



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μελέτη Περίθλασης ακτίνων-Χ του υλικού  $\text{EuTiO}_3$  με  
ακτινοβολία σύγχροτον

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Παναγιώτη Παππά

Επιβλέπων: Λιαροκάπης Ευθύμιος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα  
2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μελέτη Περίθλασης ακτίνων-Χ του υλικού  $\text{EuTiO}_3$  με  
ακτινοβολία σύγχροτρον

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Παναγιώτη Παππά

Ακαδημαϊκός  
Επιβλέπων: Λιαροκάπης Ευθύμιος,  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την  
.....


Αθήνα  
2016

### **Παναγιώτης Παππάς**

© (2016) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Raman του Τομέα Φυσικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Λιαροκάπη.

## Περίληψη

Το  $\text{EuTiO}_3$  (ETO) είναι ένα πολυφερροϊκό υλικό, το οποίο είναι παραηλεκτρικό λόγω του ότι τα ιόντα  $\text{Ti}^{+4}$  που βρίσκονται στο κέντρο του οκταέδρου που σχηματίζεται από τα οξυγόνα κάθε κυψελίδας αλληλεπιδρούν με τα μαγνητικά ιόντα  $\text{Eu}^{+2}$ . Το ETO έχει πολλές παρόμοιες ιδιότητες με το  $\text{SrTiO}_3$  (STO) καθώς και τα δύο κρυσταλλώνονται στην ίδια κυβική δομή περοβσκίτη (ομάδα συμμετρίας χώρου  $\text{Pm-3m}$ ) με σχεδόν ταυτόσημες κρυσταλλικές σταθερές (3.9049 Å για το STO και 3.9052 Å για το ETO). Επιπλέον το Eu και το Sr έχουν τις ίδιες ιοντικές ακτίνες επομένως θα περίμενε κανείς τα δύο υλικά να παρουσιάζουν τις ίδιες δομικές αλλαγές. Λόγω της ύπαρξης των μαγνητικών ιόντων του Eu το ETO παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική αλλαγή φάσης στους  $T_N=5.5$  K και μια ανωμαλία στην διηλεκτρική του σταθερά στην  $T_N$ , κάτι που είναι ένδειξη της ύπαρξης μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης. Λεπτά υμένια ETO έχουν δείξει ενδιαφέρουσες ιδιότητες όσον αφορά δομικές αλλαγές φάσης υπό την επίδραση μαγνητικών πεδίων[7] ή πεδίων τάσης. Η πιθανότητα επίδρασης στη δομή ενός τέτοιου υμενίου μέσω εξωτερικών πεδίων ανοίγει τεράστιες προοπτικές για τεχνολογικές εφαρμογές. Πραγματοποιήθηκε μελέτη ενός επιταξιακού υμενίου ETO υψηλής ποιότητας με περίθλαση ακτίνων-X τόσο στον εργαστηριακό εξοπλισμό του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, όσο και σε εγκαταστάσεις σύγχροτον με σκοπό να γίνει ένας πλήρης κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός και να διερευνηθούν οι μεταβολές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο δομικός χαρακτηρισμός είναι ζωτικής σημασίας για την μετέπειτα κατανόηση της απόκρισης του υλικού σε εξωτερικά πεδία. Για αυτό τον σκοπό συνδυάσαμε τις μετρήσεις σε σύγχροτον, όπου παίρνουμε πληροφορία από μικρο ή νανοδομές στην επιφάνεια του υμενίου, με την χαρτογράφηση του αντιστρόφου χώρου ώστε να διερευνήσουμε την ύπαρξη κρυσταλλικών ατελειών και επομένως την ποιότητα της επιταξίας. Επιπλέον πραγματοποιήσαμε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών ώστε να διερευνήσουμε την ύπαρξη κάποιας δομικής αλλαγής φάσης στις χαμηλές θερμοκρασίες. Από την ανάλυση των rocking curves και των αναπαραστάσεων του αντίστροφου χώρου (reciprocal space maps) αναδεικνύεται μια έντονη mosaicity στο υμένιο κάθετα στην επιφάνειά του. Στα πειράματα σύγχροτον και σε γεωμετρία grazing incidence, παρατηρήσαμε κοντά στην επιφάνεια του υμενίου περιοχές (domains) διαστάσεων λίγων μm, καθώς και διπλά spots, που κατά πάσα πιθανότητα οφείλονται σε γεωμετρικό αποπροσανατολισμό του υμενίου ως προς το σύστημα του εργαστηρίου. Στις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών παρατηρήθηκαν μεταβολές στις θέσεις χαρακτηριστικών κορυφών σκέδασης σε θερμοκρασίες ~190K και ~90K, που υποδηλώνουν πιθανές δομικές αλλαγές φάσης. Εξ αιτίας της εγγύτητας της δεύτερης θερμοκρασιακής μεταβολής με την αλλαγή φάσης του υποστρώματος, ίσως να σχετίζεται με την αλλαγή φάσης του υποστρώματος, ενώ η άλλη θα πρέπει να αποτελεί μια νέα δομική μεταβολή, άγνωστη μέχρι στιγμής.

## Abstract

EuTiO<sub>3</sub> (ETO) is a multiferroic compound where its paraelectricity associated with the Ti<sup>4+</sup> ions in the TiO<sub>6</sub> octahedra is coupled with the magnetic degrees of freedom from the Eu<sup>2+</sup> ions. ETO shares similar properties with SrTiO<sub>3</sub> (STO) and crystallizes in the cubic structure (Pm-3m) with almost the same lattice constants ( $a=3.9052\text{\AA}$  for STO and  $a=3.9049\text{\AA}$  for ETO). Since Eu has comparable ionic radius to Sr, one expects similarity between the two compounds in their structural modifications. Due to the presence of the magnetic Eu ions, ETO presents an antiferromagnetic phase transition at  $T_N=5.5\text{K}$  and an anomaly in the dielectric constant at  $T_N$  that indicates magnetoelectric coupling. Thin films of ETO have shown interesting properties with respect to the structural phase transition as well as to novel phase transitions induced from magnetic field and strain. The possibility of inducing specific structural changes via the application of external fields opens up a vast area of technological applications of these compounds. A high quality ETO epitaxial film grown on STO was studied with XRD (at the Department of Physics of NTUA) and synchrotron XRD (At Elettra Sinchrotrone Trieste) spectroscopy in order to characterize the film and monitor any low temperature anomaly. An exact characterization of the epitaxial film is crucial for the understanding of the film's behavior under external fields. We combined the method of synchrotron XRD in order to obtain data from near surface nano-micro domains with the method of reciprocal space maps in order to reveal the nature of the defects that the film has and to reveal the quality of the epitaxy. Also we performed low temperature measurements in order to detect any low temperature structural phase transition. The analysis of the rocking curves and the reciprocal space maps revealed the presence of an out of plane mosaicity. The grazing incidence synchrotron XRD measurements revealed a near surface micro-domain structure. Also the spots from the Bragg reflections were double probably due to geometrical artifacts arising from the misalignment of the film with the laboratory reference frame. The low temperature measurements revealed anomalous changes, at  $\sim 190\text{K}$  and  $\sim 90\text{K}$ , of the peak position of characteristic reflections, which can be associated with structural phase transitions. The  $90\text{K}$  anomaly is very close to the transition temperature of the structural phase transition of STO so maybe there is a correlation between the two. The anomaly at  $190\text{K}$  seems to be a novel structural phase transition.

