečnými korekcemi. Kinematická aproximace je platná, pokud celková dráha v materiálu uražená fotonem je výrazně menší než extinkční délka τ (obvykle několik mikrometrů).

Rozptyl rentgenového záření na volném elektronu

Rozlišujeme rozptyl elastický (Thomsonův) a neelastický (Comptonův). Při elastickém rozptylu je energie primárního záření (dopadajícího fotonu) stejná jako energie rozptýleného záření (rozptýleného fotonu). Pokud bude dopadající vlna rovinná $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})}$, bude elasticky rozptýlená vlna sférická:

$$E(\mathbf{R}, t) = -E_0 \frac{r_{el}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \sin \varphi e^{-i(\omega t - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} e^{iK|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (36)$$

Kde $r_{el} = 2,8 \cdot 10^{-15} m$ je klasický elektronový poloměr, \mathbf{R} je polohový vektor elektornu a φ je úhel mezi \mathbf{E}_0 a $\mathbf{R} - \mathbf{r}$. Označíme $C \equiv \sin \varphi$ lineární polarizační faktor a platí $C = 1$ pro S polarizaci a $C = \cos 2\theta$ pro P polarizaci.

Neelasticky rozptýlené fotony mají delší vlnovou délku než dopadající a jsou nekoherentní.

Rozptyl rentgenového záření na atomu

V atomu je elektron vázaný. Rozptyl na jednom vázaném elektronu je pak popsán následující diferenciální rovnicí:

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{eE_0}{m} e^{i\omega t} \quad (37)$$

Kde m je hmotnost elektronu a x je poloha elektronu. Jejímž řešením je:

$$x(t) = \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} e^{-i\omega t} \quad (38)$$

A amplituda rozptýlené vlny je:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2 E_0 C}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \frac{r_{el}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} e^{-i(\omega t - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})} e^{-iK|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (39)$$

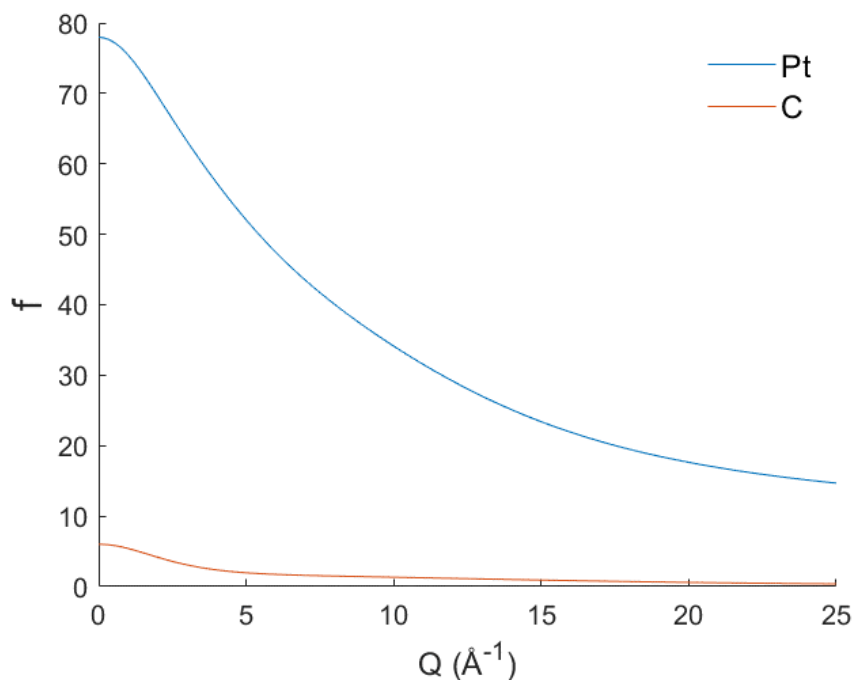
Výsledná rozptýlená vlna na atomu je pak dána superpozicí vln rozptýlených na jednotlivých elektronech.

$$E(\mathbf{R}) = -E_0 C r_{el} \int_V d^3r \frac{\rho_{el}(r)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} e^{-i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} e^{-iK|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (40)$$

Kde integrujeme přes objem atomu. Nyní použijeme Fraunhoferovu aproximaci. Ta říká, že pokud je rozptylové centrum výrazně menší než 1. Fresnelova zóna, pak můžeme předpokládat $K|\mathbf{R} - \mathbf{r}| = KR - \mathbf{K}_s \cdot \mathbf{r}$, kde $\mathbf{K}_s = K \frac{\mathbf{R}}{R}$ je vlnový vektor rozptýlené vlny. Rovnici (40) přepíšeme do tvaru:

$$E(\mathbf{R}) = -E_0 C r_{el} \frac{e^{iKR}}{R} \int_V d^3r \rho(r) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \quad (41)$$

Kde jsme zavedli rozptylový vektor $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_s - \mathbf{K}_0$. Integrál v rovnici (41) je Fourierova transformace elektronové hustoty atomu a nazýváme jej atomový rozptylový faktor $f(\mathbf{Q})$. Atomový rozptylový faktor udává amplitudu vlny rozptýlené na atomu. Z jeho definice je zřejmé, že pro $\mathbf{Q} = 0$ je roven počtu elektronů daného atomu. Na obrázku 6 je vidět úhlová závislost atomového rozptylového faktoru Platiny a Uhlíku.



Obrázek 6: Atomový rozptylový faktor a jeho závislost na rozptylovém vektoru pro platinu a uhlík [14].

Rozptyl rentgenového záření na dokonalém krystalu

Ideální krystal se skládá z elementárních buněk, můžeme tedy celkovou elektronovou hustotu v krystalu napsat jako součet elektronových hustot jednotlivých elementárních buněk.

$$\rho_s = \sum_{\mathbf{R} \in \Omega} \rho_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R} \in E^3} \Omega(\mathbf{R}) \rho_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (42)$$

Kde ρ_s je celková elektronová hustota v dokonalém krystalu, ρ_c je elektronová hustota od atomů nacházejících se v elementární buňce, \mathbf{R} je polohový vektor elementární buňky a $\Omega(\mathbf{R})$ je tvarová funkce krystalu, pro kterou platí $\Omega(\mathbf{R}) = 1$ pro \mathbf{R} uvnitř krystalu a $\Omega(\mathbf{R}) = 0$ pro \mathbf{R} mimo krystal. Zároveň zde předpokládáme, že krystal se skládá jen z celých elementárních buněk, což nemusí být pravda. Avšak rozdíl oproti přesnému přístupu je pozorovatelný pouze u velmi malých krystalů, kterými se zde zabývat nebudeme. Nyní dosadíme takto vyjádřenou hustotu do rovnice (41).

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{R}) &= A \cdot \int_{E^3} d^3\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \cdot \sum_{\mathbf{R} \in E^3} \Omega(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} = \\
&= \frac{A}{V_c} \int_{E^3} d^3\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \cdot \sum_{\mathbf{g} \in E^{3*}} \Omega^{FT}(\mathbf{Q} - \mathbf{g})
\end{aligned} \tag{43}$$

Kde $A = E_0 C r_{el} \frac{e^{iKR}}{R}$, V_c je objem elementární buňky a \mathbf{g} je vektor reciproké mříže. Reciproká mříž je Fourierovou transformací mříže přímé (krystalové) a každý její bod odpovídá soustavě rovin přímé mříže [15]. Výraz

$$F(\mathbf{Q}) = \int_{E^3} d^3\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \tag{44}$$

se nazývá strukturní faktor. V blízkosti bodu reciproké mříže můžeme uvažovat $\mathbf{Q} = \mathbf{g}$ a můžeme tedy strukturní faktor vyjádřit jako $F(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{g}) e^{-2\pi i(g_1 r_{1j} + g_2 r_{2j} + g_3 r_{3j})}$. Pro některé krystalové mříže může být strukturní faktor v určitých bodech reciproké mříže nulový, to znamená, že je intenzita rozptýleného záření v daném bodě nulová. Taková reflexe se nazývá zakázaná.

Fourierova transformace tvarové funkce krystalu

$$G(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{g} \in E^{3*}} \Omega^{FT}(\mathbf{Q} - \mathbf{g}) \tag{45}$$

se nazývá geometrický faktor a určuje tvar bodů reciproké mříže. Pro nekonečně velký vzorek platí $G(\mathbf{Q}) = \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{g})$. Pro nekonečný planparalelní vzorek (tedy destičku nebo vrstvu na substrátu) bude geometrický faktor:

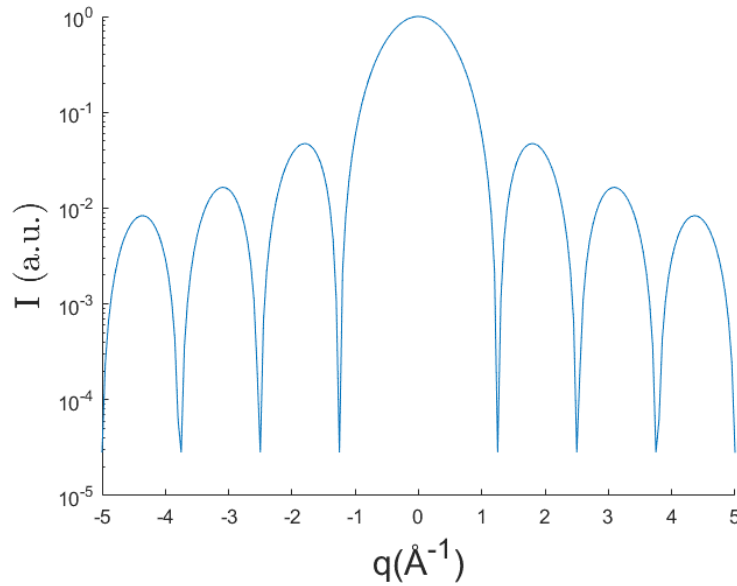
$$\begin{aligned}
G(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{g} \in E^{3*}} 4\pi^2 \delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel} - \mathbf{g}_{\parallel}) \int_{-T}^0 dz e^{-iq_z z} = \\
&= \sum_{\mathbf{g} \in E^{3*}} 4\pi^2 \delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel} - \mathbf{g}_{\parallel}) \frac{e^{-iq_z \frac{T}{2}}}{T} \text{sinc}\left(q_z \frac{T}{2}\right)
\end{aligned} \tag{46}$$

Kde T je tloušťka vrstvy, $\delta^{(2)}(\mathbf{x})$ značí dvourozměrnou Diracovu delta funkci a $q_z = Q_z - g_z$ značí z-ovou souřadnice odchylky od polohy uzlu reciproké mříže. Člen $\delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel} - \mathbf{g}_{\parallel})$ určuje takzvané „truncation rods“ (dále jen TR), tedy tyče kolmé k povrchu vrstvy procházející body reciproké mříže, a člen $G_{kryst}(q_z) = 4\pi^2 \frac{e^{-iq_z \frac{T}{2}}}{T} \text{sinc}\left(q_z \frac{T}{2}\right)$ určuje rozložení intenzity podél TR, vykreslenou v obrázku 7.

Celkovou distribuci intenzity rozptýleného záření v reciprokém prostoru můžeme tedy vyjádřit jako:

$$J(\mathbf{Q}) = I_i K^2 \frac{4(\pi r_{el} C)^2}{V_c^2} \sum_{g_{\parallel}} \delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel} - \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot \left| F_{buňka}(\mathbf{Q}) \sum_{g_z} G(Q_z - g_z) \right|^2 \quad (47)$$

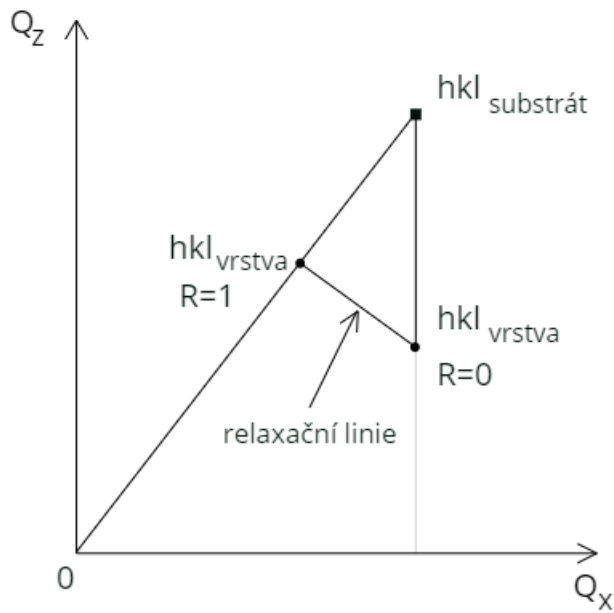
Kde I_i je intenzita primárního svazku a $F_{buňka}(\mathbf{Q})$ je strukturální faktor elementární buňky. V naměřené reciproké mapě je šířka TR dána pouze rozlišovací funkcí konkrétního experimentálního uspořádání.



Obrázek 7: Rozložení intenzity rozptýleného záření podél TR, pro tloušťku vrstvy $T = 5 \text{ \AA}$, normováno.

Rentgenový rozptyl na vrstvě a substrátu

Mějme nyní epitaxní vrstvu na substrátu. Budou-li substrát i vrstva oba kubické nebo oba hexagonální s orientací (001) a se stejným poměrem a/c , uvidíme v mapě reciprokého prostoru reflexe hkl reflexi jak od substrátu, tak od vrstvy (obrázek 8). Rozdíl v souřadnicích Q_x je úměrný δ_{\parallel} a je-li tento rozdíl nenulový, značí to plastickou relaxaci vrstvy. Maximum od plně relaxované vrstvy ($R = 1$) bude na přímce dané počátkem reciprokého prostoru a maximum od substrátu. Maximum od pseudomorfní vrstvy ($R = 0$) bude mít stejnou souřadnici Q_x jako maximum od substrátu. Úsečka spojující tyto dva body se nazývá relaxační linie. Vertikální misfit δ_{\perp} se v reciproké mapě promítne do separace maxim od substrátu a vrstvy ve směru Q_z .



Obrázek 8: Případ kubické vrstvy na kubickém substrátu nebo hexagonální vrstvy na hexagonálním substrátu se stejným poměrem a/c . Schéma reciproké mapy hkl maxima od substrátu a od relaxované ($R=1$), respektive pseudomorfní ($R=0$) vrstvy. Znárodnění relaxační linie, na které by se nacházelo maximum od částečně relaxované vrstvy.

V obecném případě se reciproké mříže vrstvy a substrátu mohou lišit nejen velikostí, ale i tvarem. Maximum od relaxované vrstvy pak nemusí ležet na spojnici počátku reciprokého prostoru a maxima od substrátu.

Rozptyl na vrstvě s defekty

Uvažujme nyní krystal (vrstvu) obsahující defekty krystalové mříže. Budeme předpokládat, že polohy defektů nejsou korelovány. Tyto defekty způsobí posun atomů z ideálních poloh krystalové mříže. Polohový vektor j -tého atomu můžeme zapsat ve tvaru $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{j,ideal} + \mathbf{u}(\mathbf{r}_j, t)$, kde $\mathbf{r}_{j,ideal}$ je ideální poloha atomu a $\mathbf{u}(\mathbf{r}_j, t)$ je deformační pole v bodě \mathbf{r}_j a čase t (výchylka od ideální polohy) [16] [17]. Studium vlivu časové závislosti $\mathbf{u}_j(\mathbf{r}, t)$ na profil difrakční linie lze odvodit dynamický Debye-Wallerův faktor [18]. Zde se zaměříme na statické defekty. Při experimentu je ozářen velký objem vzorku, můžeme tedy opět využít ergodickou hypotézu a budeme tedy středovat přes statistický soubor poloh defektů místo velkého objemu. Intenzita rozptýleného záření v okolí bodu reciproké mříže bude tedy:

$$\langle I \rangle \sim \left\langle \left| \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle = \langle |V|^2 \rangle = |\langle V \rangle|^2 + \langle (V - \langle V \rangle)(V - \langle V \rangle)^* \rangle \quad (48)$$

Kde jsme nejprve zavedli V a poté rozvedli střední hodnotu. První člen za druhým rovnítkem rovnice (48) odpovídá koherentnímu rozptylu a druhý člen rozptylu difúznímu.

Zaměříme se nyní na koherentní rozptyl. Integrál V v blízkosti bodu reciproké mříže \mathbf{g} můžeme rozepsat do tvaru:

$$V \sim \frac{1}{V_c} \int_{\Omega} d^3 \mathbf{r} F(\mathbf{g}, \mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{Q}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})} \quad (49)$$

Deformační pole můžeme vyjádřit jako superpozici deformačních polí od jednotlivých defektů.

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_j) = \sum_{k \in \Omega} c_k \mathbf{v}_{jk} \quad (50)$$

Kde \mathbf{v}_{jk} je deformační pole v bodě \mathbf{r}_j od defektu v bodě \mathbf{r}_k a c_k vyjadřuje, jestli je v bodě \mathbf{r}_k defekt. Platí $c_k = 0$, když v \mathbf{r}_k není defekt, a $c_k = 1$, pokud v bodě \mathbf{r}_k defekt je. Platí pak:

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{r}_j) \rangle = \langle c \rangle \sum_{k \in \Omega} \mathbf{v}_{jk} \quad (51)$$

Za předpokladu, že $F(\mathbf{g}, \mathbf{r})$ je stejné pro deformovanou matici jako pro matici nedeformovanou (tento předpoklad je splněn například pro dislokace), můžeme po několika matematických úpravách (viz [9]) střední hodnotu $\langle V \rangle$ vyjádřit:

$$\langle V \rangle \sim \sum_{j \in \Omega} F(\mathbf{g}) e^{-i(\mathbf{Q}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}_j} e^{-M} \quad (52)$$

Kde M je statický Debye-Wallerův faktor.

$$M = c \sum_{k \neq 0} [1 - \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}_{k0})] \quad (53)$$

Podle asymptotického chování deformačního pole rozlišujeme defekty slabé, pro které platí $u(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^2}$, a tedy statický Debye-Wallerův faktor nabývá konečných hodnot, a defekty silné, pro které platí $u(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r}$, a tedy statický Debye-Wallerův faktor je nekonečný, v takovém případě pozorujeme pouze difuzní rozptyl. Typické slabé defekty jsou bodové defekty jako vakance nebo intersticiální atomy. Nejběžnějším zástupcem silných defektů jsou dislokace.

