

Badanie modeli powierzchni krystalicznych metodami dyfrakcyjnymi

G. Łukasiewicz*

opiekun: prof. dr hab. Jacek Kołodziej

II Pracownia Fizyczna, Instytut Fizyki UJ

data rozpoczęcia ćwiczenia: 16 października 2019

Streszczenie

Odległości międzyatomowe w materii skondensowanej można umiejscowić w rzędzie wielkości 10^{-10} m. Podstawowym sposobem badania struktur powierzchni krystalicznych są metody dyfrakcyjne. Warunek dyfrakcji dla fal elektromagnetycznych spełnia promieniowanie roentgenowskie. Do badania powierzchni wykorzystuje się również dyfrakcję elektronów niskich energii (technika LEED [1]). Celem doświadczenia jest zbadanie powiększonych modeli powierzchni krystalicznych, na których zachodzi dyfrakcja światła widzialnego. Pokazano, że z obrazu dyfrakcyjnego możliwe jest odtworzenie struktury powierzchniowej oraz wyznaczenie jej parametrów. Zanotowano zgodność warunków Lauego z otrzymanymi stałymi sieci rzeczywistych i odwrotnych (z dokładnością do stałej).

1. Wprowadzenie

1.1 Struktura krystaliczna

Kryształ definiuje się [2] jako ciało stałe posiadające dyskretny wzór dyfrakcyjny. Większość (ale nie wszystkie [3]) struktur krystalicznych posiada symetrię translacyjną. Naturalnym sposobem opisu takiej struktury jest sieć Bravais'ego. Definiuje się ją [4] jako zbiór punktów (węzłów), których wektory wodzące mają postać

$$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (1)$$

gdzie n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi, a wektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ dowolnymi wektorami (stałymi sieci), które nie leżą w jednej płaszczyźnie. Do pełnego opisu kryształu należą stałe sieci oraz baza. Bazę stanowi zbiór atomów (lub jonów) związany z każdym węzłem sieci, których wzajemne położenie nie zmienia się przy przejściu do kolejnych węzłów [2].

1.2 Powierzchnia kryształu

Powierzchnię kryształu można otrzymać poprzez przecięcie ciała stałego wzdłuż odpowiedniej płaszczyzny. Sieć Bravais'ego dwuwymiarowej struktury ma tylko dwa parametry. Na powierzchni przeciętego kryształu równowaga energetyczna jest zaburzona przez brak oddziaływania z jednej strony płaszczyzny. Na skutek dyfuzji lub adsorpcji struktura powierzchni zmienia się (ulega rekonstrukcji) i osiąga nową statyczną konfigurację. W efekcie powstają wzory powierzchniowe, których bazy i stałe sieci najczęściej różnią się od tych wewnątrz kryształu. Często występujące rekonstrukcje to *dimery*, czyli łączenie się atomów w pary albo *brakujące rzędy* mające strukturę (2x1). Ciekawa i skomplikowana rekonstrukcja zachodzi na powierzchni krzemu Si. Jako kombinacja prostszych struktur powstaje heksagonalna powierzchnia (7x7).

1.3 Badanie powierzchni metodą dyfrakcyjną

Struktury krystaliczne bada się metodami dyfrakcyjnymi z wykorzystaniem promieniowania roentgenowskiego lub neutronów o odpowiednich energiach. Aby dostarczyć informacji o wnętrzu kryształu wymagana jest dostatecznie głęboka penetracja. Powoduje to, że informacja o wzorze dyfrakcyjnym pochodzącym z powierzchni kryształu stanowi niewielki fragment całkowitego obrazu. Informacja o kształcie powierzchni jest gubiona. Do badania powierzchni wykorzystuje się elektrony o niskich energiach, które nie wnikają głęboko w strukturę. Odbite elektrony tworzą obraz dyfrakcyjny, który można zarejestrować na ekranie. Powiększone modele struktur powierzchniowych można badać za pomocą światła widzialnego.