**Keywords:** Multiferroics, EuTiO<sub>3</sub>, Thin films, Reciprocal space map, XRD, Synchrotron XRD,

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

**Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή**

**Κεφάλαιο 2 Σκέδαση ακτίνων-Χ**

**Κεφάλαιο 3 Επιταξιακά υμένα**

**Κεφάλαιο 4 Πειραματικές διατάξεις χαρακτηρισμού υμενίων**

**Κεφάλαιο 5 Πειραματική διάταξη και μέθοδος παρασκευής**

**Κεφάλαιο 6 Φασματοσκοπική μελέτη**

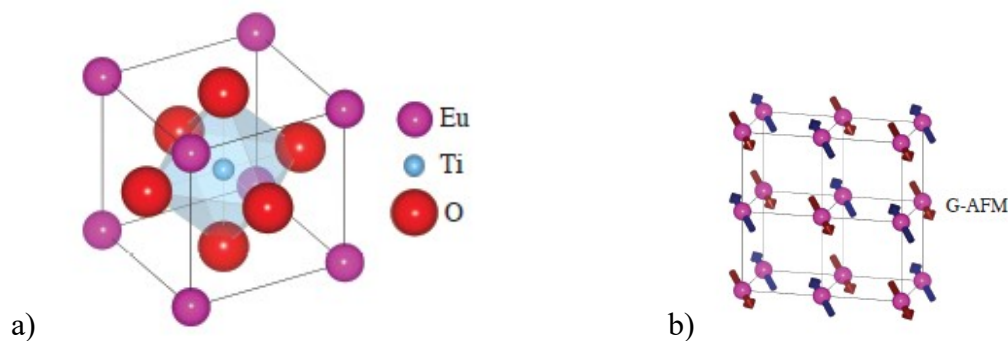
**Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα**

**Βιβλιογραφία**

## Κεφάλαιο 1

Τα πολυφερροϊκά υλικά αποτελούν μια νέα και ενδιαφέρουσα κλάση υλικών καθώς ενσωματώνουν σε ένα σύστημα παραπάνω από έναν παράγοντα τάξης. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαίτερος ενδιαφέροντα για εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Ακριβώς για αυτό το λόγω η έρευνα έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια σε αυτό τον τομέα. Εν γένει πολλά υλικά παρουσιάζουν μαγνήτιση ή πόλωση, ο συνδυασμός αυτών των δυο ιδιοτήτων σε ένα σύστημα είναι αρκετά σπάνιος, επειδή σε κάποιο βαθμό τα δύο φαινόμενα έχουν αμοιβαία αποκλειόμενους μηχανισμούς. Ενώ η μαγνήτιση προκύπτει από ισχυρά εντοπισμένα ηλεκτρόνια εν μέρει κατειλημμένων στοιβάδων (κυρίως  $f$  και  $d$ ), η πόλωση προκύπτει από διάφορους μηχανισμούς που σπάνια είναι συμβατοί με τις απαιτήσεις που αφορούν την ηλεκτρονική κατανομή ώστε να υπάρχει μαγνητική τάξη. Ένας τρόπος να παρακαμφτεί το πρόβλημα είναι μέσω περοβσκιτών χημικού τύπου  $ABO_3$ , όπου στην θέση  $A$  βρίσκεται μαγνητικό ιόν της ομάδας των λανθανιδών και στην θέση  $B$  μέταλλο μετάπτωσης, σε κατάλληλη ατομική κατάσταση ώστε να εξασφαλίζεται η δυνατότητα για σιδηροηλεκτρική αστάθεια του πλέγματος, σε αντίθεση με τις μέχρι τώρα στρατηγικές που στόχευαν σε μαγνητικές ιδιότητες που προέρχονται από το ιόν στην θέση  $B$ . Στη νέα αυτή πολύ ενδιαφέρουσα κλάση υλικών που ανήκουν στην κατηγορία των πολυφερροϊκών υλικών (multiferroics), συνυπάρχουν δύο ή περισσότεροι παράγοντες τάξης που αλληλοσυσχετίζονται. Το γεγονός ότι πολλοί τρόποι τάξης συνυπάρχουν σε ένα σύστημα δημιουργεί υλικά με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, που βρίσκονται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας.

Ένα παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι το  $EuTiO_3$  (ETO) το οποίο κρυσταλλώνεται στην δομή του περοβσκίτη (εικόνα 1.1.a) και έχει κυβική συμμετρία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ομάδα συμμετρίας χώρου  $Pm-3m$ . Επιπλέον παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου  $G$  των μαγνητικών ιόντων  $Eu^{+7}$  στους 5.5K[1] (εικόνα 1.1.b) και είναι κβαντικό παραηλεκτρικό υλικό, δηλαδή το πλέγμα του παρουσιάζει τάση προς σιδηροηλεκτρική αστάθεια μέσω ενός εγκάρσιου οπτικού τρόπου ταλάντωσης, ο οποίος όμως δεν μηδενίζεται ακόμη και στους 0K λόγω κβαντικών διακυμάνσεων[2].



Εικόνα 1.1

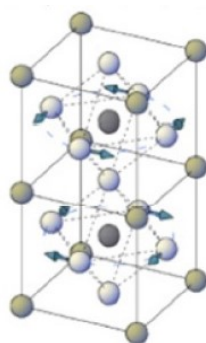
Χαρακτηριστική ιδιότητα του  $EuTiO_3$ , που του προσδίδει και τον πολυφερροϊκό χαρακτήρα του είναι ότι παρουσιάζει ισχυρή ηλεκτρομαγνητική σύζευξη σε χαμηλές θερμοκρασίες[1]. Το ETO έχει πολλές ομοιότητες με το εκτενώς μελετημένο  $SrTiO_3$  (STO)[3]. Και τα δύο υλικά έχουν σχεδόν πανομοιότυπες κρυσταλλικές σταθερές, παρουσιάζουν δομική αλλαγή φάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες[4][5] περίπου στους