Protože právě dislokace se dají očekávat ve vrstvách deponovaných na substrátu, budeme se nyní blíže věnovat právě dislokacím v tenkých vrstvách. V tomto případě klasifikace defektů na silné a slabé selhává, protože ve svazku rozptýleném na tenké vrstvě s dislokacemi se nachází jak difúzní, tak i koherentní komponenta intenzity. Výslednou intenzitu vyjádříme takto:

$$\langle I \rangle = \sum_n \sum_m e^{-i(\mathbf{Q}-\mathbf{g}) \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle e^{-i\mathbf{g} \cdot (\sum_t \mathbf{v}_{nt} - \sum_t \mathbf{v}_{mt})} \rangle \quad (54)$$

Kde jsme integrál z rovnice (49) nahradili sumou (indexy m a n indexují uzly přímé mříže). Člen $\langle e^{-i\mathbf{g} \cdot (\sum_t \mathbf{v}_{nt} - \sum_t \mathbf{v}_{mt})} \rangle$ nahradíme výrazem $e^{-T_{mn}}$ a za předpokladu, že množství dislokací ve vzorku je malé v porovnání s počtem uzlů mříže, můžeme po několika matematických úpravách získat pro $T_{mn} = T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ integrální tvar [17]:

$$T(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m) = \int d\mathbf{r}'' (1 - e^{-i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') - \mathbf{v}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''))}) \quad (55)$$

Obdobný přístup lze aplikovat i v případě, kdy jsou polohy defektů korelovány [19].

Mozaický model

V důsledku misfit dislokací se epitaxní vrstva obvykle skládá z bloků, které jsou vůči sobě mírně pootočený. Zavedme střední poloměr těchto bloků R a střední kvadratickou misorientaci Δ . Pokusme se nyní najít vztah pro rozptýlenou intenzitu za použití těchto fenomenologických parametrů. Výslednou intenzitu v okolí bodu reciproké mříže opět můžeme vyjádřit pomocí rovnice (49). Pokud budou \mathbf{r} a \mathbf{r}' v různých mozaických blocích, bude platit $\langle e^{-i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}'))} \rangle = \langle e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})} \rangle \langle e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}')} \rangle \cong 0$, protože jednotlivé odchylky $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ budou vzájemně nezávislé a díky výše uvedeným úvahám o statickém Debye-Wallerovu faktoru silných defektů bude tato střední hodnota rovna nule.

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle = |F|^2 \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{g}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} P(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \langle e^{-i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}'))} \rangle \quad (56)$$

Kde $P(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ je pravděpodobnost, že dva body vzdálené $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ budou ve stejném bloku. Výchylku od ideální polohy můžeme vyjádřit pomocí úhlu natočení vůči ideálnímu krystalu $\boldsymbol{\varphi}$.

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\varphi} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (57)$$

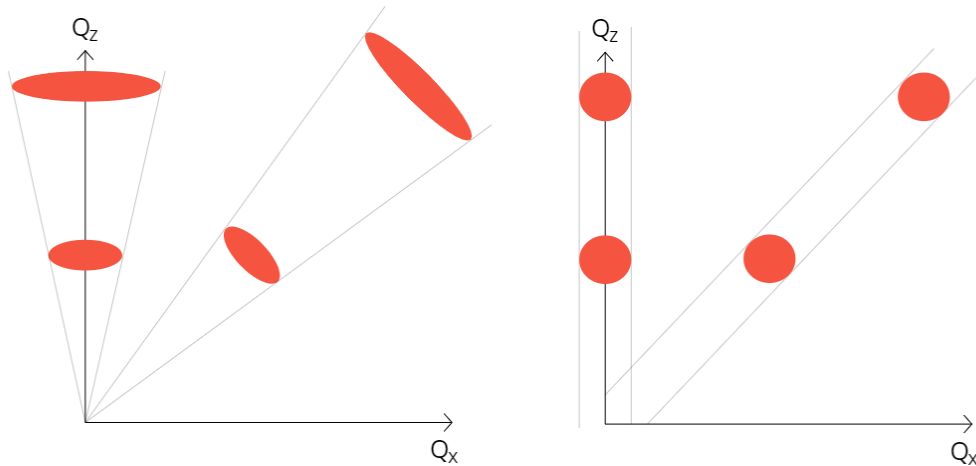
Budeme-li předpokládat normální rozdělení φ se střední kvadratickou odchylkou Δ , můžeme úpravou rovnice (56) získat výraz pro intenzitu rozptýleného záření okolo bodu reciproké mříže.

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle = |F|^2 \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{g})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} P(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) e^{-\frac{\Delta^2}{6}[(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\times\mathbf{g}]^2} \quad (58)$$

Spočítat pravděpodobnost $P(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ obecně je poměrně složité. Pro kulové bloky s poloměrem R bude tato pravděpodobnost:

$$P(\boldsymbol{\rho}) = \begin{cases} 1 - \frac{3|\boldsymbol{\rho}|}{4R} + \frac{1}{16}\left(\frac{|\boldsymbol{\rho}|}{R}\right)^3 & \text{pro } |\boldsymbol{\rho}| < 2R \\ 0 & \text{pro } |\boldsymbol{\rho}| > 2R \end{cases} \quad (59)$$

Podle tohoto modelu pro kulové bloky, jejichž poloměr je výrazně menší než tloušťka vrstvy, je tvar bodu reciproké mříže blízký elipse, jejíž jedna osa je kolmá na vektor reciproké mříže a druhá je s ním rovnoběžná (schematicky znázorněno na obrázku 9). Osa kolmá na vektor reciproké mříže je úměrná výrazu $\sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{(g\Delta)^2}{6}}$, kde g je velikost vektoru reciproké mříže, a osa rovnoběžná s vektorem reciproké mříže je úměrná $\frac{1}{R}$. V obecném případě je určení velikostí R , střední kvadratické misorientace Δ a dalších parametrů z naměřených intenzit komplikovanější a je podrobněji popsáno při vyhodnocování měření.



Obrázek 9: Schematicky znázorněná mapa reciprokého prostoru podle mozaikového modelu pro velké bloky a velkou misorientaci (vlevo). Na velikost osy elipsy kolmé ke \mathbf{Q} má dominantní vliv misorientace a velikost této osy je tedy přímo úměrná velikosti Q . A pro malé bloky a malou misorientaci (vpravo). Na velikost osy elipsy kolmé ke \mathbf{Q} má dominantní vliv velikost bloků a velikost této osy není závislá na velikosti Q .

Dále má vliv na tvar reflexe náhodná mikrodeformace ve vzorku. Náhodná deformace znamená, že složky tenzoru deformace mají náhodnou komponentu, jejíž střední hodnota je nula a její střední kvadratická odchylka je τ_{ij} . Uvažujme nyní pouze tlakové napětí a zanedbejme napětí smykové. To znamená, že tenzor mikrodeformace $\boldsymbol{\tau}$ obsahuje pouze diagonální prvky. Vzhledem ke geometrii problematiky epitaxních vrstev a rentgenových měření na nich prováděných můžeme navíc uvažovat jen prvek kolmý k povrchu τ_{zz} a prvek rovnoběžný s povrchem τ_{xx} [20].

Vrátíme-li se nyní k rovnici (54), můžeme odvodit rovnici (58) včetně vlivu náhodného napětí. Za $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ nyní dosazujeme:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\varphi} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + \boldsymbol{\tau} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (60)$$

A pomocí obdobných úvah jako dříve odvodíme rovnici (58) včetně náhodné napětí.

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{Q}) \rangle &= |F|^2 \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{g}) \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \dots \\ &\dots P(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{-\frac{1}{2}([\tau_{xx}(x-x')g_x]^2 + [\tau_{zz}(z-z')g_z]^2)} e^{-\frac{\Delta^2}{6}[(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \times \mathbf{g}]^2} \end{aligned} \quad (61)$$

Mikrodeformace způsobuje rozšíření profilů difrakčních maxim, které je závislé na velikosti příslušného vektoru reciproké mříže.

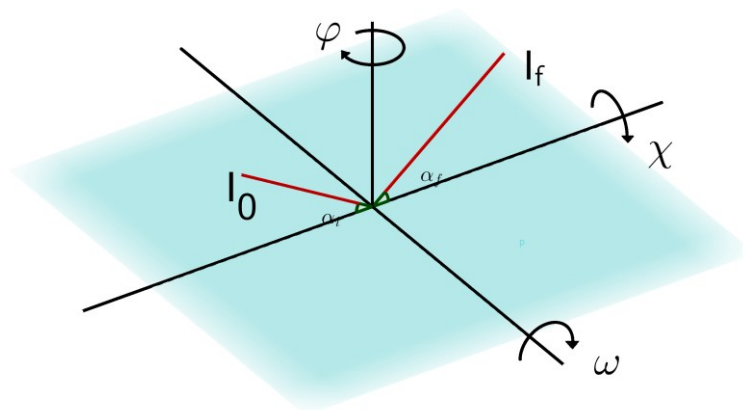
Mapy reciprokého prostoru

Naměřené distribuci intenzity rozptýleného záření v rovině v reciprokém prostoru říkáme mapa reciprokého prostoru [21] [22]. Obvykle se měří oblast v okolí některého bodu reciproké mříže, ve které jsou pak vidět efekty diskutované v předchozích kapitolách.

Mapování reciprokého prostoru

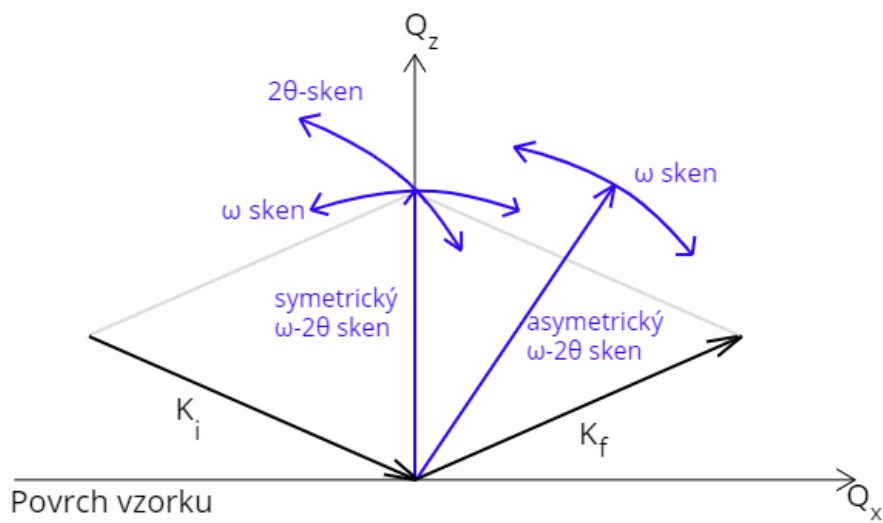
V měřicím přístroji (rentgenovém difraktometru) je vzorek umístěn na držáku, který se může pohybovat ve směrech x, y, z . Tyto pohyby slouží k najustování vzorku tak, aby primární paprsek ze zdroje dopadal na vzorek. Držák může navíc rotovat okolo několika os. Tyto rotace slouží k „pohybu“ v reciprokém prostoru. Úhel rotace okolo normály k povrchu vzorku se nazývá φ . Náklon vzorku okolo osy rovnoběžné s povrchem a kolmé na primární svazek se nazývá ω . Náklon vzorku okolo osy rovnoběžné s povrchem a ležící v rovině dopadu se nazývá χ . Detektor se navíc může

pohybovat po kružnici okolo vzorku. Úhel mezi směrem primárního svazku a směrem od vzorku k detektoru se nazývá 2θ (platí $|2\theta| = |\alpha_i| + |\alpha_f|$, kde α_i je úhel dopadu a α_f je úhel odchodu). Tyto úhly jsou znázorněny na obrázku [10](#).



Obrázek 10: Znáznornění úhlů rotací vzorku při měření mapy reciprokého prostoru. I_0 značí primární svazek, I_f značí difraktovaný svazek.

Měření nejčastěji probíhají jedním ze dvou způsobů. První způsob vyžaduje použití 2D detektoru. Výše popsaným způsobem se nastaví měřicí přístroj tak, aby byla měřena požadovaná část reciprokého prostoru a měří se celý záznam najednou. Druhou možností je provádět takzvané skeny reciprokého prostoru. To je nejčastěji prováděno bodovým nebo 1D detektorem. V tomto případě se mění jeden nebo více z úhlů a výsledkem je závislost intenzity na tomto úhlu. Směry v reciprokém prostoru odpovídající nejčastějším skenům, jsou znázorněny na obrázku [11](#).



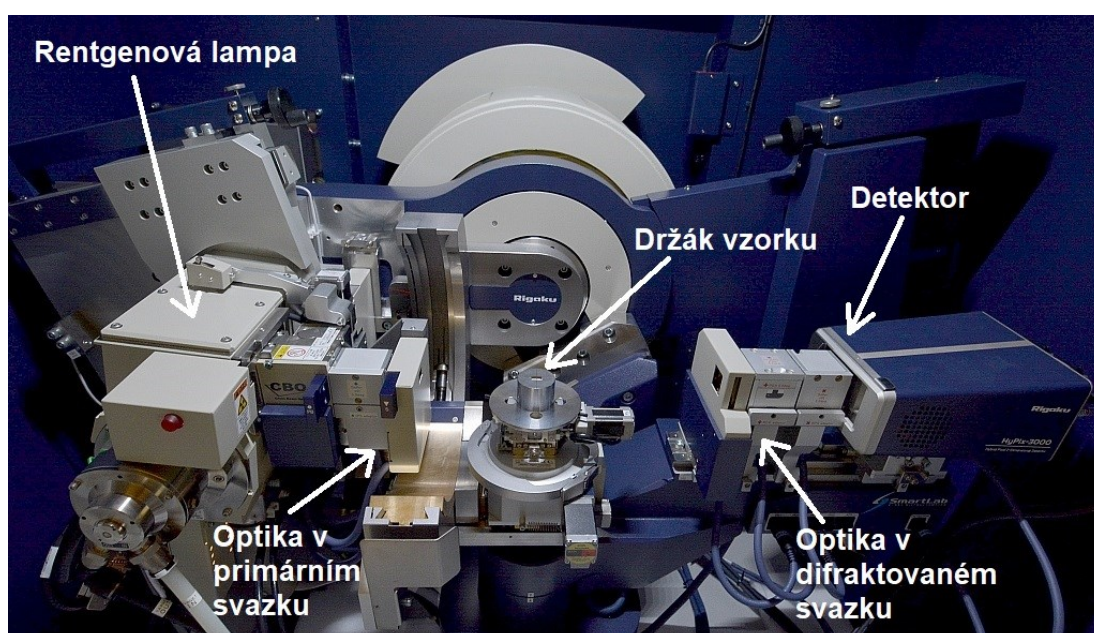
Obrázek 11: Znáornění směrů nejčastějších skenů v recipročním prostoru. K_i je vlnový vektor dopadajícího záření, K_f je vlnový vektor záření dopadajícího na detektor.

Experimentální část

Použité měřící přístroje

Rigaku Smartlab

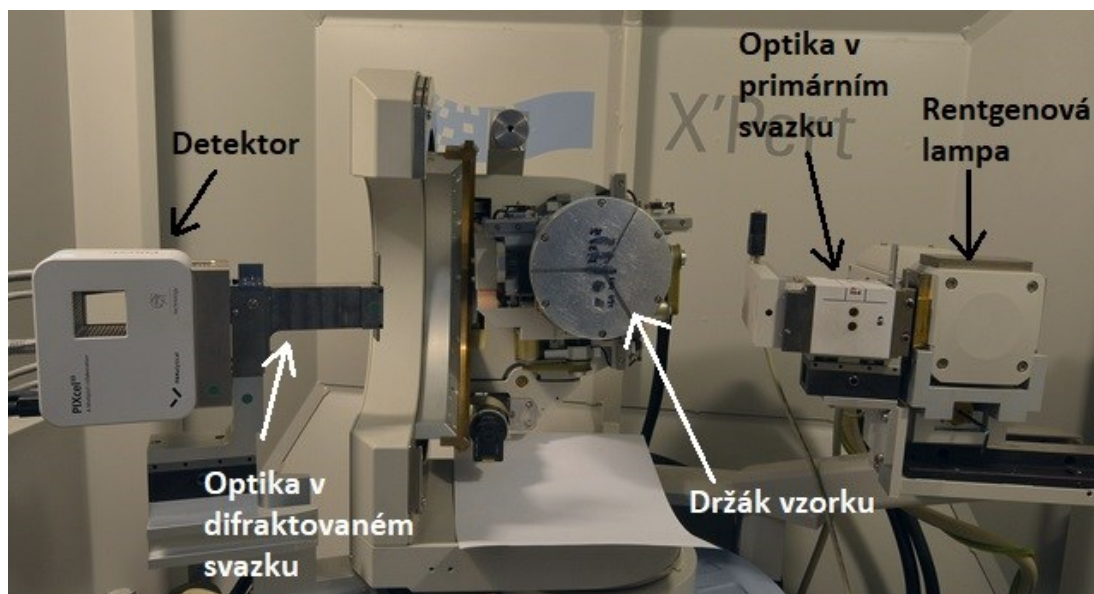
Jako zdroj rentgenového záření je v tomto difraktometru použita měděná rotační anoda o příkonu $9kW$. Přístroj umí měřit jak v konvenční Bragg-Brentanově geometrii, tak v geometrii paralelního svazku. Monochromatizace primárního svazku záření je prováděna pomocí Johanssonova monochromátoru, který zajišťuje, že ve svazku dopadajícím na vzorek je pouze záření o vlnové délce $CuK\alpha_1$. Difraktometr je vybaven detektory 1D detector D/TEX U250 a 2D detector Hypix 3000.