Rozważamy monochromatyczną wiązkę światła padającą na dwuwymiarową powierzchnię o pewnym periodycznym wzorze określonym funkcją $f(x, y)$. Amplituda wektora elektrycznego fali ugiętej na strukturze powierzchni (maski) w punkcie wskazywanym przez wektor \vec{R}_0 jest sumą amplitud pochodzących od wszystkich punktów ugięcia. Przyczynę amplitudy pochodzący od nieskończenie małego fragmentu powierzchni wynosi

$$d\vec{A} = \frac{f(x, y)}{|\vec{R}_0 - \vec{r}|} e^{i(\vec{k}_{xy}(\vec{R}_0 - \vec{r}) - \omega t)} dx dy, \quad (2)$$

gdzie wektor \vec{r} wskazuje punkt o współrzędnych (x, y) na masce, a wektor \vec{k}_{xy} jest wektorem falowym fali ugiętej w tym punkcie i skierowanym w stronę punktu \vec{R}_0 . Opierając się na przybliżeniu dalekiego pola zakładamy, że wektor $\vec{k}_{xy} = \vec{k}$ i jest jednakowy na całej powierzchni maski oraz $|\vec{R}_0 - \vec{r}| = R_0$. Po przekształceniu wyrażenia (2) [4] i umieszczeniu go pod całką po powierzchni maski łatwo zauważyć, że całkowanie po całej powierzchni jest niepotrzebne. Funkcja charakteryzująca strukturę jest periodyczna:

$$f(x, y) = f(x + na_1, y + ma_2), \quad (3)$$

*gregory.lukasiewicz@gmail.com

przy założeniu, że $\vec{a}_1 = \hat{x}a_1$ i $\vec{a}_2 = \hat{y}a_2$ są stałymi sieci Bravais'ego. W związku z tym całkowanie jest konieczne jedynie po powierzchni komórki elementarnej. \vec{s} . Wypadkowa amplituda przyjmuje postać sumy amplitud pochodzących od wszystkich komórek sieci:

$$A = \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_0 - \omega t)}}{R_0} \int_s f(x, y) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \sum_{n,m} e^{-i(k_x n a_1 + k_y m a_2)} \quad (4)$$

gdzie k_x i k_y są odpowiednimi składowymi \vec{k} , czyli określają kierunek wektora \vec{R}_0 . Amplitudę A można interpretować jako funkcję $A(k_x, k_y)$. Postać całki (4) stanowi operację transformaty Fouriera. Dyfrakcja na masce przeprowadza transformatę Fouriera z domeny położenia na masce w domenę kierunków (kątown) w przestrzeni. Stwierdzenie to stanowi podstawę metody badawczej stosowanej w doświadczeniu. Za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera z obrazu dyfrakcyjnego wydobyta zostanie informacja o strukturze powierzchniowej modeli. Kwadrat sumy znajdującej się we wzorze (4) można zwinąć [4] do postaci

$$\left[\sum_{n,m} e^{-i(k_x n a_1 + k_y m a_2)} \right]^2 = \left[\frac{\sin^2 \frac{N \vec{b} \cdot \vec{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{b} \cdot \vec{a}_1}{2}} \right] \left[\frac{\sin^2 \frac{M \vec{b} \cdot \vec{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{b} \cdot \vec{a}_2}{2}} \right] \quad (5)$$

Wektor \vec{b} zdefiniowano jako (k_x, k_y) . N i M są bardzo duże, dlatego jedynie wektory \vec{b} spełniające równania

$$\vec{b} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi i \text{ oraz } \vec{b} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi j \quad (6)$$

dla całkowitych liczb i oraz j , wyznaczają kierunki w których zaobserwowanie refleksów dyfrakcyjnych jest możliwe. Są to tzw. warunki Lauego. Składowe wektora $b = (b_1 = k_x, b_2 = k_y)$ nazywamy stałymi sieci odwrotnej.