282 K και υψηλές πιέσεις[6] από την κυβική (συμμετρία χώρου Pm-3m) στην τετραγωνική δομή (συμμετρία χώρου I4mcm) ενώ παρουσιάζουν πλεγματική αστάθεια ενός εγκάρσιου οπτικού τρόπου ταλάντωσης που προσεγγίζει μια αστάθεια σιδηροηλεκτρικής φύσης. Η αλλαγή φάσης στις χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στην αντίθετη περιστροφή των οκταέδρων που σχηματίζουν τα οξυγόνα (εικόνα 1.2) με αποτέλεσμα να έχουμε διπλασιασμό της θεμελιώδους κυψελίδας και νέες κρυσταλλικές σταθερές σε σχέση με αυτή της κυβικής δομής:

$$a_{\text{Tetragonal}} = \sqrt{2}a_{\text{cubic}}$$

$$c_{\text{Tetragonal}} = 2a_{\text{cubic}}$$



Εικόνα 1.2

Οι μέχρι τώρα μελέτες μας με το ETO έχουν αναδείξει μια έντονη απόκριση του υλικού στο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επιδρά στην κρυσταλλική δομή του. Επιπλέον έχουμε παρατηρήσει φαινόμενα υστέρησης σε διαδοχικούς κύκλους εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Άλλες μελέτες έχουν αναδείξει ότι λεπτά υμένια του ETO επηρεάζονται σημαντικά από μαγνητικά πεδία σχετικά μικρής έντασης σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος[7]. Το λεπτό υμένιο που μελετήσαμε στα πλαίσια αυτής της εργασίας παρασκευάστηκε στο Max Planck Institute for Solid State Research και είναι ένα υμένιο υψηλής ποιότητας πάχους 1μm αναπτυγμένο πάνω σε STO. Σκοπός της εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός του υμενίου αλλά και η μελέτη όλων των χαρακτηριστικών που παρουσιάζει σαν κρύσταλλος. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών που από την μια είχαν σκοπό να ανιχνευτεί η γνωστή αλλαγή φάσης που παρατηρείται στους 282 K αν είναι εφικτό αλλά και να δούμε πώς τα χαρακτηριστικά του υμενίου που είδαμε στον χαρακτηρισμό του επηρεάζονται από την αλλαγή της θερμοκρασίας. Αυτός ο χαρακτηρισμός του υμενίου θα αποτελέσει μια απαραίτητη βάση για τα μετέπειτα πειράματα που θα στοχεύουν στην καταγραφή της απόκρισης του υμενίου σε εξωτερικά ηλεκτρικά ή/και μαγνητικά πεδία σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά και χαμηλές θερμοκρασίες.

## Κεφάλαιο 2

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση της σκέδασης των ακτίνων Χ όπου θα παρουσιαστούν τα βασικά χαρακτηριστικά και συμπεράσματα των δυο προσεγγίσεων που γίνονται στο φαινόμενο της σκέδασης των ακτίνων-Χ, της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας.

### 2.1 Κινηματική θεωρία

Στην πιο απλή της προσέγγιση η κινηματική θεωρία υποθέτει ότι στη σκεδαζόμενη δέσμη μεταφέρεται ένα πολύ μικρό ποσό ενέργειας σε σχέση με την προσπίπτουσα με άμεση συνέπεια φαινόμενα δευτερογενών περιθλάσεων να θεωρούνται αμελητέα. Αυτή η παραδοχή είναι αρκετά ακριβής για τις περισσότερες γεωμετρίες σκέδασης και ειδικά όταν έχουμε υλικά που έχουν ασθενική σκέδαση, δηλαδή λεπτά φιλμ, επιφανειακές δομές, μικρούς κρυστάλλους με ατέλειες και περιπτώσεις diffuse scattering. Οι υποθέσεις της κινηματικής θεωρίας αποτυγχάνουν στην περίπτωση τέλειων κρυστάλλων. Παρ' όλες τις διαφορές μεταξύ της δυναμικής και της κινηματικής θεωρίας υπάρχουν κάποιες έννοιες, που θα δούμε και παρακάτω, οι οποίες είναι κοινές για τις δυο θεωρίες όπως ο παράγοντας δομής και η γεωμετρία σκέδασης.

#### 2.1.1 Ο παράγοντας δομής

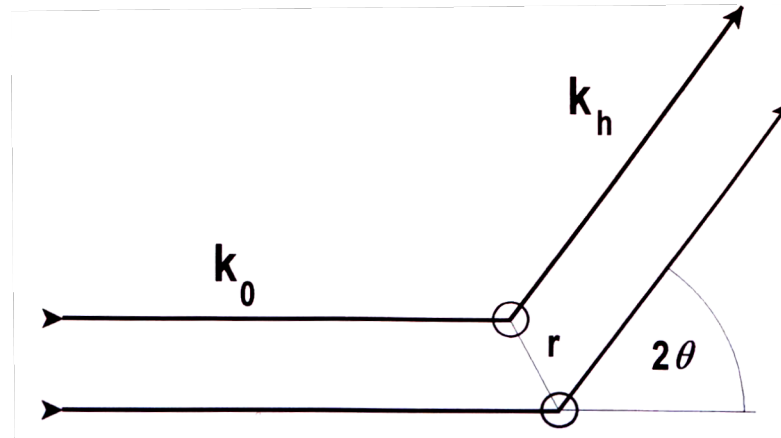
Τα κύματα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από δυο άτομα που βρίσκονται στην περιοδική δομή του κρυστάλλου και συγκεκριμένα σε μια θεμελιώδη κυψελίδα και απέχουν απόσταση  $r$  όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1 θα έχουν διαφορά φάσης:

$$\exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp(-2\pi i (hu + kv + lw)) \quad (\text{εξ } 2.1)$$

για την ανάκλαση (hkl), όπου τα  $u, k, v$  είναι οι κλασματικές συντεταγμένες του διανύσματος  $r$ . Αθροίζοντας τα κύματα που σκεδάζονται από κάθε άτομο και τις φάσεις τους για όλη την κυψελίδα παίρνουμε τον παράγοντα δομής:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(-2\pi i (hu + kv + lw)) \quad (\text{εξ } 2.2)$$

όπου  $f_i$  ο ατομικός παράγοντας σκέδασης του ατόμου  $i$ . Αυτό το μέγεθος πέρα από το άτομο στο οποίο αναφέρεται εξαρτάται και από την γωνία  $\theta$  καθώς και το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ. Η ποσότητα  $i$  παίρνει τέτοιες τιμές ώστε να διατρέξει όλα τα άτομα της κυψελίδας.



Εικόνα 2.1

Πριν γίνει περαιτέρω ανάλυση της εξίσωσης 2.2 συνοψίζουμε τις υποθέσεις που έχουμε κάνει στα πλαίσια της κινηματικής θεωρίας

1. Η σκεδαζόμενη ένταση είναι μικρή έτσι ώστε κάθε φαινόμενο επανασκέδασης να θεωρείται αμελητέο. Συνέπεια αυτού είναι ότι ο δείκτης διάθλασης είναι μονάδα
2. Το σημείο της παρατήρησης των σκεδαζόμενων ακτίνων-Χ είναι σε απόσταση πολύ μεγαλύτερη από οποιοδήποτε σύμφωνα σκεδάζοντα όγκο.
3. Τα σκεδαζόμενα κύματα από διαφορετικά άτομα είναι σχεδόν παράλληλα.