Obrázek 12: Difraktometr Rigaku Smartlab.

PHILIPS X'Pert PRO MRD Difraktometr

Tento difraktometr je vybaven horizontálním $\theta - 2\theta$ goniometrem. Zdrojem rentgenového záření je měděná rentgenová lampa s příkonem $1.8 kW$. K monochmatizaci záření se používá hybridní monochromátor $Ge(220)$. Do difraktovaného svazku byly vloženy Sollerovy štěrby. Přístroj je opatřen detektorem Pixel 3D detector.



Obrázek 13: Difraktometr PHILIPS X'Pert PRO MRD.

Volba substrátu

Volba substrátu má zásadní vliv na konečné vlastnosti epitaxní vrstvy. Nejprve je potřeba se rozhodnout, jaké magnetické, elektrické a mechanické vlastnosti by měl substrát mít. Tyto vlastnosti se určí podle toho, k čemu má finální vzorek sloužit a jakými experimentálními metodami ho budeme zkoumat. V této práci se zaměříme především na studium reálné struktury, mikrostruktury a kinematiky růstu vrstvy pomocí rentgenové difrakce a rentgenové reflektivity. Tyto metody nekladou žádné požadavky na magnetické a elektrické vlastnosti substrátu (ani vrstvy).

Jak už bylo zmíněno výše, dalším požadavkem je shodná nebo podobná symetrie na rozhraní substrát vrstva. Námi zkoumaný materiál LuFeO_3 krystalizuje v hexagonální krystalografické soustavě (prostorová grupa $P6_3cm$, číslo 185). Za předpokladu, že chceme, aby orientace vrstvy vůči substrátu byla (001), potřebujeme, aby substrát byl hexagonální s orientací (001) nebo kubický s orientací (111).

Dalším kritériem pro výběr substrátu je rozdíl mřížových parametrů rovnoběžných s rozhráním. Tento rozdíl charakterizujeme parametrem mismatch definovaným rovnicí (1). Čím menší mismatch bude, tím méně misfit dislokací a menší napětí ve vrstvě se dá očekávat. Relaxované mřížové parametry LuFeO_3 získané pomocí výpočtu provedeného pomocí funkcionálu hustoty jsou podle [23] $a = 6.0057\text{\AA}$, $c = 11.6767\text{\AA}$.

Dále vzhledem ke zvolené metodě růstu epitaxních vrstev hraje roli teplotní roztažnost substrátu. Protože růst vrstvy je prováděn při teplotě substrátu 900°C, je vhodné, aby substrát měl podobnou teplotní roztažnost jako vrstva. Díky tomu při chladnutí vzorku nedojde ke vzniku dalšího napětí a nových dislokací ve vrstvě. Koeficient teplotní roztažnosti LuFeO_3 v okolí pokojové teploty je $\alpha = (8.0 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [24].

Po uvážení všech těchto faktorů byly zvoleny tři různé substráty pro depozici epitaxní vrstvy [25] [1]. První substrát je Al_2O_3 (safír), jedná se o trigonální materiál (prostorová grupa $R\bar{3}c$, číslo 167) s mřížovými parametry $a = 4.756 \text{ \AA}$, $c = 12.992 \text{ \AA}$ a koeficientem teplotní roztažnosti $\alpha = 7.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Tomu odpovídá mismatch $f = 26.2 \%$ při pokojové teplotě a $f_{900} = 25.9 \%$ při depoziční teplotě 900°C.

Druhý vzorek byl deponován opět na substrát z Al_2O_3 , ale tentokrát byla na substrát ještě deponována mezivrstva platiny. Platina je kubický materiál (prostorová grupa $Fm\bar{3}m$, číslo 225) a očekávalo se tedy, že vrstva poroste v orientaci 111 (což se později také potvrdilo). Mřížový parametr platiny je $a = 3.944 \text{ \AA}$, což odpovídá projekci mřížového parametru do roviny rozhraní $a_{v,projekce} = 3.2202 \text{ \AA}$ spočítanému podle rovnice (4). Tato projekce je skoro poloviční vůči mřížovému parametru LuFeO_3 , budeme tedy počítat mismatch vůči jeho dvojnásobku, protože lze očekávat tomu odpovídající uspořádání krystalových mříží. Koeficient teplotní roztažnosti platiny je $\alpha = 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Tomu odpovídá mismatch vůči LuFeO_3 $f = 7.2 \%$ při pokojové teplotě a $f_{900} = 7.3 \%$ při depoziční teplotě 900°C a mismatch vůči Al_2O_3 $f = 35.4 \%$ při pokojové teplotě a $f_{900} = 35.6 \%$ při depoziční teplotě 900°C. Vzhledem k tomu, že v tomto případě vzájemné natočení substrátu a vrstvy není dopředu zřejmé, může i s takto velkým mismatchem docházet k epitaxnímu růstu. Tato možnost je diskutována v kapitole mapy reciprokého prostoru.

Třetí vzorek byl deponován na yttriem stabilizovaný zirkon oxid (dále YSZ), jedná se o oxid zirkoničitý, který je při pokojové teplotě stabilizovaný přidáním oxidu yttritího. Jedná se o kubický materiál (prostorová grupa $Fm\bar{3}m$, číslo 225), jehož mřížový parametr závisí na množství přidaného oxidu yttritího, náš substrát má mřížový parametr $a = 5.151 \text{ \AA}$, což odpovídá projekci mřížového parametru do roviny rozhraní spočítané podle rovnice (4) $a_{v,projekce} = 4.206 \text{ \AA}$. Koeficient teplotní

roztlačnosti YSZ je $\alpha = 1.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Mismatch vůči LuFeO_3 je tedy $f = 42.8 \%$ při pokojové teplotě a $f_{900} = 41.5 \%$ při depoziční teplotě 900°C .

Parametry pulsní laserové depozice pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce [1](#).

Tabulka 1: Charakteristické parametry použité při depozici jednotlivých vzorků.

	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
Substrát	Al_2O_3	Al_2O_3	YSZ
Mezivrstva / tloušťka	Ne	Pt (200 nm)	Ne
Depoziční teplota ($^\circ\text{C}$)	900	900	850
Parciální tlak O_2 (mTorr)	200	200	200
Frekvence laserových pulsů (Hz)	2	2	1
Energie laserových pulsů (mJ)	100	100	25

Rentgenová reflektivita

Ve všech naměřených křivkách reflektivit vidíme v oblasti malých úhlů nejdříve nárůst intenzity, který je důsledkem geometrie měření rentgenové reflektivity. Pro malé úhly je totiž stopa primárního svazku rentgenového záření větší než plocha měřeného vzorku a část intenzity primárního svazku tedy nedopadá na vzorek a není zachycena na detektoru. S rostoucím úhlem se tento efekt ztrácí. Následně pozorujeme prudký pokles intenzity, ten se objevuje za kritickým úhlem, kdy přestává docházet k totálnímu odrazu a záření začíná pronikat do vzorku. Kritický úhel je dán hustotou materiálu. Rychlost poklesu intenzity je dána hrubostí povrchu a komplexním indexem lomu.

Zaměříme-li se nyní na vzorky 1 a 3, vidíme dále v křivce reflektivity tloušťkové oscilace. Ty vznikají díky interferenci záření několikanásobně odraženého od rozhraní vrstvy. Jejich šířka (vzdálenost minim/maxim) je nepřímo úměrná tloušťce vrstvy a jejich velikost je dána hrubostí rozhraní vrstvy a substrátu a poměrem hustot vrstvy a substrátu.

V křivce reflektivity vzorku 2 vidíme dva kritické úhly, první příslušející vrstvě LuFeO_3 a druhý příslušející platinové vrstvě. V oblasti za kritickým úhlem

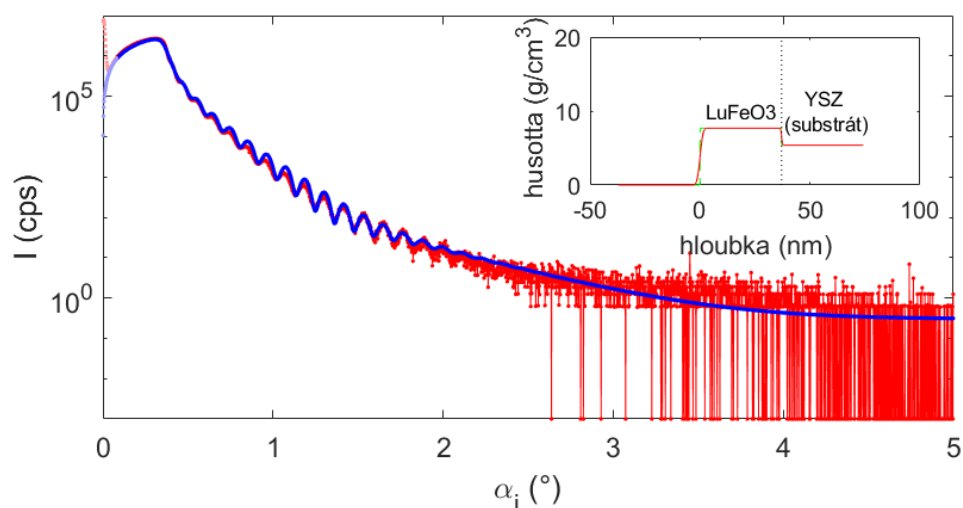
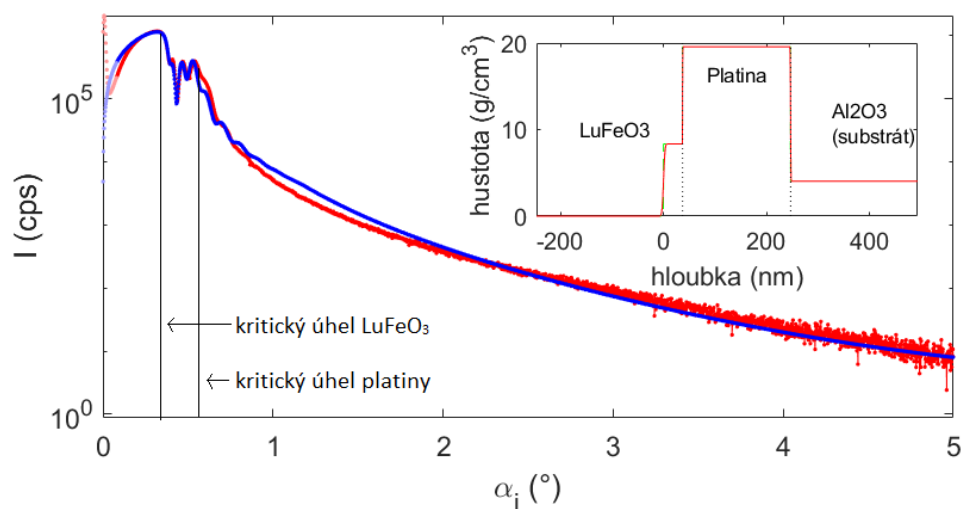
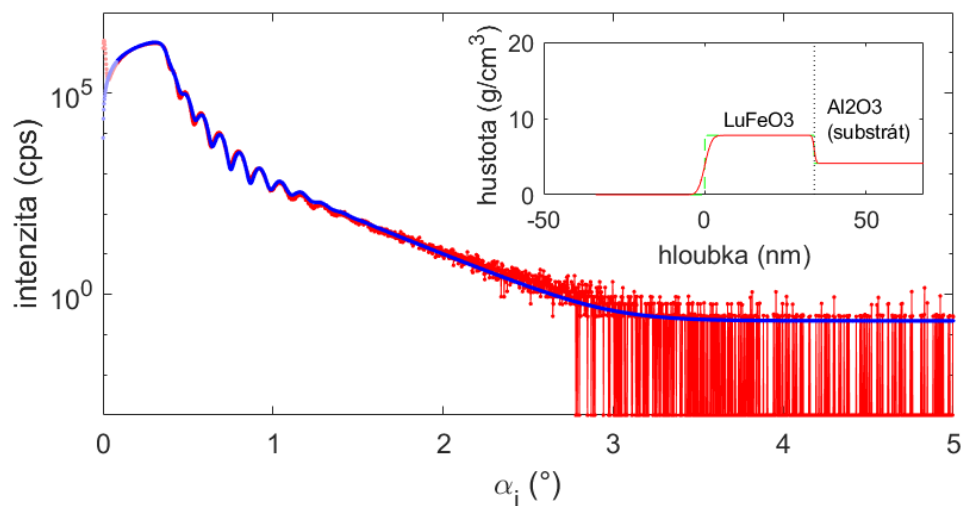
$LuFeO_3$ vidíme tloušťkové oscilace vrstvy $LuFeO_3$. Tloušťkové oscilace platiny v této křivce vidět nejsou, protože tyto oscilace jsou příliš úzké v porovnání s rozlišením použitého difraktometru.

Naměřená reflektivita byla nafitována podle teorie popsané výše. Pro fitování byl použit skript napsaný v programovacím jazyku Matlab. Na obrázcích [14](#) jsou červeně vykresleny naměřené křivky reflektivity a modře křivky nasimulované z nafitovaných hodnot. Nafitované hodnoty jsou uvedeny v tabulce [2](#).

Tabulka 2: Parametry vzorků získané z fitů rtg. reflektivity.

	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
Tloušťka $LuFeO_3$ (Å)	339 ± 1	370 ± 3	370 ± 1
Tloušťka Pt (Å)	–	2000	–
$\rho_{substrát}$ (g/cm^3)	4.12 ± 0.08	4.03 ± 0.2	5.39 ± 0.18
ρ_{LuFeO_3} (g/cm^3)	7.79 ± 0.09	8.35 ± 0.10	7.68 ± 0.17
ρ_{Pt} (g/cm^3)	–	20.43 ± 0.8	–
$Rq_{substrát}$ (Å)	4.9 ± 0.2	4.8 ± 0.6	3.0 ± 0.2
Rq_{Pt} (Å)	–	1.5 ± 0.3	–
Rq_{LuFeO_3} (Å)	16.8 ± 0.3	23 ± 3	10.6 ± 0.1

Porovnáme-li hustoty vrstev $LuFeO_3$ jednotlivých vzorků, vidíme, že u vzorků bez platinové mezivrstvy je hustota menší než hustota ve vzorku s platinovou mezivrstvou, to indikuje, že v těchto vzorcích může být větší množství mřížových defektů (případně „děr“) než u vzorku 2, který obsahuje platinovou mezivrstvu. Vrstva platiny má menší hrubost povrchu než samotný substrát a umožňuje tak lepší epitaxní růst následné vrstvy $LuFeO_3$. Navíc, jak už bylo zmíněno výše, mismatch mezi $LuFeO_3$ a platinou je menší než mezi $LuFeO_3$ a oběma substráty. Vzorek 3, který byl deponován pomaleji (s menší frekvencí pulsů o menší energii) než zbylé dva vzorky, má nejmenší hrubost povrchu.



Obrázek 14: Naměřené (červeně) a nafitované (modře) křivky reflektivit vzorku 1 (nahore), vzorku 2 (uprostřed) a vzorku 3 (dole). α_i je úhel dopadu, intenzita je vynášena v jednotkách signálu za vteřinu. V pravém horním rohu každého grafu je znázorněn vývoj hustoty vzorku v závislosti na hloubce (0 znamená povrch vzorku).