2. Opis eksperymentu

Powiększone modele powierzchni krystalicznych wykorzystane w doświadczeniu mają postać półprzezroczystych kliszy. Zbadano 11 modeli różnych powierzchni. Próbkę poddano analizie w dwóch układach eksperymentalnych. Po pierwsze umieszczono kliszę wewnątrz rzutnika i obserwowano obrazy sieci rzeczywistych na ekranie. Za pomocą kamery CCD wyposażonej w kartę *frame grabber* zapisywano zdjęcia obrazów na komputerze. Zadbano o to, żeby regulowana soczewka kamery miała ognisko na ekranie. Jednorazowe ustawienie ogniskowej zapewniało jednakowe powiększenie obrazu podczas wszystkich pomiarów. Przy każdym pomiarze dopasowywano ogniskową rzutnika w taki sposób, żeby obraz był ostry. Klisze wyginały się nieznacznie, dlatego potrzebna była każdorazowa korekta ostrości. Zmiany te nie wpływały jednak na powiększenie obrazu.

Układ doświadczalny w drugiej konfiguracji zbudowano zgodnie ze schematem zamieszczonym na rysunku (2). Układ służy do imitacji techniki LEED po-

zez badanie dyfrakcji światła laserowego na powiększonych modelach powierzchni krystalicznych. Jako źródło światła zastosowano laser He-Ne. Wiązka lasera przechodzi kolejno przez soczewkę skupiającą, pinholę i kolejną soczewkę skupiającą. Pinhola znajduje się w ognisku pierwszej soczewki, a jej zadaniem jest oczyszczenie kształtu wiązki wychodzącej z lasera. Prześlona o średnicy kilkudziesięciu μm działa jako filtr przestrzenny, który przepuszcza tylko część wiązki o profilu gaussowskim. Soczewki ustawione są w taki sposób, żeby światło opuszczające tę część układu stanowiło wiązkę równoległą. W uchwycie montuje się modele, na których zachodzi dyfrakcja światła. Ostrość obrazu dyfrakcyjnego na matówce uzyskuje się poprzez ustawienie jej w ognisku soczewki skupiającej. Kamera CCD rejestruje obraz z ekranu i poprzez kartę *frame grabber* umożliwia zapis zdjęć na komputerze.

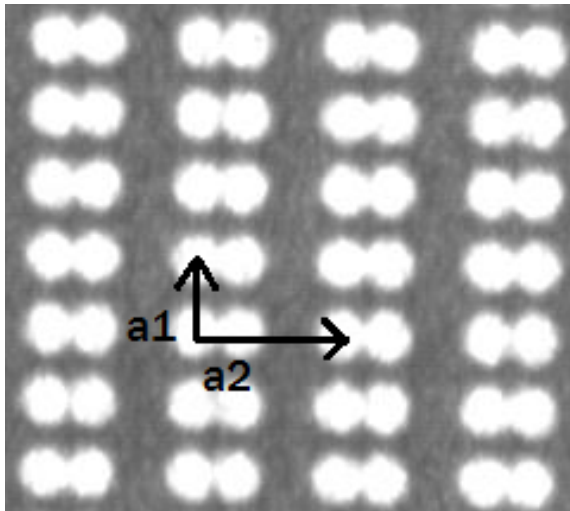
3. Wyniki i ich dyskusja

Obrazy rejestrowane w pierwszej konfiguracji układu pozwalają na bezpośrednią obserwację krystalicznej struktury powierzchni. Na ich podstawie wyznaczono stałe sieci rzeczywistej - odczytano odległości między węzłami w dwóch wybranych osiach i kąt między tymi osiami. Jednostkę długości stanowią pixele. Obrazy dyfrakcyjne stanowią model sieci odwrotnej. Podobnie, ze zdjęć odczytano stałe sieci. W tabeli (Tab. 1) sprawdzono poprawność warunków Lauego. Przyjęto konwencję, że wektor \vec{a}_1 sieci rzeczywistej przechodzi w wektor \vec{b}_1 sieci odwrotnej, czyli $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = a_1 b_1 \cos < (a_1, b_1) = 0$. Zgodnie z warunkami Lauego (6) oczekujemy, że $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = C$. Stała C nie będzie wynosiła 2π ze względu na powiększenia obrazów przez soczewki w układzie. Dzięki zastosowaniu jednakowego powiększenia w ramach każdej serii pomiarowej otrzymana wartość C powinna pozostać stała przy zmianie rodzaju sieci.