Ο ατομικός παράγοντας σκέδασης υπολογίζεται θεωρώντας τα ηλεκτρόνια του εκάστοτε ατόμου σαν κλασικούς ταλαντωτές οι οποίοι τίθενται σε εξαναγκασμένη ταλάντωση με την παρουσία του πεδίου των ακτίνων-Χ και στην συνέχεια επανεκπέμπουν ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος με αυτό που τα έθεσε σε ταλάντωση. Αυτή η ελαστική σκέδαση, ή αλλιώς σκέδαση Thomson των ακτίνων-Χ σε γωνία  $2\theta$  σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία περιγράφεται από την σχέση:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{C^2 r_e^2}{R^2} \quad (\text{εξ 2.3})$$

Όπου  $I$  η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $I_0$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $R$  η απόσταση παρατήρησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $r_e$  ή λεγόμενη ακτίνα του ηλεκτρονίου η οποία δίνεται από την σχέση:

$$r_e = \frac{e}{mc^2} \quad (\text{εξ 2.4})$$

όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου και  $m$  η μάζα ηρεμίας του. Η παράμετρος  $C$  στην εξίσωση 2.3 εξαρτάται από την πόλωση. Αν η πόλωση των ακτίνων  $X$  είναι κάθετη στο επίπεδο διασποράς τότε  $C=1$  και τότε έχουμε  $\sigma$  πόλωση. Εάν οι ακτίνες  $X$  είναι πολωμένες παράλληλα στο επίπεδο διασποράς τότε  $C=\cos(2\theta)$  και έχουμε  $\pi$  πόλωση. Για την περίπτωση ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου η μόνη παράμετρος που προσδιορίζει τη γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης είναι η παράμετρος  $C$ . Η υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν κλασικοί ταλαντωτές, παρότι δεν είναι ακριβής, δεν αποτελεί και πολύ λάθος προσέγγιση της συμπεριφοράς τους στην περίπτωση της σκέδασης Thomson. Στην περίπτωση πολύ μικρών γωνιών  $2\theta$

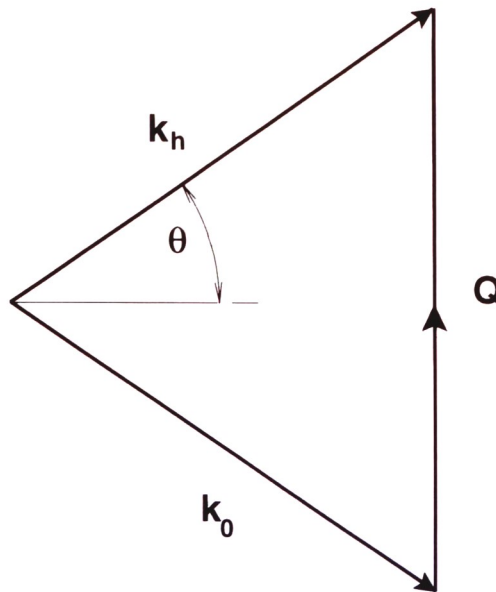
μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλα τα ηλεκτρόνια είναι συγκεντρωμένα σε μια περιοχή και σκεδάζουν σύμφωνα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ο ατομικός παράγοντας σκέδασης να ισούται με τον παράγοντα σκέδασης του ηλεκτρονίου επί τον ατομικό αριθμό του εκάστοτε ατόμου. Στην περίπτωση όμως όπου  $2\theta \neq 0$ , τότε πρέπει να λάβουμε υπόψη και την φάση, καταλήγοντας έτσι σε κάτι παρόμοιο με τον παράγοντα δομής, μόνο που δεν θα έχουμε άθροισμα αλλά ολοκλήρωση, μιας και η κατανομή των ηλεκτρονίων θεωρείται συνεχής:

$$f_i = \int_{space} p(r) \exp(2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \quad (\text{εξ 2.5})$$

Όπου  $\vec{Q} = \vec{k}_h - \vec{k}_0$  με  $\vec{k}_0$  το διάνυσμα της προσπίπτουσας δέσμης και  $\vec{k}_h$  το διάνυσμα σκέδασης, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2. Το μέτρο του διανύσματος  $Q$  όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2 είναι:

$$Q = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{εξ 2.6})$$

Στην εξίσωση 2.5 το μέγεθος  $p(r)dV$  είναι η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε έναν όγκο  $dV$  σε απόσταση  $r$  από τον πυρήνα και συνεπώς το μέγεθος  $p(r)$  είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανότητας. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η σκεδαζόμενη ένταση είναι ο μετασχηματισμός Fourier της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Τέλος παρατηρούμε ότι για ένα δεδομένο άτομο ο ατομικός παράγοντας σκέδασης είναι μόνο συνάρτηση του  $Q$ .



Εικόνα 2.2

### 2.1.2 Σκέδαση από λεπτά υμένια

Έχοντας κατά νου τις απαιτήσεις της κινητικής θεωρίας θα μπορούσαμε να πούμε ότι η περίπτωση όπου το μέσο σκέδασης είναι ένα λεπτό υμένιο τότε αυτές έχουν ισχύ και άρα σε αυτό το πλαίσιο μπορούμε να προσεγγίσουμε την σκέδαση των ακτίνων-X από ένα τέτοιο υμένιο [8]. Όπως και πριν αθροίζουμε τα σκεδαζόμενα κύματα από

διαφορετικές κυψελίδες που απέχουν  $\vec{r}_i$  από την αρχή του καρτεσιανού συστήματος που έχουμε ορίσει, επιτρέποντας έτσι μια διαφορά φάσης μεταξύ των κυμάτων της μορφής  $\vec{r}_i \cdot \vec{Q}$ . Μπορούμε να ορίσουμε επομένως μια συνάρτηση J που θα περιγράψει την συμβολή όλων αυτών των σκεδαζόμενων κυμάτων και θα έχει την μορφή:

$$J = \sum_i \exp(2\pi i \vec{r}_i \cdot \vec{Q}) \quad (\text{εξ 2.7})$$

Η άθροιση στην συνάρτηση J γίνεται για όλες τις κυψελίδες του κρυστάλλου. Το συνολικό πλάτος σκέδασης είναι το  $A = F_{hkl} J$  όπου  $F_{hkl}$  ο παράγοντας δομής για την ανάκλαση (hkl). Άρα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα συσχετίζεται με το τετράγωνο του πλάτους και επομένως θα έχει την μορφή:

$$I = F_{hkl}^2 J^2 \quad (\text{εξ 2.8})$$

Προσπαθώντας κανείς να υπολογίσει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από έναν μικρό σχετικά κρύσταλλο μπορεί να κάνει την υπόθεση ότι ο κρύσταλλος του πρόκειται για ένα παραλληλεπίπεδο διαστάσεων  $n_1 a_1$  επί  $n_2 a_2$  επί  $n_3 a_3$  όπου  $a_1, a_2, a_3$  είναι τα μοναδιαία διανύσματα που ορίζουν την θεμελιώδη κυψελίδα και  $n_1, n_2$  και  $n_3$  ο αριθμός των κυψελίδων στις τρεις διαστάσεις που εκτείνεται ο κρύσταλλος. Επομένως η συνάρτηση συμβολής J παίρνει την μορφή:

$$J = \sum_{n_1=1}^{n_1} \exp(2\pi i n_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{Q}) \sum_{n_2=1}^{n_2} \exp(2\pi i n_2 \vec{a}_2 \cdot \vec{Q}) \sum_{n_3=1}^{n_3} \exp(2\pi i n_3 \vec{a}_3 \cdot \vec{Q}) \quad (\text{εξ 2.9})$$

Στην εξίσωση 2.9 δεν εκφράζεται ρητά, αλλά οι τιμές του μέτρου του Q θα πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg σαν απαραίτητη συνθήκη για να έχουμε σκέδαση. Έτσι οι δυνατές τιμές είναι της μορφής  $Q = 1/d_{hkl}$ , όπου  $d_{hkl}$  είναι η απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων με δείκτες Miller h, k και l. Με βάση την εικόνα 2.2 καταλαβαίνουμε ότι η συνθήκη Bragg πληρείται όταν  $\vec{Q} = \vec{h}$  με  $|\vec{h}| = 1/d_{hkl}$ . Η διεύθυνση του  $\vec{h}$  είναι κάθετη στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl) και, όπως θα δούμε και αργότερα, το διάνυσμα  $\vec{h}$  είναι πρακτικά ένα διάνυσμα του αντιστρόφου χώρου.

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό και για τον χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων είναι να δούμε πως τροποποιείται η σκεδαζόμενη ένταση αν υποθέσουμε ότι υπάρχει για κάποιο λόγο μια μικρή απόκλιση από την συνθήκη Bragg για τυχόν κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Αυτή την απόκλιση από την συνθήκη Bragg θα την παρατηρούμε με ένα διάνυσμα απόκλισης q και άρα πλέον θα ισχύει ότι  $\vec{Q} = \vec{h} + \vec{q}$ . Παίρνοντας για παράδειγμα μια από τις διευθύνσεις στο χώρο έχουμε ότι

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{Q} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{h} + \vec{q}) = \vec{a}_1 \cdot \vec{h} + \vec{a}_1 \cdot \vec{q} \quad (\text{εξ 2.10})$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 2.10 είναι απλά ο πρώτος δείκτης Miller δηλαδή το  $h$ . Επομένως αυτός ο όρος στην συνάρτηση συμβολής γίνεται 1 αφού  $\exp(2\pi i n) = 1$ . Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.10 δίνει την εξής συνάρτηση συμβολής:

$$J_1 = \sum_{n_1=1}^{n_1} \exp(2\pi i n_1 q_1) = \frac{\sin(\pi n_1 q_1)}{\sin(\pi q_1)} \quad (\text{εξ 2.11})$$

Όπως είπαμε το  $q_1$  είναι η συνιστώσα του  $\vec{q}$  στον πρώτο άξονα (που είναι στην πράξη άξονας του αντιστρόφου χώρου). Άρα γενικεύοντας την έκφραση για την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταλήγουμε στην σχέση:

$$I = F_{hkl}^2 J^2 = F_{hkl}^2 \frac{\sin^2(\pi n_1 q_1)}{\sin^2(\pi q_1)} \frac{\sin^2(\pi n_2 q_2)}{\sin^2(\pi q_2)} \frac{\sin^2(\pi n_3 q_3)}{\sin^2(\pi q_3)} \quad (\text{εξ 2.12})$$

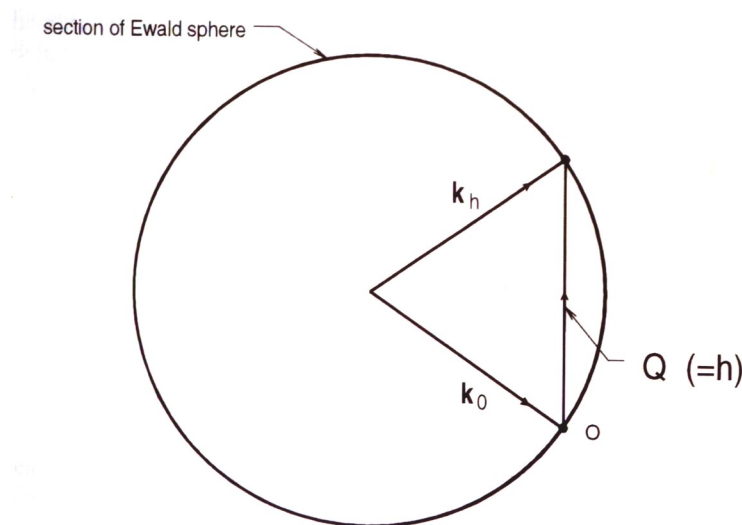
Από την εξίσωση 2.12 καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

1. Η σκέδαση είναι ισχυρή μόνο όταν το  $\vec{q}$  έχει τιμή πολύ κοντά στο μηδέν. Η ασθενής σκέδαση από τα άτομα ενισχύεται από την ενισχυτική συμβολή διαδοχικών επιπέδων ατόμων που σκεδαζουν σε φάση. Επομένως η τεχνική περίθλασης ακτινών-Χ μελετάει πρακτικά ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση από έναν μεγάλο αριθμό ατομικών επιπέδων.
2. Ο πρώτος μηδενισμός της 2.12 συμβαίνει για  $n_i q_i = 1$  επομένως το εύρος της κορυφής σκέδασης μεταβάλλεται αντίστροφα σε σχέση με τον αριθμό των ατόμων. Άρα κρυσταλλίτες με έναν περιορισμένο αριθμό μεγέθους μικρότερου των μερικών νανομέτρων αναμένεται να δίνουν διευρυμένες κορυφές.
3. Η ένταση των κορυφών σκέδασης όσο και της ολοκληρωμένης έντασης είναι ανάλογη του  $|F_h|^2$
4. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη του όγκου του κρυστάλλου. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση λεπτών επιταξιακών υμενίων όπου η επιφάνειά τους είναι αρκετά πιο μεγάλη από το μέγεθος της δέσμης, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα είναι ανάλογη του πάχους τους.
5. Για μεγάλους μονοκρυσταλλους η κινητική θεωρία προβλέπει εξαιρετικά λεπτά εύρη κορυφών, κάτι που δεν παρατηρείται στην πράξη και εκεί απαιτείται η χρήση της δυναμικής θεωρίας.