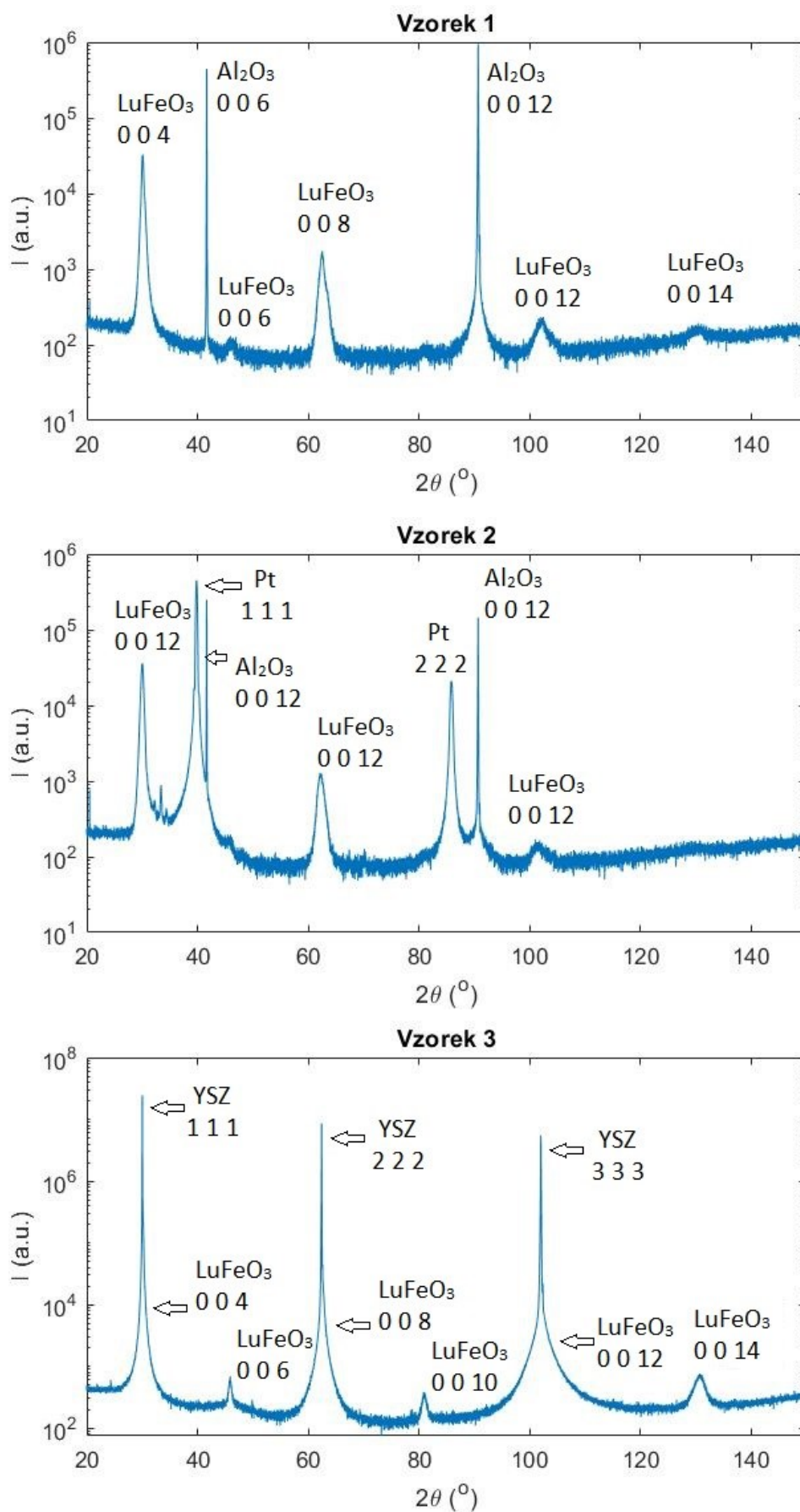
Symetrické $\theta/2\theta$ skeny

Na obrázku [15](#) jsou vykresleny symetrické $\theta - 2\theta$ skeny všech vzorků. Měření bylo provedeno pomocí difraktometru Rigaku SmartLab.

V difraktogramu vzorku 1 vidíme dvě úzká intenzivní maxima od substrátu Al_2O_3 . Jedná se o reflexe 0 0 6 a 0 0 12. Širší méně intenzivní maxima jsou od vrstvy $LuFeO_3$. Z těchto maxim jsou nejintenzivnější reflexe 0 0 4 a 0 0 8, která byla v další kapitole zvolena k bližšímu studiu.

U vzorku 2 vidíme kromě maxim, která jsou přítomná i u vzorku 1, navíc ještě maxima od platiny, konkrétně reflexe 1 1 1 a 2 2 2.

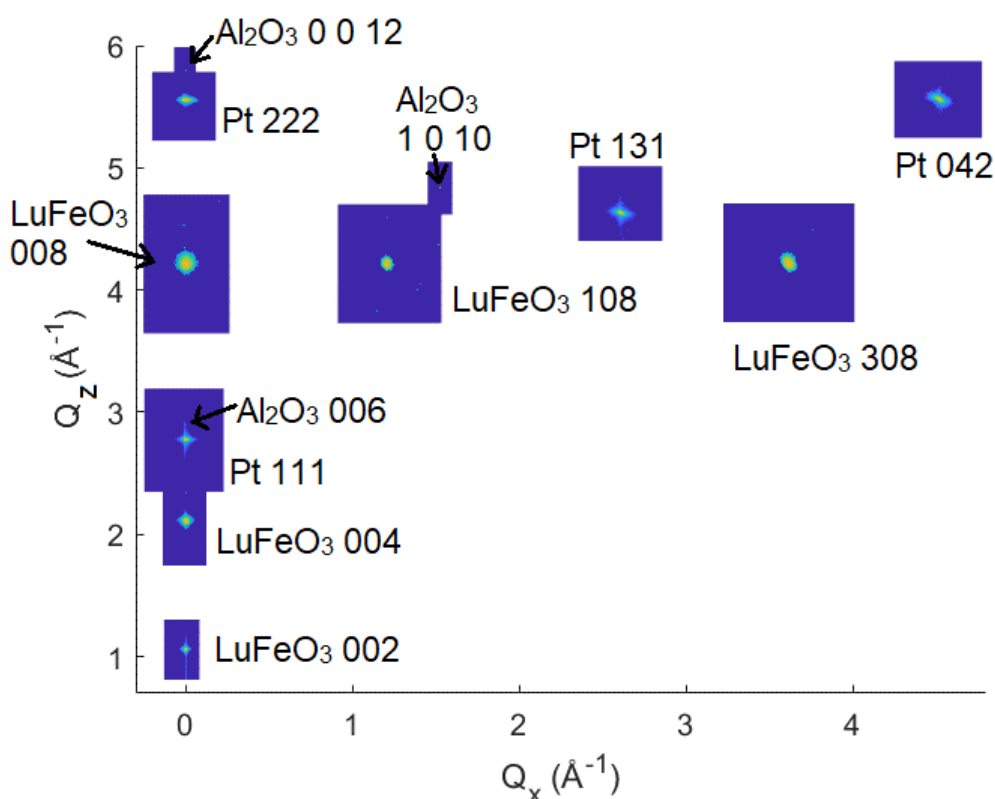
V difraktogramu vzorku 3 vidíme opět úzké intenzivní píky od substrátu, kterým je tentokrát YSZ. Jedná se o maxima 1 1 1, 2 2 2 a 3 3 3. Tato maxima se překrývají s reflexemi vrstvy $LuFeO_3$ 0 0 4, 0 0 8 a 0 0 12. To značí dobrou shodu mezirovinné vzdálenosti rovin rovnoběžných s rozhraním mezi YSZ a $LuFeO_3$. V tomto difraktogramu jsou navíc lépe patrná maxima $LuFeO_3$ 0 0 6 a 0 0 10.



Obrázek 15: Symetrické $\theta/2\theta$ skeny. Jednotlivá maxima jsou označena v obrázcích.

Mapy reciprokého prostoru

Dále byly změřeny mapy reciprokého prostoru některých reflexí. U všech vzorků byly zvoleny reflexe 0 0 4, 0 0 8, 1 0 8 a 3 0 8 pro LuFeO_3 , u substrátu Al_2O_3 byly zvoleny reflexe 0 0 6, 0 0 12 a 1 0 10 a substrátu YSZ 1 1 1, 2 2 2 a 3 1 3. Pro platinovou mezivrstvou byly vybrány reflexe 1 1 1, 2 2 2, 1 3 1 a 0 4 2. V obrázku 16 jsou všechny změřené mapy vzorku 2 vykresleny v jenom obrázku, vidíme tak jejich vzájemnou polohu v recipročném prostoru. Reflexe 131 platiny je ovšem měřena v o 30° jiném azimutu φ než všechny ostatní reflexe, což není na obrázku nijak znázorněno.



Obrázek 16: Mapy reciprokého prostoru vzorku 2 a jejich vzájemná poloha v recipročném prostoru. Intenzita jednotlivých map je normována.

Na obrázku 17 je srovnání maxima 0 0 6 od substrátu a maxima 0 0 4 od LuFeO_3 vzorku 1. Naměřený tvar maxima je dán konvolucí fyzikální tvarové funkce a instrumentální funkce. Fyzikální tvarovou funkci maxima substrátu lze považovat za bodovou. To znamená, že pozorovaný tvar tohoto maxima je dán pouze instrumentální funkcí. Je tedy zřejmé, že instrumentální funkce je mnohonásobně užší než fyzikální

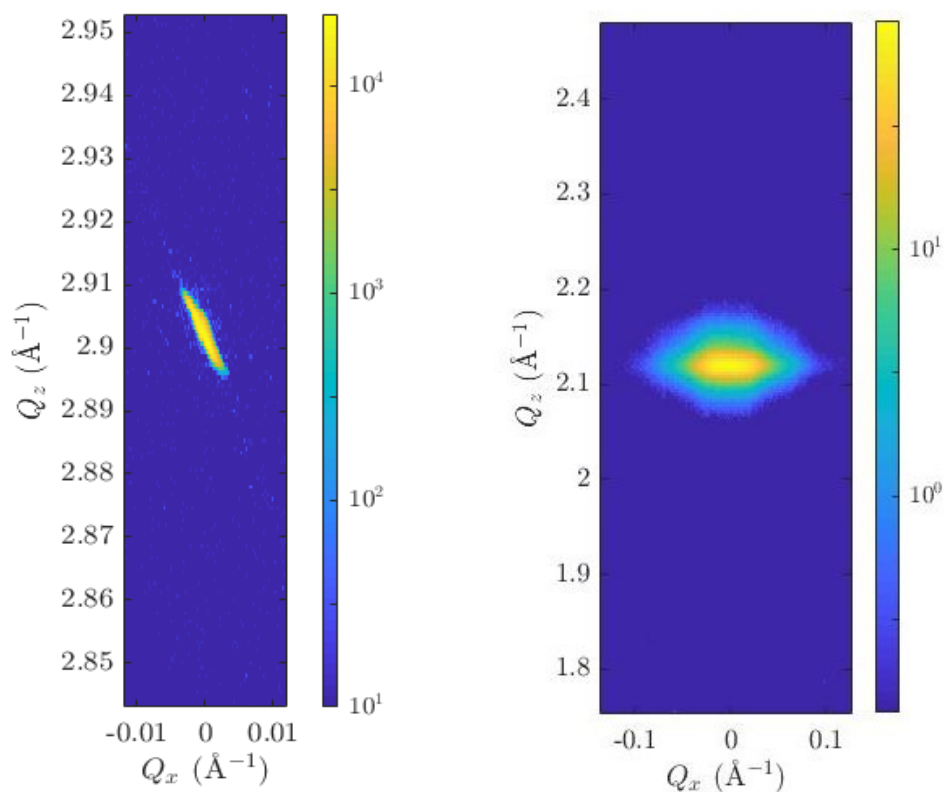
tvárová funkce maxim $LuFeO_3$ a nemusíme tedy při vyhodnocování instrumentální funkci uvažovat.

Z poloh maxim v recipročném prostoru lze Cohen-Wagnerovou metodou pomocí vztahu $d_{hkl} = \frac{2\pi}{Q_{hkl}}$, kde d_{hkl} je mezivířinná vzdálenost rovin hkl , určit mřížové parametry. Pro hexagonální struktury postupujeme tak, že z poloh Q_z určíme mřížový parametr c a z poloh Q_x určíme mřížové parametry rovnoběžné s rozhraním (v případě hexagonální struktury $a = b$). Pro kubické materiály s rozhraním ve směru $[1\ 1\ 1]$ platí $d_{111} = \frac{2\pi}{Q_z} = a\sqrt{3}$ a obdobné vztahy lze odvodit i pro ostatní hkl .

Cohen-Wagnerova metoda spočívá ve vykreslení mřížových parametrů získaných z jednotlivých maxim v závislosti na $\cos(\theta)\cot(\theta)$ (kde θ je polovina difrakčního úhlu) a extrapolování získané lineární závislosti k nule. Polohy reflexí byly fitovány pomocí skriptu napsaném v programu Matlab. Výsledné mřížové parametry jsou uvedeny v tabulce 3. Stupeň plastické relaxace je počítán z mřížových parametrů a , přičemž uvažujeme $a_{v\infty} = 6.0057\text{Å}$ pro $LuFeO_3$ [23] a $a_{v\infty} = 3.944\text{Å} \Rightarrow 2 \cdot a_{v,projekce} = 6.4404\text{Å}$ pro platinu [26].

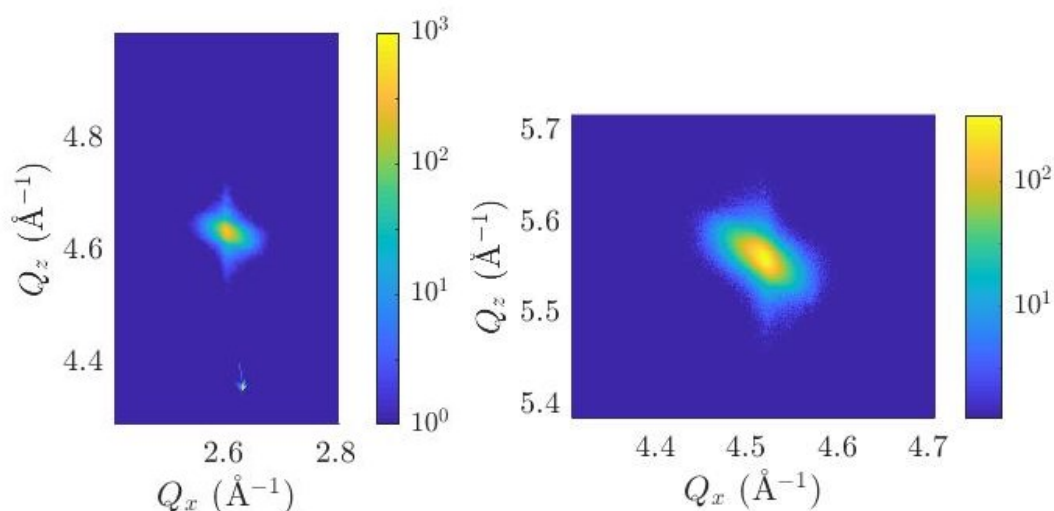
Tabulka 3: Naměřené mřížové parametry vrstev a substrátu a , c a nejistoty jejich určení. Stupeň plastické relaxace R .

	c (Å)	σ_c (Å)	a (Å)	σ_a (Å)	R
Vzorek 1 LuFeO3	11.891	0.002	6.025	0.002	1
Vzorek 2 LuFeO3	11.945	0.002	6.078	0.001	1
Vzorek 3 LuFeO3	11.885	0.001	5.998	0.006	0.99
Vzorek 2 Pt 1	3.923	0.006	3.923	0.006	0.97
Vzorek 2 Pt 2	3.920	0.009	3.920	0.009	0.98
Al2O3	12.993	0.004	4.7575	0.0002	
YSZ	5.152	0.001	5.152	0.001	



Obrázek 17: Srovnání maxima substrátu (safíru) 006 (vlevo) a maxima LuFeO_3 004 (vpravo) (na osách na obrázku vlevo je jiná škála než na obrázku vpravo). Obě maxima jsou od vzorku 1.

V mapách platiny vzorku 2 (obrázek 18) vidíme dvě maxima, která se částečně překrývají. Jedno maximum je protáhlé ve směru Q_z a úzké ve směru Q_x . Toto maximum odpovídá tenké vrstvě (v porovnání s tloušťkou určenou z reflektivity), která obsahuje málo defektů. Tuto vrstvu označíme platina 1. Druhé maximum odpovídá kopcům platiny rostoucím ze zmíněné tenké vrstvy. Tyto kopce označíme platina 2. Určili jsme mřížové parametry obou forem platiny ve vzorku. Struktura platiny ve vzorku 2 je blíže diskutována v kapitole „Mozaicita“.