Tablica 1: Niezerowe iloczyny skalarnie stałych sieci rzeczywistych i odpowiadających im sieci odwrotnych dla różnych rodzajów struktur krystalicznych. Jednostką iloczynów skalarnych jest px^2 . Oznaczenia: k. - sieć kwadratowa, h. - sieć heksagonalna.

nazwa modelu	$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2$	$\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1$
k. prosta	7131	7097
k. centrowana	7161	7147
k. (2x1) brakujące rzędy	7173	7154
k. (2x1) dimery	7137	7157
k. C(8x2)ImSb Biegelsen'90	7178	7392
k. C(8x2)ImSb John'89	7224	7202
k. C(8x2)ImSb Jones 2000	7138	7117
h.	7287	7299
h. Si(111) przecięcie	7223	7201
h. Si(111) 7x7	7329	7354

Zawarte w tabeli (Tab. 1) wartości mieszczą się w przedziale od 7117 px^2 do 7354 px^2 . Różnica między



Rysunek 1: Obraz sieci rzeczywistej „kwadratowa (2x1) dimery”. Na zdjęciu zaznaczono stałe sieci.

dzy skrajnymi iloczynami stanowi około 3% średniej wyników. Z dobrym przybliżeniem możemy stwierdzić, że wszystkie niezerowe iloczyny skalarne stałych sieci są sobie równe. Otrzymany rezultat jest zgodny z przewidywaniami wynikającymi z warunków Lauego (6).

Część modeli prezentuje różne rekonstrukcje zachodzące na tej samej strukturze krystalicznej. Wśród badanych próbek znalazł się model powierzchni, która uległa dimeryzacji (Rys. 1), czyli łączeniu się atomów w pary. Inną elementarną rekonstrukcją sieci kwadratowej stanowią brakujące rzędy (Rys. 3a). Obrazy rzeczywiste tych masek są doskonałym przykładem na to, że struktura krystaliczna = sieć Bravais’ego + baza. Oba modele mają te same stałe sieci, ale inne bazy. Najbardziej skomplikowaną sieć posiada model powierzchni krzemu Si(111) "heksagonalna 7x7". Na zdjęciach zaznaczono stałe sieci wyznaczające komórki elementarne.

W programie Scion Image wykonano operację dyskretną transformaty Fouriera na obrazach sieci rzeczywistych i odwrotnych. Przed dokonaniem transformaty na zdjęcia nałożono gradient szarości, który usunął nagłą zmianę szarości w postaci obramowania obrazu. Dzięki temu transformowane obrazy zostały pozbawione poziomych i pionowych linii wynikających z transformaty punktowych zmian szarości. Granica zdjęcia stanowi odpowiednik jednowymiarowej funkcji Heaviside’a.

Zgodnie z teorią przedstawioną we wstępie teoretycznym oczekujemy, że transformowane obrazy sieci rzeczywistej będą obrazami sieci odwrotnej i vice versa. Na przykładzie sieci kwadratowej z brakującymi rzędami porównano zdjęcia z odpowiednimi transformacjami (Rys. 3). Transformata obrazu sieci rzeczywistej (Rys. 3b) ma strukturę obrazu dyfrakcyjnego sieci (Rys. 3d). Jest to spodziewany wynik. Bardziej frapującym pytaniem pozostaje, czy transformata Fouriera pozwoli odzyskać z obrazu dyfrakcyjnego strukturę sieci rzeczywistej? Rzeczywiście, brakujące rzędy

są wyraźnie widoczne na transformacie obrazu dyfrakcyjnego (Rys. 3c). Pomyślnie odtworzono sieć rzeczywistą.