### 2.1.3 Γεωμετρία αντιστρόφου χώρου [8]

Όπως έχουμε ήδη δει, η ιδέα του αντιστρόφου χώρου παίζει κυρίαρχο ρόλο στην ερμηνεία πειραμάτων σκέδασης ακτινών-Χ καθώς, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, οι εικόνες περίθλασης ακτινών-Χ από μονοκρυσταλλους και επιταξιακά φιλμ δεν είναι τίποτα άλλο παρά απεικονίσεις του μετασχηματισμού Fourier του αντιστρόφου πλέγματος του κρυστάλλου. Μια άλλη σημαντική έννοια είναι η σφαίρα του Ewald. Από την στιγμή που ασχολούμαστε αποκλειστικά με την

ελαστική σκέδαση των ακτινών-Χ το μέτρο των διανυσμάτων  $k_0, k_h$  είναι πάντα ίσο με  $1/\lambda$ . Επομένως μια σφαίρα ακτίνας  $1/\lambda$  μπορεί να ορίσει όλα τα πιθανά διανύσματα της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης. Αυτή η σφαίρα είναι η σφαίρα του Ewald. Από το κέντρο της σφαίρας του Ewald διέρχεται το διάνυσμα της προσπίπτουσας δέσμης και καταλήγει στην αρχή των αξόνων που έχουμε ορίσει ενώ το διάνυσμα της σκεδαζόμενης δέσμης ξεκινά πάλι από το κέντρο της σφαίρας του Ewald και καταλήγει σε ένα οποιοδήποτε σημείο πάνω στην επιφάνεια της σφαίρας. Το διάνυσμα σκέδασης ξεκινά από την αρχή των αξόνων και καταλήγει στο σημείο όπου καταλήγει και το διάνυσμα της σκεδαζόμενης δέσμης. Στην εικόνα 2.3 φαίνεται μια δισδιάστατη αναπαράσταση της σφαίρας του Ewald στον αντίστροφο χώρο.



Εικόνα 2.3

Κάποιοι κανόνες σχετικά με τον αντίστροφο χώρο είναι οι εξής :

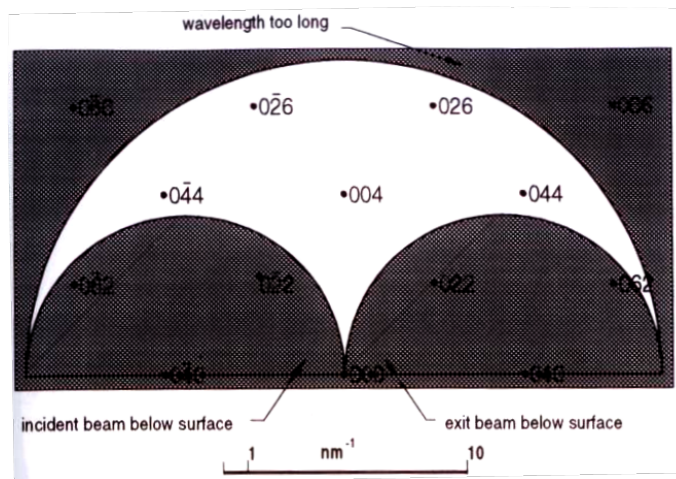
1. Το μέτρο στον αντίστροφο χώρο είναι αντίστροφη μονάδα μήκους
2. Όλες οι διευθύνσεις του πραγματικού χώρου διατηρούνται στον αντίστροφο χώρο
3. Τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου κατασκευάζονται από κάθε ένα από τα επίπεδα του πραγματικού-ευθύ χώρου ως εξής,
  - a. Η διεύθυνση του διανύσματος είναι κάθετη στο επίπεδο του πραγματικού χώρου.
  - b. Το μέτρο του διανύσματος είναι το αντίστροφο της απόστασης των αντίστοιχων επιπέδων στον ευθύ χώρο.
4. Το τέλος κάθε διανύσματος που ξεκινά από την αρχή των αξόνων είναι ένα σημείο του αντιστρόφου πλέγματος.

Επομένως, οι άξονες του αντιστρόφου χώρου είναι κάθετοι στα επίπεδα (100), (010) και (001) του ευθύ χώρου. Στην ειδική περίπτωση που έχουμε κρύσταλλο κυβικής, τετραγωνικής ή ορθορομβικής συμμετρίας ισχύει επίσης ότι οι άξονες του αντιστρόφου χώρου είναι παράλληλοι στις διευθύνσεις [100],[010] και [001]

του ευθύ χώρου. Οι γενικοί τύποι παραγωγής των αξόνων του αντιστρόφου χώρου από αυτούς του ευθύ είναι οι εξής:

$$a_1^* = \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot [a_2 \times a_3]}, \quad a_2^* = \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot [a_3 \times a_1]}, \quad a_3^* = \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot [a_1 \times a_2]}$$

Στην εικόνα 2.4 έχει σχεδιαστεί ο αντίστροφος χώρος του πυριτίου με επιφάνεια το επίπεδο (001) και η σφαίρα του Ewald που αντιστοιχεί στην ακτινοβολία Cu K $\alpha$ . Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να δούμε ποιες ανακλάσεις μπορούν να παρατηρηθούν, καθώς είναι αυτές που βρίσκονται πάνω στη σφαίρα του Ewald



Εικόνα 2.4

### 2.2.1 Δυναμική θεωρία [9]-[12]

Η υπόθεση της κινητικής θεωρίας ότι η μεταφορά ενέργειας στην σκεδαζόμενη δέσμη είναι μηδενική αποτυγχάνει πλήρως όταν δεν έχουμε πολύ λεπτά φιλμ ή πολύ μικρούς κρυσταλλίτες. Όσο το πάχος του κρυστάλλου αυξάνεται υπάρχει ένας κορεσμός της σκεδαζόμενης έντασης λόγω επιπλέον φαινομένων συμβολής που λαμβάνουν χώρα. Η εξίσωση που περιγράφει την σκεδαζόμενη ένταση σαν συνάρτηση του πάχους του κρυστάλλου-φιλμ λόγω αυτών των φαινομένων αποκτά έντονο μη γραμμικό χαρακτήρα. Κεντρική ιδέα της δυναμικής θεωρίας είναι η αντιμετώπιση των ακτίνων-X της προσπίπτουσας αλλά και της περιθλώμενης δέσμης με βάση την πραγματική τους φύση: δηλαδή λύνουμε ένα πρόβλημα διάδοσης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην ύλη, στην κλασική του προσέγγιση τουλάχιστον στο βαθμό που δεν μιλάμε για φαινόμενα συντονισμού.