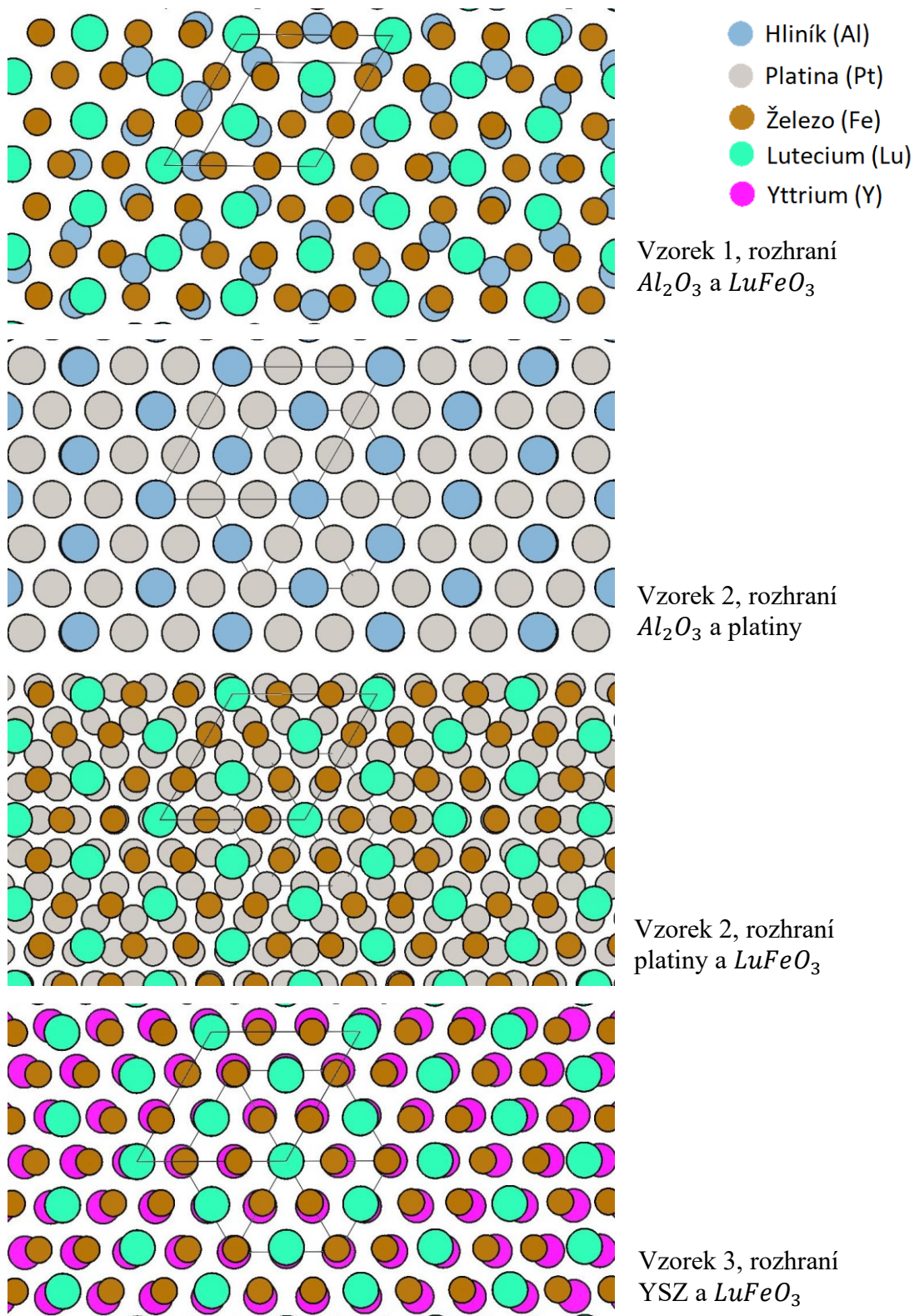
Obrázek 18: Mapy reflexí 131 a 042 od platiny. V mapách od platiny jsou patrné dva překrývající se píky, jeden protáhlá ve směru Q_z a úzký ve směru Q_x a druhý užší ve směru Q_z a širší ve směru Q_x .

Ze znalosti azimutu (úhlu φ), ve kterém byly jednotlivé mapy měřeny, můžeme určit vzájemné natočení krystalových mříží vrstev a substrátu. V obrázku [19](#) vidíme vzájemnou polohu jednotlivých krystalových mříží při pohledu podél normály k povrchu. Polohy atomů v obrázku [19](#) neodpovídají reálné struktuře na rozhraní. Slouží pouze k schématickému znázornění vzájemného natočení vrstev a substrátu a ke znázornění parametru misfit.

U vzorku 1 vidíme poměrně velký misfit ($\delta_{\parallel} = 26\%$) mezi substrátem Al_2O_3 a vrstvou $LuFeO_3$. Zároveň vidíme, že krystalové mříže na sebe navazují bez jakéhokoliv vzájemného natočení.

U vzorku 2 vidíme, že platinová mezivrstva je, jak už bylo zmíněno výše, orientována tak, že směr $[111]$ je rovnoběžný s normálou k povrchu. Navíc vůči oběma hexagonálním materiálům je natočena tak, že průmět normály k rovině (042) v platině do roviny rozhraní je rovnoběžný s průmětem normály k rovině (100) v ostatních materiálech.

Ve vzorku 3 byla reflexe 108 od $LuFeO_3$ naměřena v o 30° jiném azimutu φ než reflexe 313 od YSZ. To znamená, že normála k rovině (100) vrstvy je o 30° otočena vůči průmětu normály roviny (313) substrátu do roviny rozhraní. V obrázku [19](#) vidíme, že ve vzorku 3 si díky tomuto natočení substrátu a vrstvy polohy atomů odpovídají velmi dobře a výše spočítaný velký mismatch není v této orientaci problém.



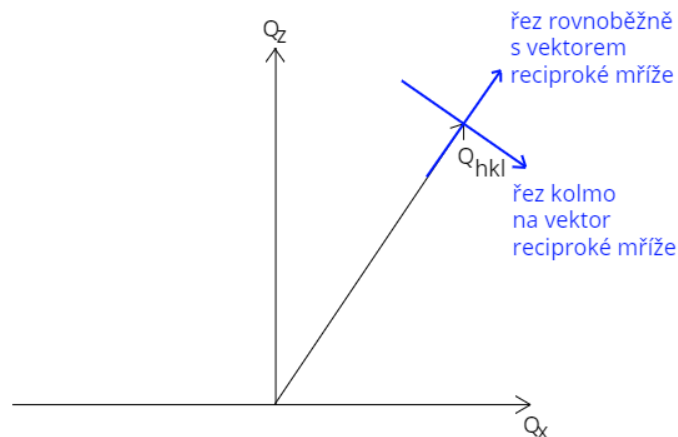
Obrázek 19: Schématické znázornění vzájemného natočení vrstev a substrátu a znázornění parametru misfit. Modře atomy hliníku, zeleně atomy lutecia, hnědě atomy železa, šedě atomy platiny a fialově atomy yttria. Atomy kyslíku nejsou v obrázcích zaneseny. V obrázcích jsou navíc vyznačeny základní buňky materiálů.

Mozaicita

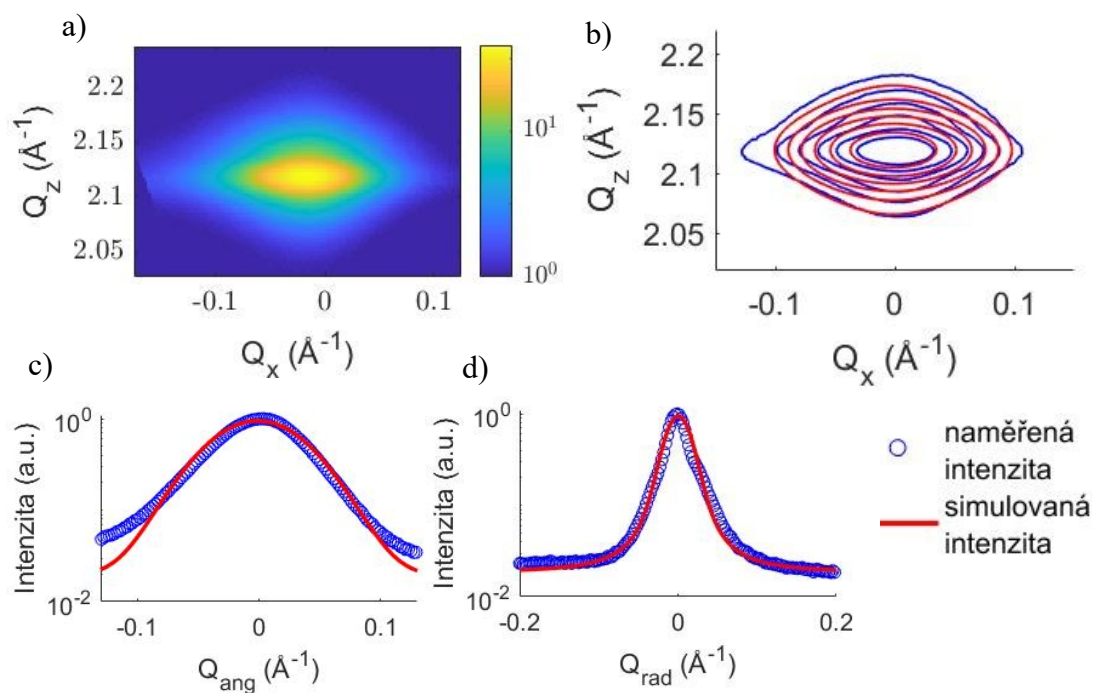
Naměřené mapy reciprokého prostoru jsme nafitovali pomocí mozaického modelu popsaného v teoretické části. Tloušťka vrstvy byla při výpočtech uvažována taková, jaká byla získána z reflektivity.

Při fitování byly uvažovány mozaické bloky tvaru dvouosého elipsoidu s gama rozdělením velikostí. Hlavní osa elipsoidu je kolmá na povrch vrstvy. Při fitu hledáme tedy velikost osy elipsoidu rovnoběžnou s povrchem R_L , velikost osy elipsoidu kolmé na povrch R_v a řád gama distribuce. Úhly misorientace jsou uvažovány tak, jak jsou popsány v teorii, tedy s normálním rozdělením. Při fitu hledáme pouze hodnotu střední kvadratické misorientace Δ . Před fitováním byly intenzity všech maxim normovány.

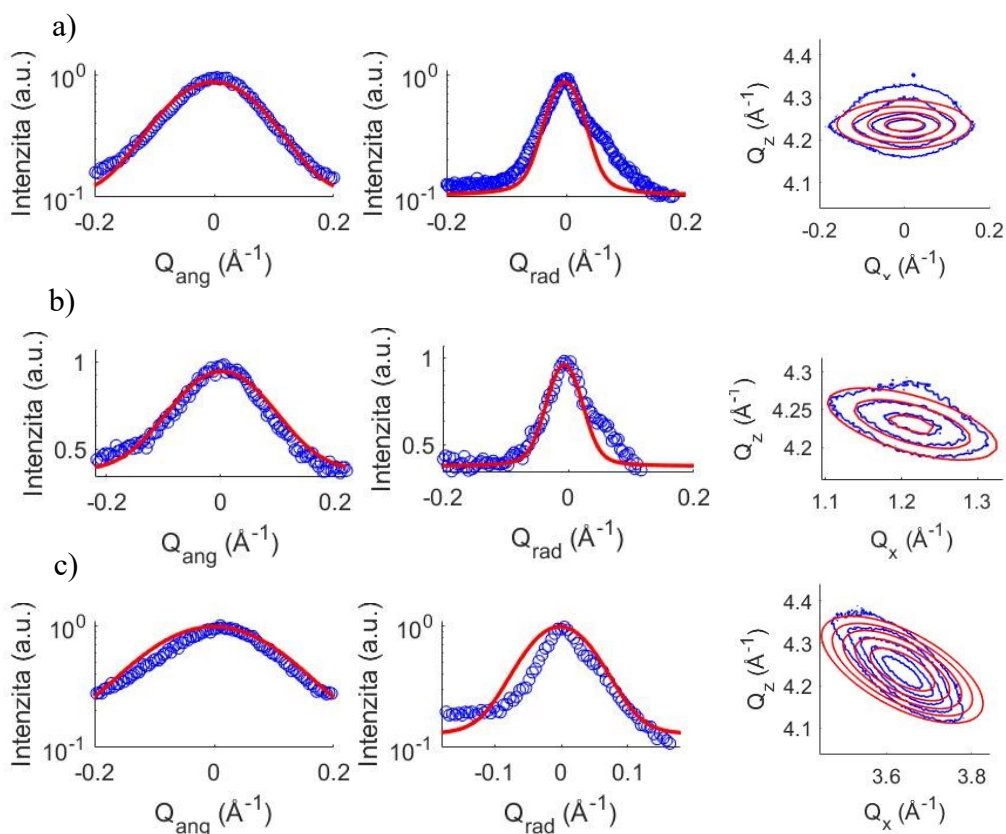
Všechny mapy jednoho vzorku byly fitovány najednou. Výsledné parametry jsou uvedeny v tabulce [4](#). V obrázcích [21](#) a [22](#) je vykresleno srovnání naměřené intenzity maxima s intenzitou nasimulovanou pomocí nafitovaných hodnot pro vzorek 1, v obrázcích [24](#) a [25](#) pro vzorek 2, v obrázcích [26](#) a [27](#) pro platinu ve vzorku 2 a v obrázcích [29](#) a [30](#) pro vzorek 3. Pro lepší názornost je pro každé maximum uvedena jak konturová mapa reciprokého prostoru, tak dva řezy intenzity vedené středem maxima. První řez je veden rovnoběžně s vektorem reciproké mříže a budeme ho nazývat radiální řez. Zároveň zavedeme Q_{rad} jako vektor v reciprokém prostoru podél tohoto řezu tak, že $Q_{rad} = 0$ odpovídá středu maxima. Druhý řez je veden kolmo k vektoru reciproké mříže a budeme ho nazývat angulární řez. A zavedeme Q_{ang} jako vektor v reciprokém prostoru podél tohoto řezu tak, že $Q_{ang} = 0$ odpovídá středu maxima. Tyto řezy jsou znázorněny v obrázku [20](#). Vzhledem k různé intenzitě maxim před normováním se kvalita jednotlivých naměřených intenzit výrazně liší, což je mimo jiné vidět i na poměrech intenzita/šum a intenzita/pozadí.



Obrázek 20: Schematické znázornění definice řezů intenzit v mapě reciprokého prostoru.



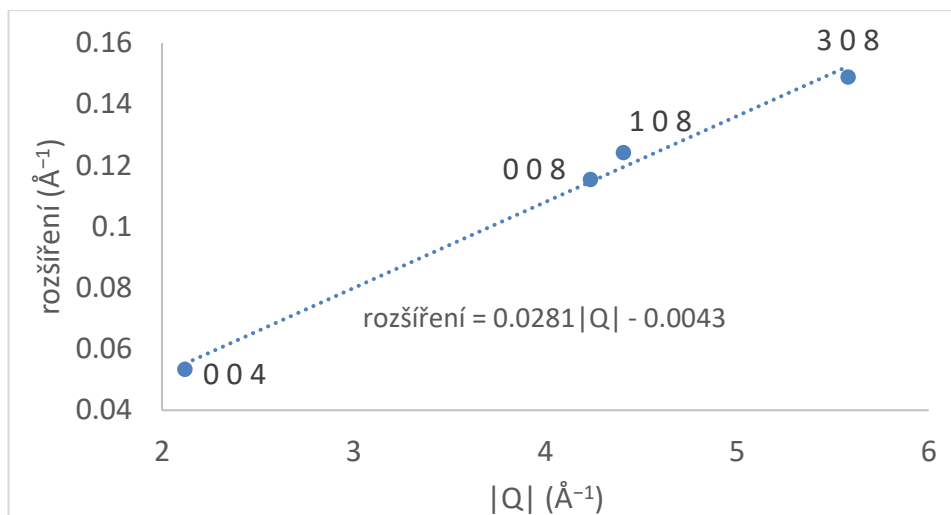
Obrázek 21: Vzorek 1, LuFeO_3 , reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované (červeně) a naměřené (modře) intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou.



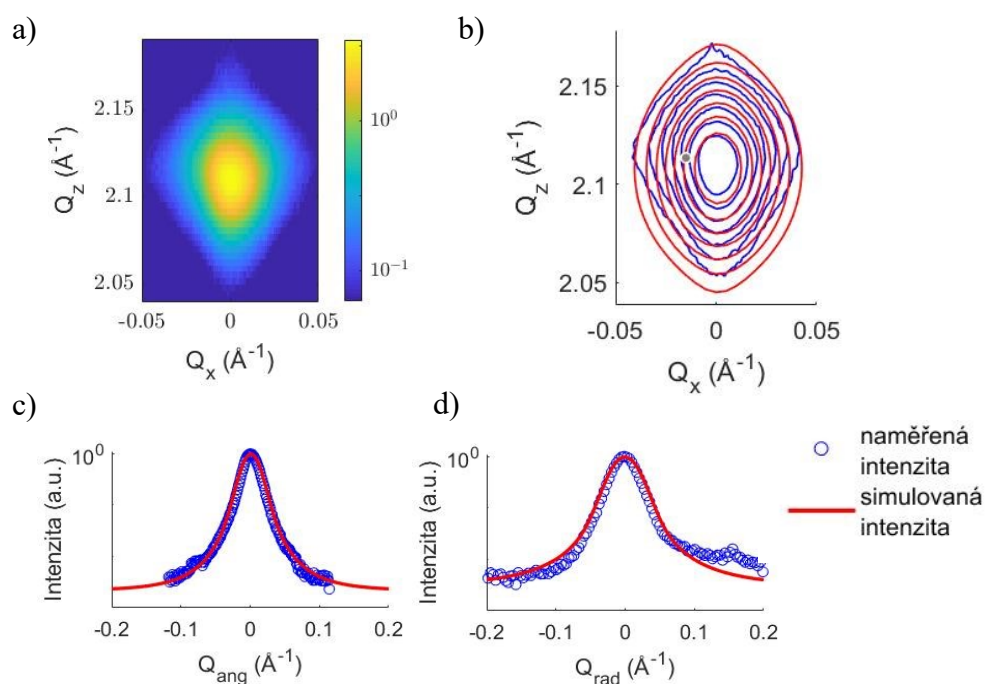
Obrázek 22: Vzorek 1, LuFeO_3 , a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Vlevo angulární řez intenzitou, uprostřed radiální řez intenzitou a vpravo mapa reciprokého prostoru.

V naměřených mapách vzorku 1 vidíme rozšíření maxim ve směru Q_z , které nelze popsat pomocí použitého mozaikového modelu. Domníváme se, že tento efekt je způsoben přítomností většího množství krystalických částic na povrchu vzorku, které mají jiný mřížový parametr c . Přítomnost těchto částic potvrzují i snímky pořízené pomocí skenovací elektronové mikroskopie (obrázek 34).