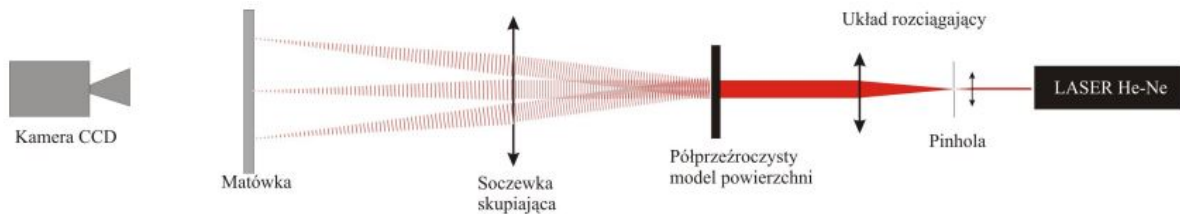
Model powierzchni krzemu „heksagonalna Si(111) 7x7” dobrze ilustruje istotny mankament pojawiający się w opisywanej metodzie, znany jako problem fazowy. Model bardziej złożonej sieci nie został wyraźnie odtworzony. W doświadczeniu z dyfrakcją światła laserowego na masce, model powierzchni wykonuje na wektorze elektrycznym fali elektromagnetycznej transformatę Fouriera z przestrzeni położeń w przestrzeń kierunków. Wektor pola elektrycznego opisuje się funkcją zespoloną, która ewoluuje w czasie. Pełna informacja o wektorze elektrycznym znajduje się w dwóch parametrach: w module (długości) amplitudy oraz w jej fazie. Kamera rejestruje obraz z matówki. Skala szarości na obrazie przekłada się liniowo na amplitudę światła. Na matówce tracona jest informacja o fazie wektora elektrycznego. Uniemożliwia to odzyskanie pełnej struktury maski z obrazu dyfrakcyjnego. Na rysunku zamieszczono obraz sieci rzeczywistej (Rys. 4a) i transformatę obrazu dyfrakcyjnego tej sieci (Rys. 4c). Obraz nie jest zniekształcony, z łatwością można odczytać stałe sieci z transformowanego obrazu. Jednak porównując otrzymaną sieć z rzeczywistą widać, że prawidłowe opisanie bazy nie byłoby możliwe. Przedstawiona teoria z dużą dokładnością pozwoliła przewidzieć obraz dyfrakcyjny sieci (Rys. d) jako transformatę Fouriera obrazu sieci rzeczywistej (Rys. 4b). Ze względu na problem fazowy niemożliwe jest pełne odwrócenie tego procesu.