Προκειμένου να κατανοήσουμε τι κύματα παράγονται εσωτερικά και εξωτερικά του κρυστάλλου, όταν αυτός φωτίζεται με ακτίνες-X, ξεκινάμε από τις εξισώσεις του Maxwell που καθορίζουν την διάδοσή τους:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{εξ 2.13})$$

Έχουμε κάνει σιωπηρά την υπόθεση ότι στις συχνότητες των ακτίνων-X για τις οποίες μιλάμε, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυστάλλου είναι μηδέν και η



μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μονάδα. Για να προχωρήσουμε πρέπει να εισάγουμε κάπως πρώτον τα χαρακτηριστικά των ακτινών-X, οι οποίες φωτίζουν το δείγμα και τις ιδιότητες του κρυστάλλου. Η πολωσιμότητα[13] του κρυστάλλου όσον αφορά την σκέδαση ακτινών-X μπορεί να αποδοθεί με ένα άθροισμα Fourier της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας για όλα τα διανύσματα  $\vec{h}$  του αντιστρόφου χώρου:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_h \chi_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (\text{εξ 2.14})$$

και το  $\chi_h$  μπορεί να γραφεί σε σχέση με τον παράγοντα δομής ως:

$$\chi_h = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_h \quad (\text{εξ 2.15})$$

Όπου V ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας με βάση την οποία υπολογίστηκε ο παράγοντας δομής. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι ο δείκτης διάθλασης για τις ακτίνες -X είναι σχεδόν μονάδα κάνουμε κάποιες απλοποιήσεις της εξίσωσης 2.13 και απαλείφοντας τον μαγνητικό παράγοντα καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\nabla \times \nabla \times D = -\frac{(1 + \chi)}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} \quad (\text{εξ 2.16})$$

Η μερική διαφορική εξίσωση 2.16 έχει λύσεις κυματικές συναρτήσεις. Έχοντας στο μυαλό μας την απαίτηση ικανοποίησης της συνθήκης Bragg καταλαβαίνουμε ότι αυτές οι κυματικές συναρτήσεις αφορούν επίπεδα κύματα ή άθροισμα επιπέδων κυμάτων. Στην συνέχεια θα ακολουθηθεί η σύμβαση ότι τα κυματανύσματα  $\vec{K}_0, \vec{K}_h$  αναφέρονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου και τα κυματανύσματα  $\vec{k}_0, \vec{k}_h$  στο εξωτερικό του κρυστάλλου. Στο εσωτερικό του κρυστάλλου τα επιτρεπόμενα κυματανύσματα πρέπει να διατηρούν την ορμή με βάση την εξίσωση:

$$\vec{K}_0 + \vec{h} = \vec{K}_h \quad (\text{εξ 2.17})$$

Η εξίσωση 2.17 ονομάζεται συνθήκη Laue. Όπως παρατηρούμε η συνθήκη Laue είναι λιγότερο 'αυστηρή' σε σχέση με τον νόμο του Bragg καθώς δεν απαιτείται πια να ισχύει ότι  $|\vec{K}_0| = |\vec{K}_h| = 1/\lambda$ , παρόλα αυτά και πάλι περιμένουμε ισχυρή περίθλαση κοντά στην συνθήκη Bragg.

Τα κύματα που υπάρχουν μέσα στο κρύσταλλο θα πρέπει να έχουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου. Συνεπώς η λύση της διαφορικής εξίσωσης 2.16 θα πρέπει να έχει την μορφή κυμάτων Bloch:

$$\vec{D} = \sum_h \vec{D}_h \exp(-2\pi i \vec{K}_h \cdot \vec{r}) \quad (\text{εξ 2.18})$$

όπου το κυματανύσμα  $\vec{K}_h$  συνδέεται με την εξίσωση 2.17. Ένα ποιοτικό επιχείρημα που δικαιολογεί την επιλογή μας να απαιτούμε οι λύσεις της διαφορικής να έχει την μορφή κυμάτων Bloch είναι ότι τα κύματα που θα αναπτύσσονταν στο εσωτερικό του

κρυστάλλου και δεν θα 'τηρούσαν' την συμμετρία του θα βρίσκονταν σε κατάσταση ισχυρής απόσβεσης. Στην προσέγγιση που κάνουμε θεωρούμε ότι μέσα στον κρύσταλλο μόνο δυο δέσμες είναι αρκετά ισχυρές και διαδίδονται η περιθλώμενη και η εμπρόσθια περιθλώμενη δέσμη, όπου πρακτικά η πρώτη είναι δέσμη που προκύπτει μετά την περίθλαση και η δεύτερη είναι η συνέχεια της προσπίπτουσας. Με βάση αυτήν την υπόθεση οι εξισώσεις του Maxwell [12] για την διάδοση μέσα στον κρύσταλλο εκφράζονται με βάση τους δυο όρους  $D_h, D_0$  που αφορούν ακριβώς τις δυο δέσμες που προαναφέραμε:

$$\begin{aligned} \left[ k^2(1 + \chi_0) - \overline{K_0} \cdot \overline{K_0} \right] D_0 + k^2 C \chi_h D_h &= 0 \\ \left[ k^2(1 + \chi_0) - \overline{K_h} \cdot \overline{K_h} \right] D_h + k^2 C \chi_h D_0 &= 0 \quad (\text{εξ 2.19}) \end{aligned}$$

Η παράμετρος C είναι η παράμετρος πόλωσης και ισούται με  $C = \overline{D_0} \cdot \overline{D_h}$ . Για την περίπτωση της σ πόλωσης η τιμή του είναι μονάδα και το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου είναι κάθετο στο επίπεδο διασποράς, ενώ στην περίπτωση της π πόλωσης η τιμή του είναι  $\cos(2\theta_B)$  και το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου είναι παράλληλο στο επίπεδο διασποράς. Εφαρμόζοντας την εξίσωση 2.17, όπου επειδή το h είναι πραγματικό, ισχύει ότι  $\text{Im}(\overline{K_0}) = \text{Im}(\overline{K_h})$  και επομένως για να απλοποιήσουμε την λύση 2.19 εισάγουμε πάλι την έννοια των παραμέτρων απόκλισης  $a_0, a_h$ . Αυτοί οι παράμετροι εκφράζουν την απόκλιση των κυματανυσμάτων από την κινηματική προσέγγιση  $|\overline{k_0}| = |\overline{k_h}| = 1/\lambda$  και ορίζονται ως:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2k} \left[ \overline{K_0} \cdot \overline{K_0} - k^2(1 + \chi_0) \right] \\ a_h &= \frac{1}{2k} \left[ \overline{K_h} \cdot \overline{K_h} - k^2(1 + \chi_0) \right] \end{aligned} \quad (\text{εξ 2.20})$$