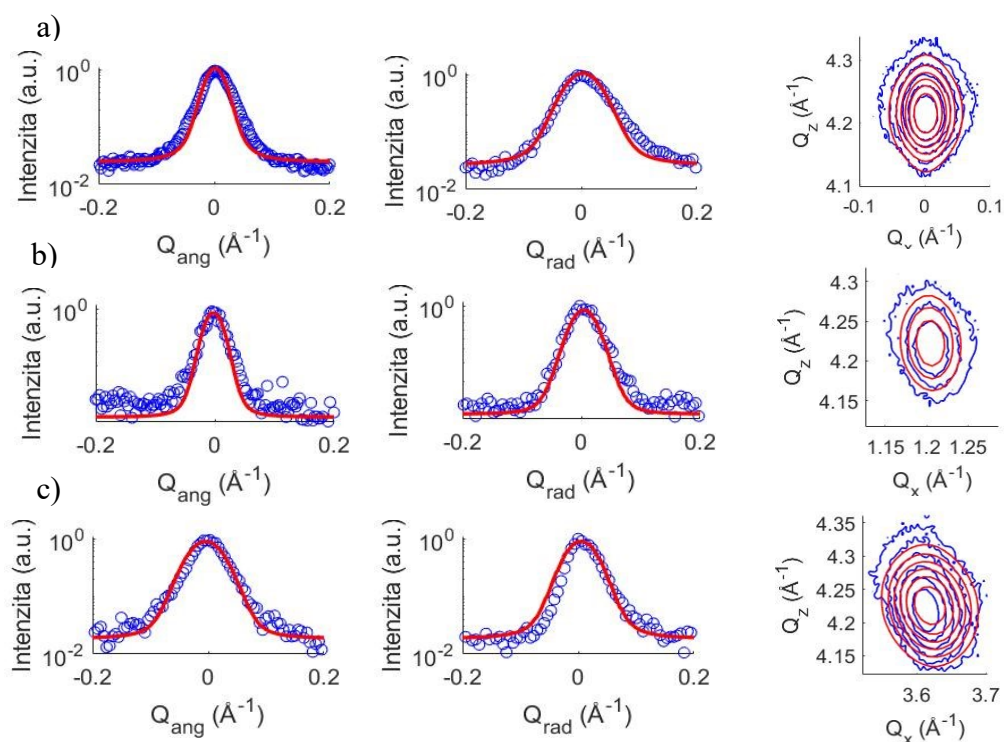
Závislost celkové šířky píku v oblasti tohoto rozšíření (FWHM široké komponenty maxima) na velikosti vektoru reciproké mříže odpovídající reflexe je lineární (obrázek 23), což je v dobré shodě s prezentovanou hypotézou. Tato šířka byla určena z řezů intenzitou rovnoběžných s vektorem Q_z .



Obrázek 23: Rozšíření maxim vzorku 1 ve směru Q_z .



Obrázek 24: Vzorek 2, LuFeO_3 , reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované (červeně) a naměřené (modře) intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou

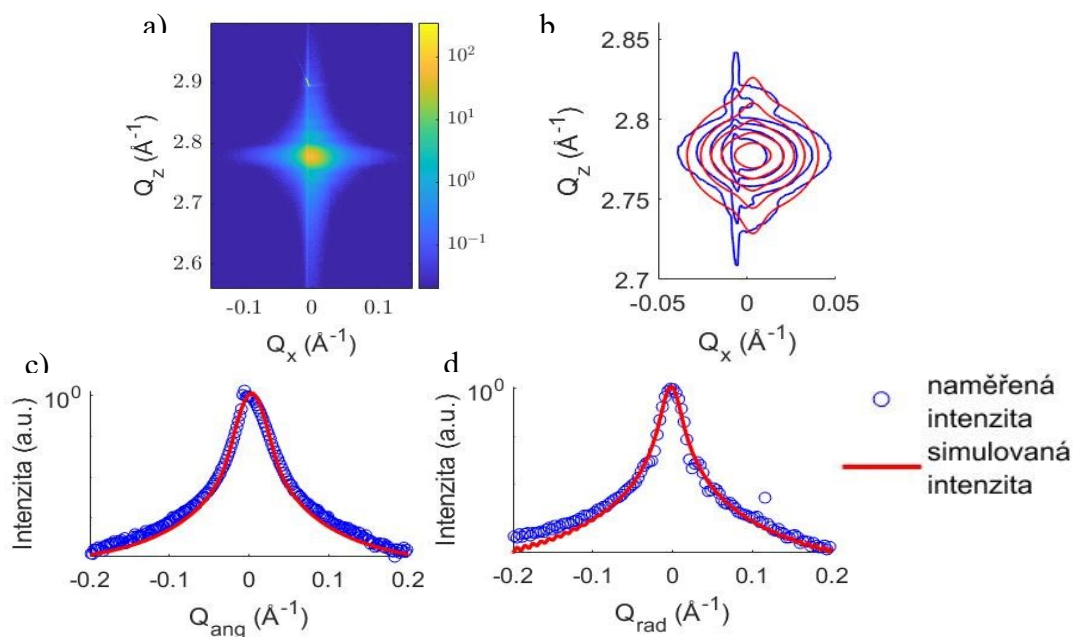


Obrázek 25: Vzorek 2, LuFeO_3 , a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Vlevo angulární řez intenzitou, uprostřed radiální řez intenzitou a vpravo mapa reciprokého prostoru.

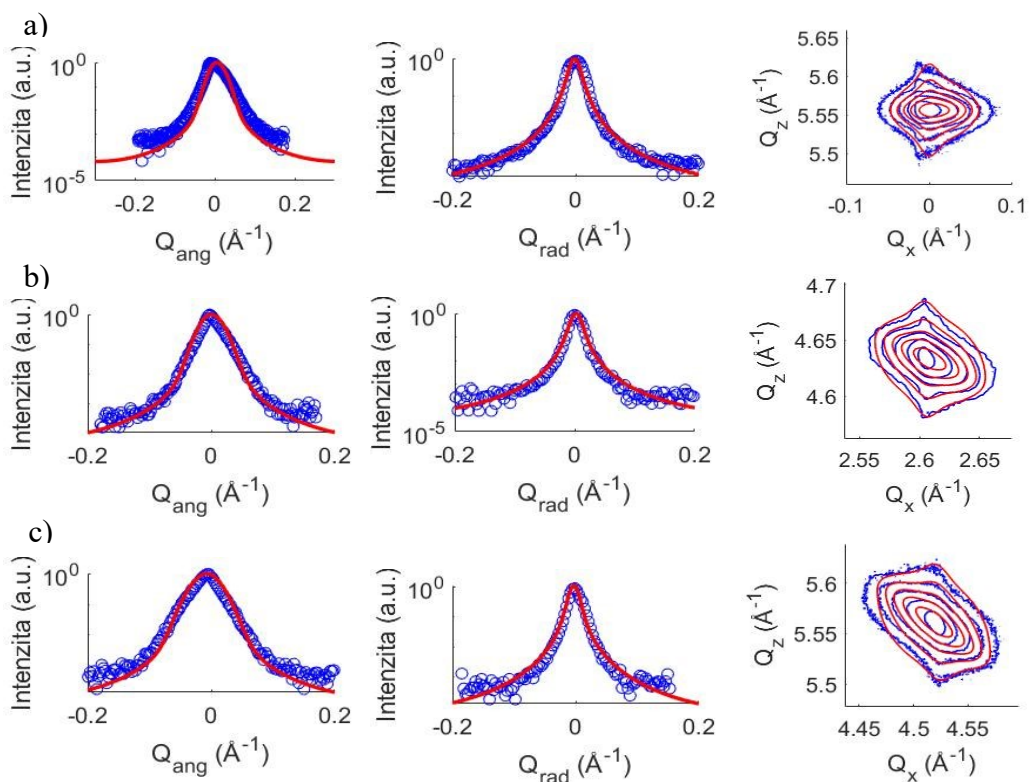
V mapách 1 1 1 a 2 2 2 od platiny ve vzorku 2 vidíme kromě maxim od platiny ještě TR od substrátu. Nicméně ani po odečtení TR neodpovídá tvar maxima jednoduše mozaikovému modelu. Jak už bylo zmíněno v úvodu kapitoly „Mapy reciprokého prostoru“, platinová vrstva se skládá ze dvou různých částí.

Platina 1 odpovídá tenké vrstvě (v porovnání s tloušťkou určenou z reflektivity), která obsahuje málo defektů. Z obrázku 19 je zřejmé, že vzájemná poloha atomů mezi Al_2O_3 a Platinou umožňuje takovýto velmi dobrý epitaxní růst. V rámci mozaikového modelu ji popíšeme pomocí bloků s velkou laterální velikostí R_L a malou misorientací Δ .

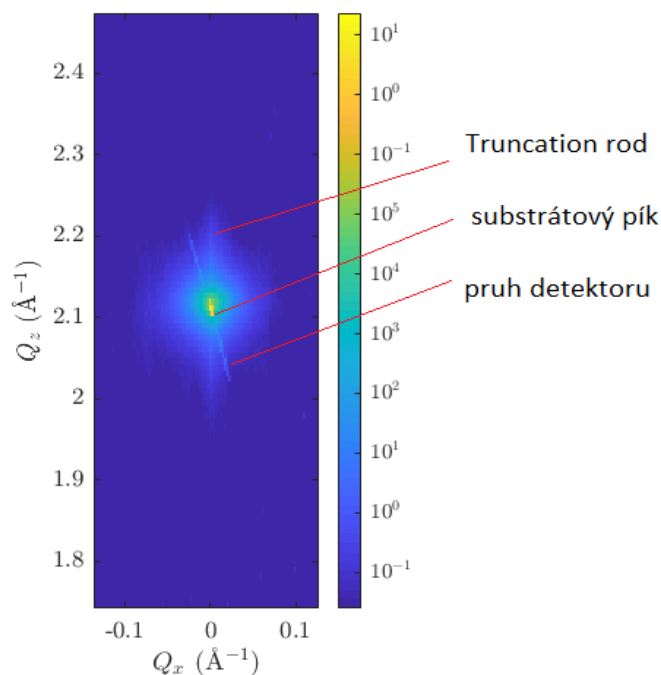
Platina 2 jsou pravděpodobně „kopce“, které rostou z této tenké vrstvy. Ty popíšeme pomocí menších bloků s větší misorientací. A výsledná simulovaná intenzita bude tedy součtem intenzit takto popsaných dvou maxim.



Obrázek 26: Vzorek 2, platina, reflexe 111. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované (červeně) a naměřené (modře) intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou

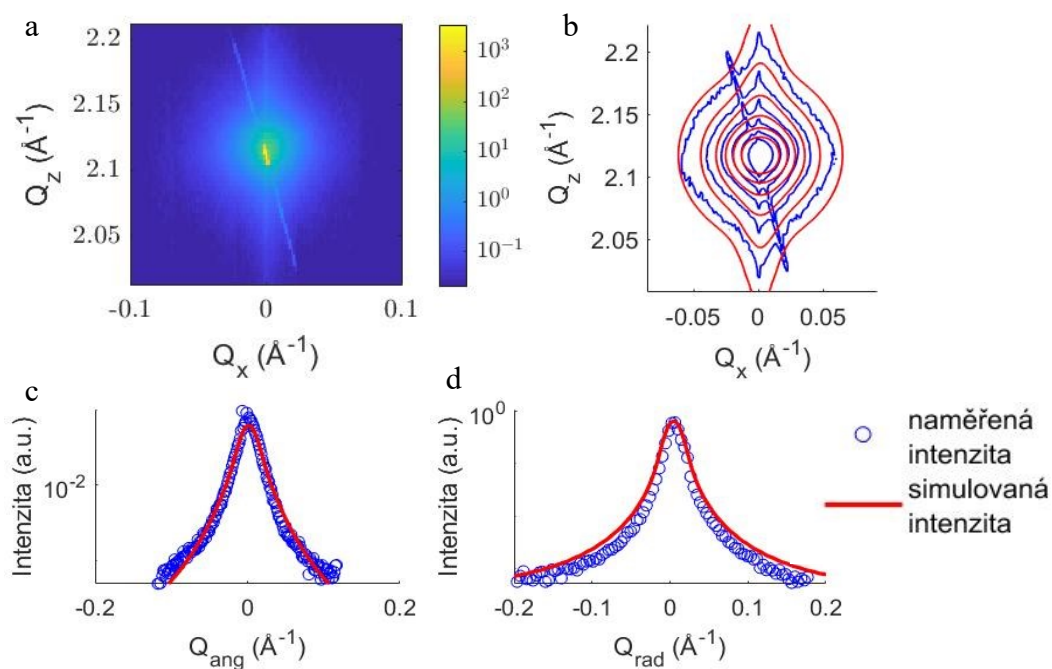


Obrázek 27: Vzorek 2, platina, a) reflexe 222, b) reflexe 131 a c) reflexe 042. Vlevo angulární řez intenzitou, uprostřed radiální řez intenzitou a vpravo mapa reciprokého prostoru.

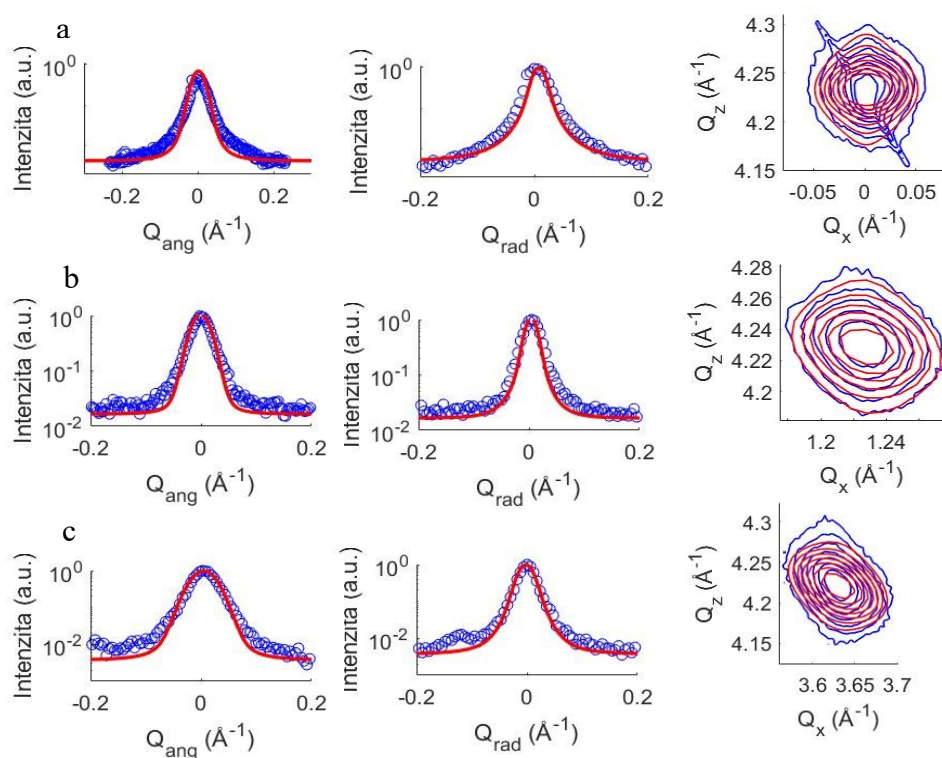


Obrázek 28: Vzorek 3, reflexe LuFeO_3 004 a YSZ 111. Maximum LuFeO_3 004 je široké a méně intenzivní. Maximum YSZ 111 je úzké, intenzivní a patří k němu TR a pruh detektoru.

V symetrických mapách vzorku 3 se překrývají maxima vrstvy a substrátu. K maximumu substrátu navíc patří TR (jehož vznik je diskutován v teoretické části) a detektorový pruh, který vzniká díky přehlčení některých pixelů detektoru v důsledku velké intenzity substrátového maxima (viz obrázek 28). Při fitování bylo maximum substrátu včetně TR a detektorového pruhu vymaskováno, aby neovlivnilo fitovací proceduru. Řezy intenzitou v recipročném prostoru byly vedeny tak, aby neobsahovaly substrátové maximum, TR a pruh detektoru se při řezu kolmém na vektor recipročké mříže vyhnout nedá.



Obrázek 29: Vzorek 3, LuFeO_3 , reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované (červeně) a naměřené (modře) intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou.



Obrázek 30: Vzorek 3, LuFeO_3 , a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Vlevo angulární řez intenzitou, uprostřed radiální řez intenzitou a vpravo mapa reciprokého prostoru.

Tabulka 4: *Nafitované parametry mozaikového modelu jednotlivých vrstev. R_L je velikost osy elipsoidu rovnoběžná s povrchem, R_v je velikost osy elipsoidu kolmá k povrchu, Δ je střední kvadratická misorientace bloků, τ_x a τ_z je laterální, respektive vertikální složka mikrodeformace.*

	R_L (Å)	R_v (Å)	Δ (°)	τ_x	τ_z
vzorek 1	$207.5 \pm$	$200 \pm$	$1.70 \pm$	$0.020 \pm$	$0.0040 \pm$
<i>LuFeO₃</i>	0.8	0.2	0.08	0.005	0.0005
vzorek 2	$125.3 \pm$	$115.8 \pm$	$0.10 \pm$	$0.0048 \pm$	$0.00386 \pm$
<i>LuFeO₃</i>	6.6	0.09	0.02	0.0004	0.00006
vzorek 2	$200 \pm$	$200 \pm$	$0.25 \pm$	0	0
platina 2	15	15	0.03		
vzorek 2	2000	100	0.15	0	0
platina 1					
vzorek 3	$183.6 \pm$	$182.6 \pm$	$0.31 \pm$	$0.00367 \pm$	$0.0011 \pm$
<i>LuFeO₃</i>	6.6	1.8	0.02	0.00001	0.0004

U hodnot R_L , R_v a Δ vzorku 2, platiny 1 nejsou uvedeny chyby, tyto hodnoty totiž nebyly získány pomocí fitu, ale pouze odhadnuty. Pokusíme-li se tyto hodnoty přidat mezi fitované parametry, bude fit obsahovat příliš mnoho korelovaných proměnných, což znemožňuje úspěšné provedení fitu. Tloušťka této vrstvy je $T = 500$ Å.