4. Podsumowanie

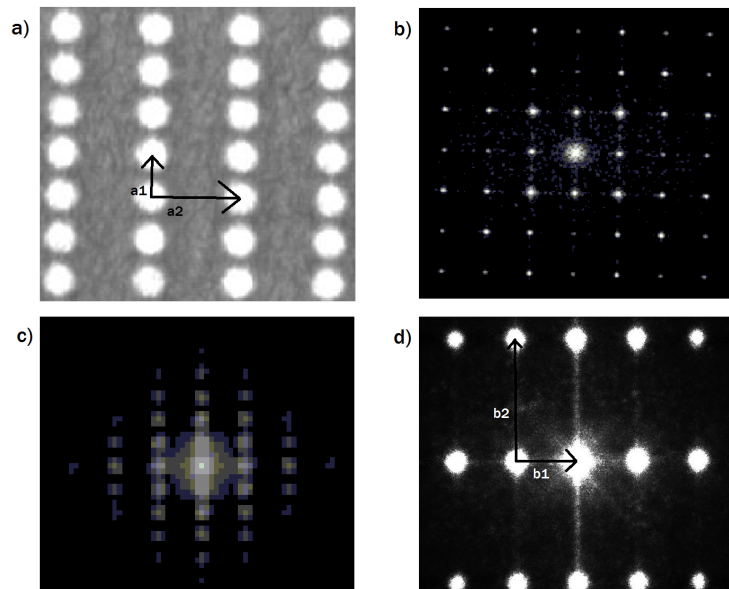
W dwóch konfiguracjach układu eksperymentalnego zarejestrowano obrazy sieci rzeczywistej i ich obrazy dyfrakcyjne. Na podstawie obliczeń stwierdzono zgodność obserwacji z warunkami Lauego. Na przykładach pokazano, że obraz dyfrakcyjny (lub sieć rzeczywista) stanowi transformatę Fouriera obrazu sieci rzeczywistej. Na nieskomplikowanym modelu struktury powierzchniowej pokazano, że z obrazu dyfrakcyjnego można poprzez transformatę Fouriera odtworzyć obraz sieci rzeczywistej. Omówiono problem fazowy i zaobserwowano, że odtworzenie bardziej skomplikowanego modelu nie jest wystarczająco precyzyjne, żeby scharakteryzować strukturę powierzchniową.

Literatura

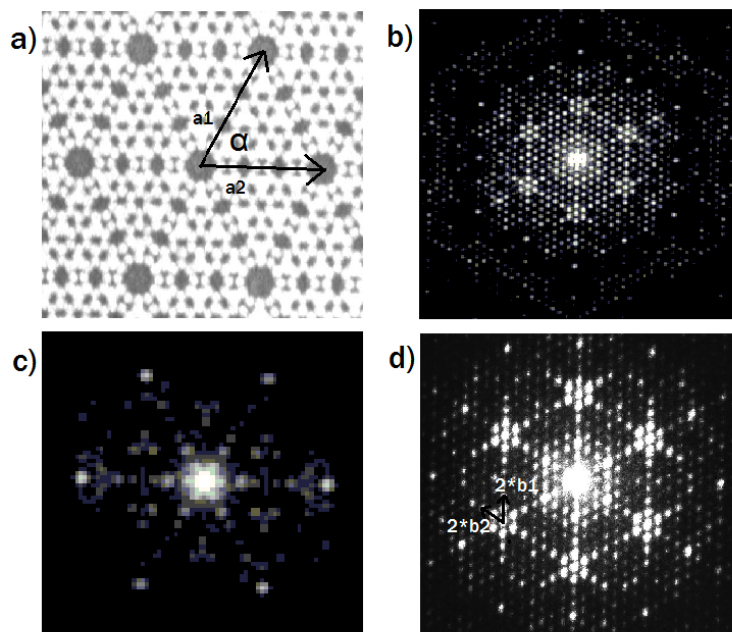
- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy_electron_diffraction.
- [2] http://users.uj.edu.pl/~ufbaran/dydaktyka/PFMS/PFMS-02_Dyfrakcja_na_kryształach.pdf.
- [3] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwazikryształ>.
- [4] <http://www.2pf.if.uj.edu.pl/cwiczenia/z17>.



Rysunek 2: Schemat drugiej konfiguracji układu doświadczalnego. [4]



Rysunek 3: Model: sieć kwadratowa (2x1) brakujące rzędy". Obraz a) sieci rzeczywistej oraz d) obraz dyfrakcyjny razem z transformatami Fouriera b) obrazu rzeczywistego i c) dyfrakcyjnego. Stałe sieci zaznaczono zgodnie z konwencją opisaną w tekście.



Rysunek 4: Model: sieć heksagonalna Si(111) 7x7". Obraz a) sieci rzeczywistej oraz d) obraz dyfrakcyjny razem z transformatami Fouriera b) obrazu rzeczywistego i c) dyfrakcyjnego. Stałe sieci zaznaczono zgodnie z konwencją opisaną w tekście. Wyznaczono miarę kąta $\alpha \approx 60^\circ$.