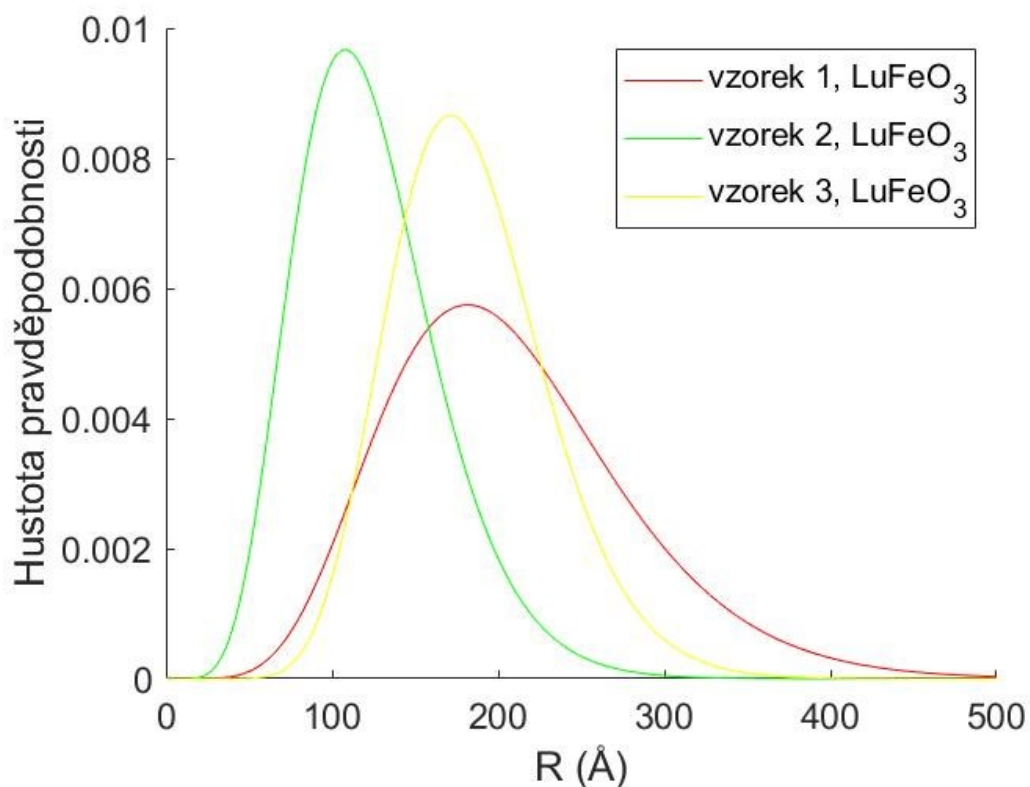
Největší misorientaci mozaických bloků má vrstva vzorku 1. To je způsobeno zaprvé velkým misfitem mezi touto vrstvou a substrátem. A zadruhé hrubostí substrátu Al_2O_3 , která je větší než hrubost YSZ a platinové vrstvy.

Vrstva $LuFeO_3$ ve vzorku 2 leží na platinové mezivrstvě, vzhledem k v rámci chyby shodné misorientaci mozaických bloků vrstvy platiny 2 a vrstvy $LuFeO_3$ lze předpokládat, že bloky vrstvy $LuFeO_3$ leží na platinových blocích s minimální změnou orientace, což je způsobeno malým mismatchem mezi $LuFeO_3$ a platinou ($f = 7.2$ %). Avšak menší rozměry bloků vrstvy $LuFeO_3$ značí, že na jednom platinovém bloku může ležet několik bloků $LuFeO_3$. Zde je třeba si uvědomit, že hodnoty R_L a R_v jsou střední hodnotou gama rozdělení, takže všechny bloky nemají stejnou velikost. Rozdělení velikostí bloků v jednotlivých vrstvách je vykresleno v obrázku [31](#).

Misorientace i rozměry mozaických bloků vrstvy $LuFeO_3$ vzorku 3 a platiny 2 vzorku 2 jsou podobné. To se může na první pohled jevit jako náhoda, nicméně platina

2 leží na vrstvě platina 1, které mají téměř shodné mřížové parametry i orientaci. Vrstva LuFeO_3 ve vzorku 3 má sice velký mismatch vůči substrátu YSZ, nicméně díky jejímu natočení sedí na substrátu velmi dobře. Podobnost parametrů mozaického modelu tedy nemusí být čistě náhodná.

Největší náhodné napětí je ve vrstvě vzorku 1, zatímco nejmenší ve vrstvě vzorku 3. To ukazuje na souvislost rychlosti růstu vrstvy s náhodným napětím. Vrstvy vzorků 1 a 2 byly deponovány pomocí laserových pulsů o energii 100 mJ a frekvenci 2 Hz, zatímco vrstva 3 o energii 25 mJ a frekvenci 1 Hz.



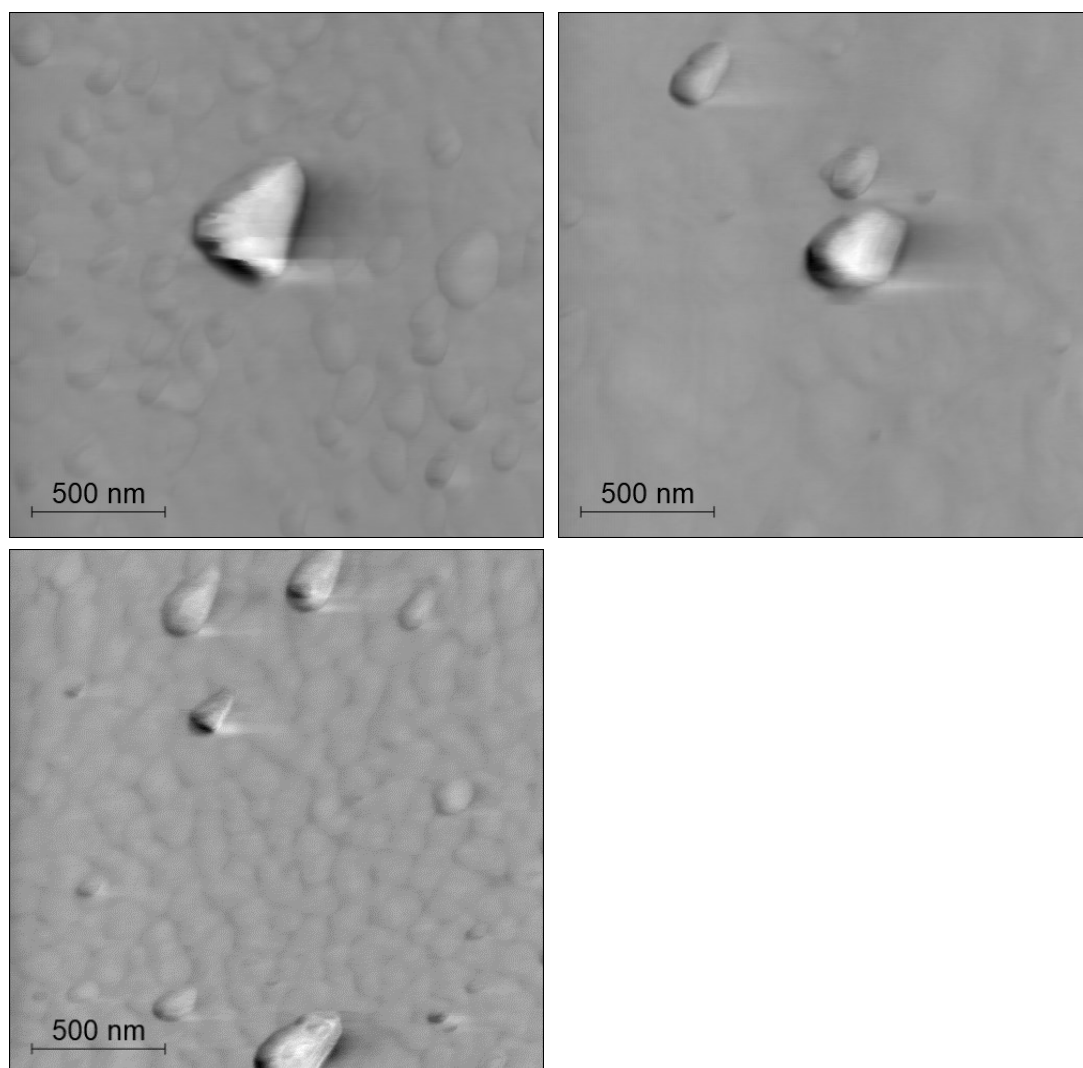
Obrázek 31: Rozdělení velikostí mozaických bloků v laterárním směru.

Morfologie povrchu

Morfologie povrchu vzorků byla zkoumána pomocí mikroskopie atomových sil a skenovací elektronové mikroskopie.

Mikroskopie atomových sil (AFM)

Morfologie povrchu vzorků byla dále zkoumána pomocí mikroskopie atomových sil (dále AFM). Měření bylo provedeno pomocí mikroskopu Bruker Dimension Edge. K vyhodnocení byl použit program Gwydion [27]. Z obrázku [32](#) vidíme, že všechny vzorky mají na povrchu „částice“. Výška částice na vzorku 1 je 800 Å, výška částic na vzorcích 2 a 3 je 400 Å, ale vzhledem k malému počtu zobrazených částic nelze z těchto hodnot vyvozovat přesvědčivé závěry.



Obrázek 32: Snímky z mikroskopu atomových sil. Vlevo nahoře vzorek 1, vpravo nahoře vzorek 2 a vlevo dole vzorek 3.

Z těchto měření byla určena střední hrubost povrchu Ra a střední kvadratická hrubost Rq .

$$Ra = \frac{1}{S} \int_S |z(\mathbf{r})| d\mathbf{r}$$

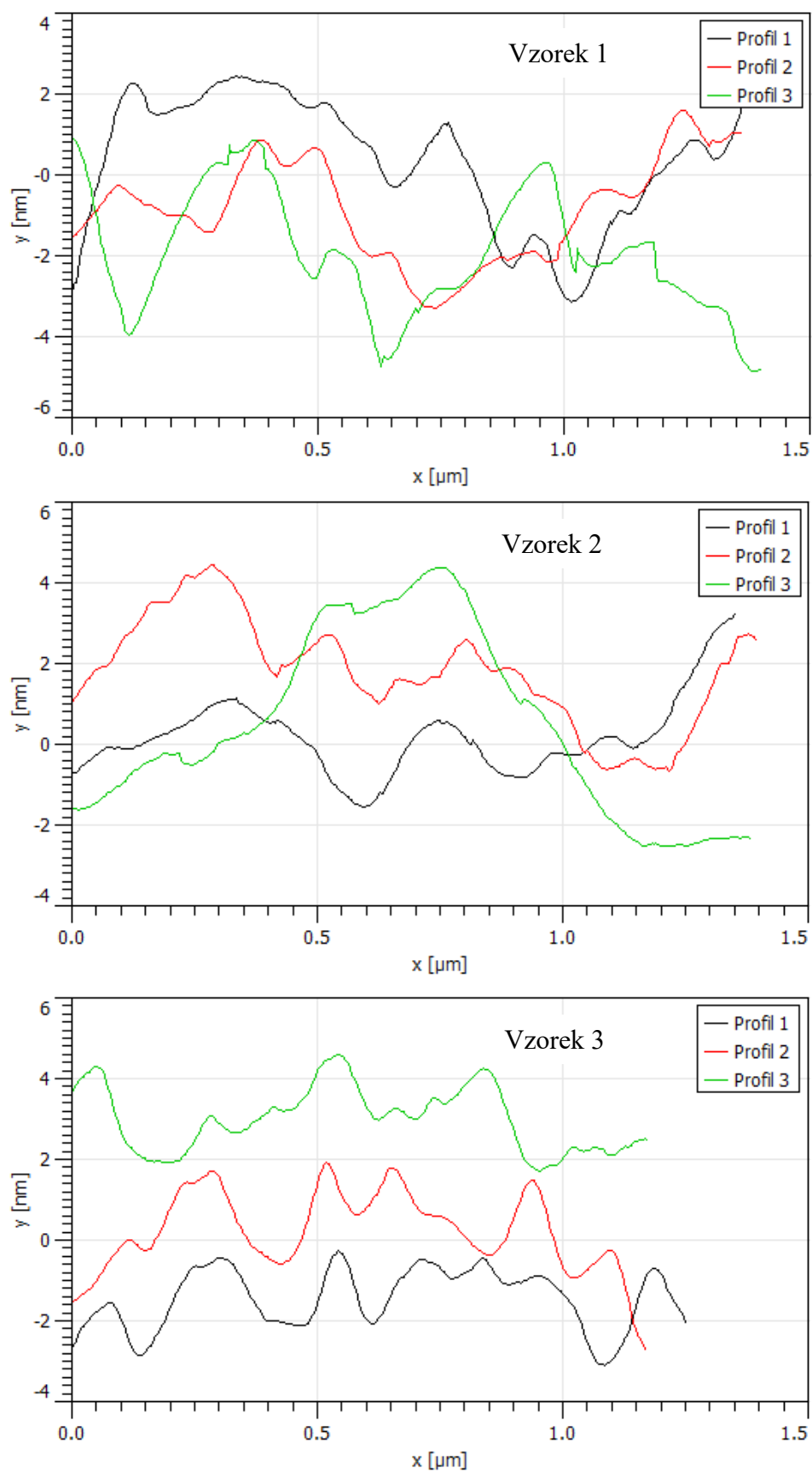
$$Rq = \sqrt{\frac{1}{S} \int_S [z(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}} \quad (62)$$

Kde $z(\mathbf{r})$ je z-ová souřadnice povrchu a platí $\langle z(\mathbf{r}) \rangle_{\text{vzorek}} = 0$. Hrubost byla určována z oblastí povrchu bez částic, protože na snímcích je příliš málo částic pro získání dostatečné statistiky. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5. Hodnoty pro vzorek 1 a vzorek 3 se dobře shodují s hodnotami získanými pomocí rentgenové reflektivity. Pro vzorek 2 vychází hrubost z AFM menší než z rentgenové reflektivity. To může být vysvětleno větším množstvím částic na povrchu tohoto vzorku (což bude ukázáno pomocí skenovací elektronové mikroskopie v další kapitole), protože hodnoty hrubosti z AFM tyto částice neobsahují, zatímco hodnoty z rentgenové reflektivity ano.

Tabulka 5: Hrubost povrchu získaná pomocí AFM.

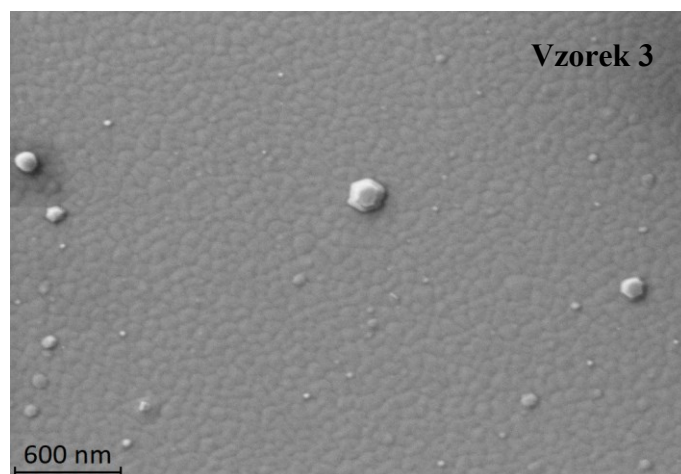
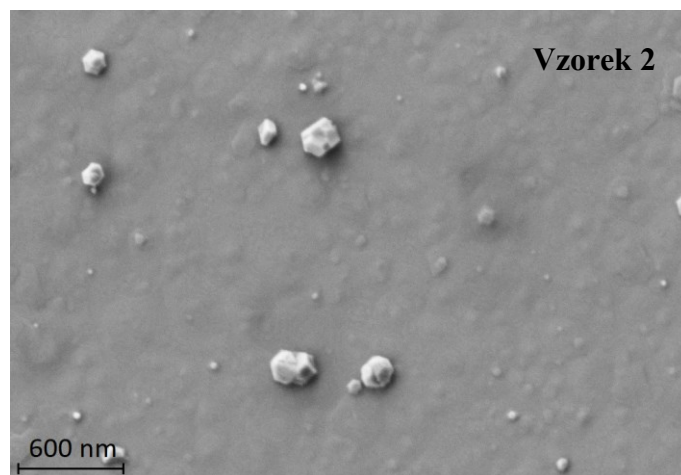
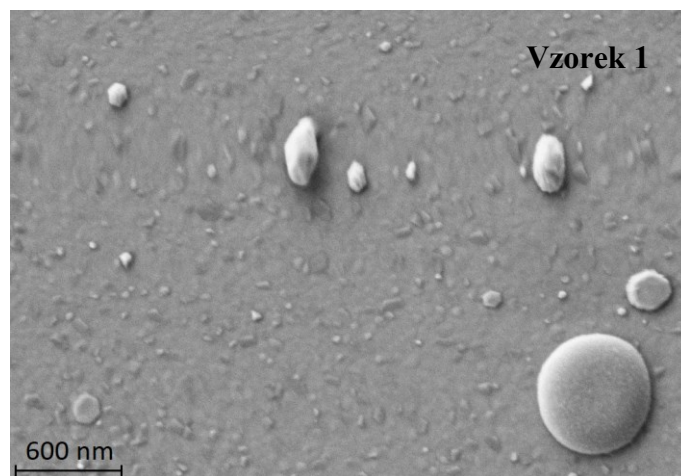
	Rq (Å)	σ_{Rq} (Å)	Ra (Å)	σ_{Ra} (Å)
Vzorek 1	28.5	5.1	18.0	3.2
Vzorek 2	16.4	3.1	12.7	2.6
Vzorek 3	14.0	3.0	10.5	2.1

Na obrázku 33 je vyneseno několik profilů podél úseček na povrchu vzorků volených tak, aby neobsahovaly velké částice a byly reprezentativním vzorkem proměřené plochy. Na obrázcích 32 a 33 jsou na povrchu vzorků 1 a 3 patrné píky, které mohou indikovat přítomnost krystalických zrn. Velikost těchto zrn ve vzorku 1 je (1610 ± 490) Å a ve vzorku 3 (1500 ± 320) Å. Ve vzorku 2 tyto zrna nejsou příliš patrná, nicméně z naměřených profilů lze odhadnout, že jejich velikost je několikanásobně větší než u ostatních vzorků.



Obrázek 33: Vybrané profily povrchu vzorků měřené pomocí AFM. Nahoře vzorek 1, uprostřed vzorek 2 a dole vzorek 3.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)



Obrázek 34: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. Měření bylo provedeno v módu sekundárních elektronů.

Vzhledem k tomu, že substráty všech vzorků jsou nevodivé, docházelo při měření k nabíjení vzorků, což ovlivnilo výslednou kvalitu snímků. Nabíjení vzorků bylo částečně zamezeno aplikováním koloidního stříbra na okraje vzorků, čímž byly vrstvy částečně vodivě spojeny.

Měření skenovací elektronovou mikroskopií (dále SEM) potvrdilo existenci částic na povrchu vrstvy (obrázek [34](#)). Ostré hrany těchto částic naznačují, že tyto částice jsou krystalické a pravděpodobně epitaxně navazují na vrstvu, na které se nacházejí.

Ze snímků je dále patrné, že vrstva se skládá ze zrn. Velikost těchto zrn je ve vzorku 1 (940 ± 280) Å, ve vzorku 2 (1530 ± 590) Å a ve vzorku 3 (830 ± 190) Å. V porovnání s velikostí zrn určenou z AFM se jedná téměř o poloviční hodnoty, ale trend zůstává stejný, tedy vzorek 2 má skoro dvojnásobně velká zrna než vzorky 1 a 3. Zřetelnost těchto zrn je opět pro jednotlivé vzorky různá, přičemž nejlépe jsou patrná ve vzorku 3.

Závěr

Pomocí pulzní laserové depozice byly připraveny 3 vzorky tenkých epitaxních vrstev hexagonálního $LuFeO_3$. Jeden vzorek byl deponován na safírový substrát (001), druhý na platinovou vrstvu (111) na safírovém substrátu (001) a třetí na substrát z yttriem stabilizovaného zirkon oxidu (111).

Nejdříve bylo provedeno měření rentgenové reflektivity, které bylo vyhodnoceno způsobem prezentovaným v teoretické části. Byly určeny tloušťky jednotlivých vrstev, střední kvadratická hrubost povrchu a rozhraní vrstev a hustota jednotlivých vrstev a substrátů. Tloušťka vrstvy $LuFeO_3$ na safírovém substrátu byla $T = (339 \pm 1) \text{ cm}$, na safíru s platinovou mezivrstvou $T = (370 \pm 3) \text{ cm}$ a na YSZ $T = (370 \pm 1) \text{ cm}$. Největší hrubost povrchu $Rq = (23 \pm 3) \text{ \AA}$ byla naměřena u vrstvy deponované na safíru s platinovou mezivrstvou. Naopak nejmenší hrubost povrchu $Rq = (10.6 \pm 0.1) \text{ \AA}$ byla naměřena u vrstvy na YSZ, která byla deponována pomaleji než ostatní vzorky. Hustota vrstev na safíru $\rho = (7.79 \pm 0.09) \text{ g/cm}^3$ a na YSZ $\rho = (7.68 \pm 0.17) \text{ g/cm}^3$ je menší než hustota vrstvy na safíru s platinovou mezivrstvou $\rho = (8.35 \pm 0.10) \text{ g/cm}^3$, což indikuje větší množství defektů krystalové mřížky nebo dutin ve vrstvách.

V teoretické části je prezentován model rozptylu rentgenového záření na vrstvě skládající se z mozaických bloků. Z map reciprokého prostoru naměřených pomocí rentgenové difrakce byly pomocí tohoto modelu určeny střední velikosti mozaických bloků, rozdělení jejich velikostí, jejich misorientace a mikrodeformace. Ve vrstvě na safíru byla naměřena největší misorientace mozaických bloků $\Delta = (1.70 \pm 0.08)^\circ$. Ve vrstvě na platinové mezivrstvě byla naměřena misorientace $\Delta = (0.28 \pm 0.02)^\circ$, která je podobná jako misorientace mozaických bloků ve vrstvě platiny $\Delta = (0.25 \pm 0.03)^\circ$ v tomto vzorku. Ve vrstvě na YSZ byla naměřena podobná misorientace $\Delta = (0.31 \pm 0.02)^\circ$ jako v mezivrstvě platiny a vrstvě na ní deponované. Nejmenší velikost mozaických bloků $R_L = (125.3 \pm 6.6) \text{ \AA}$, $R_v = (115.8 \pm 0.09) \text{ \AA}$ byla naměřena ve vrstvě na safíru s platinovou mezivrstvou. Naopak největší velikost bloků $R_L = (207.5 \pm 0.8) \text{ \AA}$, $R_v = (200 \pm 0.2) \text{ \AA}$ byla naměřena ve vrstvě na safíru. Mikroskopické napětí bylo největší ve vrstvě na safírovém substrátu a nejmenší ve vrstvě na substrátu z YSZ.

Z polohy jednotlivých reflexí v mapách reciprokého prostoru byly určeny mřížové parametry vrstev, ty jsou pro vrstvu na safíru $c = (11.891 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $a = (6.025 \pm 0.002) \text{ \AA}$, pro vrstvu na safíru s platinovou mezivrstvou $c = (11.945 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $a = (6.078 \pm 0.001) \text{ \AA}$ a pro vrstvu na YSZ $c = (11.885 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $a = (5.998 \pm 0.006) \text{ \AA}$. Vrstvy ve všech vzorcích jsou relaxované.

Morfologie povrchu byla dále zkoumána pomocí AFM a SEM. Střední kvadratická hrubost povrchu určená pomocí AFM je ve shodě s měřením rentgenové reflektivity.

Bibliografie

- [1] W. Wang, „Room-Temperature Multiferroic Hexagonal LuFeO₃ Films,“ *Physical Review Letters*, sv. 110, č. 23, 2013.
- [2] D. S, „Magnetic Structure and Ordering of Multiferroic Hexagonal LuFeO₃,“ *Physical Review Letters*, 29 May 2015.
- [3] A. L. Miglio, *Epitaxy*, Elsevier, 2005.
- [4] P. Cantu, „Role of inclined threading dislocations in stress relaxation,“ *Journal of Applied Physics*, 2005.
- [5] P. Capper, S. Irvine a T. Joyce, *Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials*, Springer, Cham, 2017.
- [6] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition Of Thin Films*, Cambridge: WILEY, 2007.
- [7] D. B. Chrisey a G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [8] T. Ohnishi, „Defects and transport in complex oxide thin films,“ *Journal of Applied Physics*, 16 květen 2008.
- [9] U. Pietsch, V. Holý a T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films to Lateral Nanostructures*, New York: Springer, 2004.
- [10] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [11] E. W. Max Born, *Principles of Optics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [12] P. G. L. Névot, *Phys. Rev. Appl.*, sv. 15, 1980.
- [13] L. Nevot, „Characterization of X-UV multilayers by grazing,“ *Revue de Physique Appliquée*, sv. 15, č. 3, 1988.
- [14] T. Hanh, *International Tables for Crystallography volume A*, Dordrecht: SPRINGER, 2005.
- [15] M. P. P. L. Václav Valvoda, *Základy strukturní analýzy*, Praha: Karolinum, 1992.

- [16] V. M. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer, R. Opitz a B. Jenichen, „X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures,“ *Phys. Rev. B*, sv. 55, č. 3, 1997.
- [17] M. A. Krivoglaz, X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals, Berlin: Springer, 1996.
- [18] P. Debye, „Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung,“ *Annalen der Physik*, sv. 348, č. 1, 1913.
- [19] I. Waller, „Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen,“ *Zeitschrift für Physik A*, sv. 17, č. 1, 1923.
- [20] S. Daniš, V. Holý, D. Zimin a H.Zogg, „Patterson-like analysis of diffuse x-ray scattering from epitaxial mosaic PbTe layers on,“ *Journal of Applied Physics*, sv. 98, 2005.
- [21] P. Fewster, „Reciprocal space mapping,“ *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, sv. 22, č. 2, 1997.
- [22] M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, John Wiley and Sons, 2006.
- [23] S. BAUER, „Structure Quality of LuFeO₃ Epitaxial Layers Grown,“ *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, sv. 13, č. 1, 2020.
- [24] K. Sinha, „Effects of biaxial strain on the improper multiferroicity in h-LuFeO₃ films,“ *Phys. Rev. B*, sv. 95, 2017.
- [25] X. Zhang, „Epitaxial growth and magnetic properties of h-LuFeO₃,“ *Journal of Materials Science*, sv. 52, 2017.
- [26] [Online]. Available: <http://crystallography.net/cod/>. [Přístup získán 16 4 2021].
- [27] D. a. K. P. Nečas, „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,“ *Central European Journal of Physics*, sv. 10, č. 1, pp. 181-188, 2012.

Seznam použitých zkratek

hkl : Millerovy indexy

a_s, c_s : mřížové parametry substrátu

a_v, c_v : mřížové parametry vrstvy

$a_{v\infty}, c_{v\infty}$: mřížové parametry vrstvy bez napětí

f : mismatch

δ : misfít

R : stupeň plastické relaxace

$a_{v,projekce}$: projekce mřížového parametru do roviny rozhraní

MBE: epitaxe z molekulárního svazku

PLD: pulsní laserová depozice

E : vektor intenzity elektrického pole

r : polohový vektor

K, K : vlnový vektor ve vakuu a jeho velikost

k, k : vlnový vektor v látce a jeho velikost

I : intenzita záření

\hat{V} : rozptylový potenciál

χ : elektrická susceptibilita

G_0 : Greenova funkce volné částice

g : vektor reciproké mříže

n : index lomu

ρ_{el} : elektronová hustota

λ : vlnová délka

α_i : úhel dopadu

α_f : úhel odchodu

α_c : kritický úhel

r, t : Fresnelovy koeficienty

T_j : tloušťka j -té vrstvy

U_j : výchylka j -tého rozhraní vůči střední poloze

w_j : hustota pravděpodobnosti vychýlení rozhraní ze střední polohy

Rq : střední kvadratická hrubost

$C_j(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})$: hustota pravděpodobnosti

\widehat{V}_{eff} : efektivní rozptylový potenciál
 $\Omega(\mathbf{R})$: tvarová funkce
 ρ_c : elektronová hustota v elementární buňce
 ρ_s : elektronová hustota v dokonalém krystalu
 $G(\mathbf{Q})$: geometrický faktor
 \mathbf{q} : odchylka polohy v reciprokém prostoru od bodu reciproké mříže
TR: truncation rod
 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$: deformační pole
 u_{jk} : deformační pole v bodě \mathbf{r}_j od defektu v bodě \mathbf{r}_k
 M : statický Debye-Wallerův faktor
 Δ : střední kvadratická misorientace mozaických bloků
 $\boldsymbol{\tau}$: tenzor mikrodeformace
 χ, φ, ω : úhly natočení vzorku
 2θ : rozptylový úhel
 Q_x : x-ová souřadnice v reciprokém prostoru
 Q_z : z-ová souřadnice v reciprokém prostoru
 Q_{rad} : vektor v reciprokém prostoru podél radiálního řezu
 Q_{ang} : vektor v reciprokém prostoru podél angulárního řezu
 R_L : laterální velikost mozaických bloků
 R_v : vertikální velikost mozaických bloků

Seznam tabulek

Tabulka 1: <i>Charakteristické parametry použité při depozici jednotlivých vzorků. ...</i>	28
Tabulka 2: <i>Parametry vzorků získané z reflektivit.</i>	29
Tabulka 3: <i>Naměřené mřížové parametry vrstev a substrátu a, c a nejistoty jejich určení. Stupeň plastické relaxace R.</i>	35
Tabulka 4: <i>Nafitované parametry mozaikového modelu jednotlivých vrstev.</i>	46
Tabulka 5: <i>Hrubost povrchu získaná pomocí AFM.</i>	49

Seznam obrázků

Obrázek 1: Grafické znázornění rozhraní relaxované a pseudomorfní epitaxní vrstvy a substrátu.....	3
Obrázek 2: Definice vektorů zmíněných v textu v koplanární geometrii pro <i>S</i> polarizaci a pro <i>P</i> polarizaci..	6
Obrázek 3: Disperzní plocha v jednovlnné aproximaci pro úhel dopadu větší a menší než kritický úhel.....	7
Obrázek 4: Schématické znázornění struktury <i>N</i> vrstev na substrátu.....	8
Obrázek 5: Schématické znázornění hrubých rozhraní <i>j</i> -té vrstvy.....	10
Obrázek 6: Atomový rozptylový faktor a jeho závislost na rozptylovém vektoru pro platinu a uhlík.	15
Obrázek 7: Rozložení intenzity rozptýleného záření podél <i>TR</i> , pro tloušťku vrstvy $T = 5 \text{ \AA}$, normováno.	17
Obrázek 8: Příklad kubické vrstvy na kubickém substrátu nebo hexagonální vrstvy na hexagonálním substrátu se stejným poměrem <i>a/c</i> . Schéma reciproké mapy <i>hkl</i> maxima od substrátu a od relaxované ($R=1$), respektive pseudomorfní ($R=0$) vrstvy. Znázornění relaxační linie, na které by se nacházelo maximum od částečně relaxované vrstvy.	18
Obrázek 9: Schematicky znázorněná mapa reciprokého prostoru podle mozaikového modelu pro velké bloky a velkou misorientaci a pro malé bloky a malou misorientaci.	21
Obrázek 10: Znázornění úhlů rotací vzorku při měření mapy reciprokého prostoru.	23
Obrázek 11: Znázornění směrů nejčastějších skenů v recipročném prostoru.....	24
Obrázek 12: Difraktometr Rigaku Smartlab.	25
Obrázek 13: Difraktometr PHILIPS X'Pert PRO MRD.	26
Obrázek 14: Naměřené a nafitované křivky reflektivit všech vzorků.	30
Obrázek 15: Symetrické $\theta/2\theta$ skeny.....	32
Obrázek 16: Mapy reciprokého prostoru vzorku 2 a jejich vzájemná poloha v recipročném prostoru.	33
Obrázek 17: Srovnání maxima substrátu (safíru) 006 a maxima LuFeO_3 004. Obě maxima jsou od vzorku 1.	35

Obrázek 18: <i>Mapy reflexí 131 a 042 od platiny. V mapách od platiny jsou patrné dva překrývající se píky.</i>	36
Obrázek 19: <i>Schématické znázornění vzájemného natočení vrstev a substrátu a znázornění parametru misfit.</i>	37
Obrázek 20: <i>Schématické znázornění definice řezů intenzit v mapě reciprokého prostoru.</i>	39
Obrázek 21: <i>Vzorek 1, LuFeO₃, reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované a naměřené intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou.</i>	39
Obrázek 22: <i>Vzorek 1, LuFeO₃, a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Angulární řez intenzitou, radiální řez intenzitou a mapa reciprokého prostoru.</i>	40
Obrázek 23: <i>Rozšíření maxim vzorku 1 ve směru Q_z.</i>	41
Obrázek 24: <i>Vzorek 2, LuFeO₃, reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované a naměřené intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou.</i>	41
Obrázek 25: <i>Vzorek 2, LuFeO₃, a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Angulární řez intenzitou, radiální řez intenzitou a mapa reciprokého prostoru</i>	42
Obrázek 26: <i>Vzorek 2, platina, reflexe 111. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované a naměřené intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou</i>	43
Obrázek 27: <i>Vzorek 2, platina, a) reflexe 222, b) reflexe 131 a c) reflexe 042. Angulární řez intenzitou, radiální řez intenzitou a mapa reciprokého prostoru.</i>	43
Obrázek 28: <i>Vzorek 3, reflexe LuFeO₃ 004 a YSZ 111.</i>	44
Obrázek 29: <i>Vzorek 3, LuFeO₃, reflexe 004. a) naměřená mapa reciprokého prostoru b) konturová mapa srovnání simulované a naměřené intenzity c) angulární řez intenzitou d) radiální řez intenzitou.</i>	45
Obrázek 30: <i>Vzorek 3, LuFeO₃, a) reflexe 008, b) reflexe 108 a c) reflexe 308. Angulární řez intenzitou, radiální řez intenzitou a mapa reciprokého prostoru.</i>	45
Obrázek 31: <i>Rozdělení velikostí mozaických bloků v laterárním směru.</i>	47
Obrázek 32: <i>Snímky z mikroskopu atomových sil.</i>	48
Obrázek 33: <i>Vybrané profily povrchu vzorků měřené pomocí AFM.</i>	50
Obrázek 34: <i>Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu.</i>	51