Επιπλέον  $a_0 a_h = k^2 C^2 \chi_h \chi_h$ . Ο λόγος των πλατών της ηλεκτρικής μετατόπισης για τις δύο δέσμες μας δίνει και την βασική εξίσωση της δυναμικής θεωρίας για την προσέγγιση των δύο δεσμών:

$$\frac{D_h}{D_0} = \frac{2a_0}{C \chi_h k} = \frac{C \chi_h k}{2a_h} \quad (\text{εξ 2.21})$$

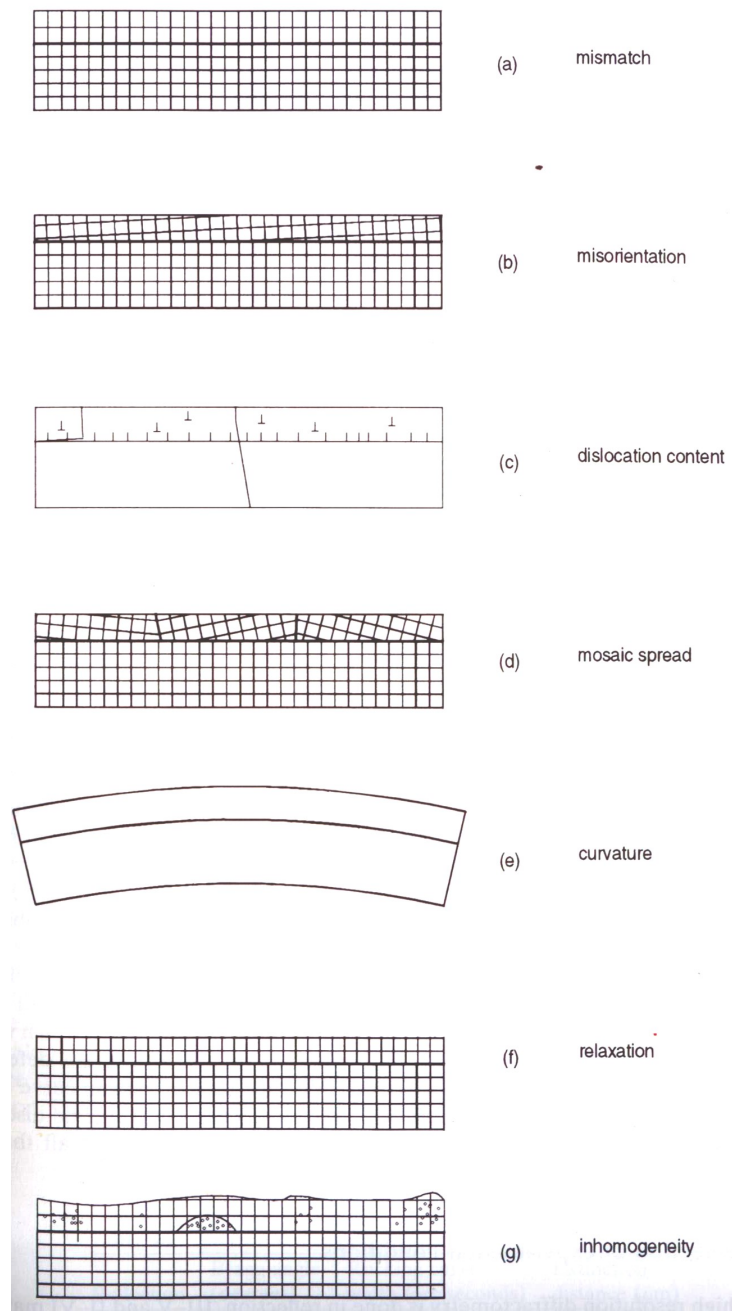
και επίσης

$$\left( \frac{D_h}{D_0} \right)^2 = \frac{a_0 \chi_h}{a_h \chi_h} \quad (\text{εξ 2.22})$$

## Κεφάλαιο 3

### 3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τα βασικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα επιταξιακά λεπτά υμένια και την πειραματική προσέγγιση που ακολουθεί κανείς ώστε να μπορέσει να κάνει έναν πλήρη χαρακτηρισμό του υμενίου. Ειδικά στην χρήση λεπτών υμενίων στις τεχνολογικές εφαρμογές η ανάγκη ακριβούς προσδιορισμού όλων των ιδιοτήτων του υμενίου παίζει καθοριστικό ρόλο, αφού επηρεάζει και αλλάζει ραγδαία τις υπόλοιπες φυσικές του ιδιότητες αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο αστοχίας της διάταξης. Τα βασικά χαρακτηριστικά που μπορεί να εμφανίζει ένα λεπτό υμένιο κατά την παρασκευή του, που αποτελούν πρακτικά αποκλίσεις από την ιδεατή περίπτωση όπου έχουμε ανάπτυξη ενός τέλει μονοκρυστάλλου πάνω στο υπόστρωμα, εξαρτώνται πρώτα και κύρια από την συσχέτιση των φυσικών ιδιοτήτων που έχει το υμένιο με το υπόστρωμα. Καταρχάς, αν η διαφορά των κρυσταλλικών σταθερών μεταξύ του υμενίου και του υποστρώματος είναι σημαντική, μπορεί να έχουμε το λεγόμενο mismatch που οδηγεί πρακτικά στην δημιουργία μιας κατανομής τάσεων στο υμένιο ή/και σε παραμόρφωσή του. Όταν το mismatch ξεπεράσει μια τιμή που εξαρτάται από τα συγκεκριμένα υλικά, μπορεί να έχουμε πρακτικά αποκόλληση του φιλμ όπου πλέον έχει τις κρυσταλλικές σταθερές που θα είχε αν ήταν μονοκρυστάλλος και όχι την κρυσταλλική σταθερά που του ‘επιβάλλει’ το υπόστρωμα. Άλλες ‘παρεκκλίσεις’ των επιταξιακών λεπτών υμενίων είναι η ύπαρξη αποπροσανατολισμού μεταξύ φιλμ υποστρώματος, εμφάνιση dislocations που μπορεί να έχουν διάφορες μορφές (Threading dislocations, edge dislocations κλπ), καμπυλότητα συνολικά του υμενίου η/και ύπαρξη μωσαϊκότητας (mosaicity) δηλαδή περιοχές του υμενίου που έχουν κλίση μεταξύ τους. Τέλος μπορεί να υπάρχει συνολική ανομοιογένεια στο φιλμ, δηλαδή το υμένιο να μην επιδεικνύει όλα τα χαρακτηριστικά, από άποψη κρυσταλλικής δομής και defects σε όλη την έκτασή του. Στην εικόνα 3.1 φαίνεται η μορφή αυτών των defects που αναφέραμε.



Εικόνα 3.1

Όπως προαναφέραμε, το πιο βασικό χαρακτηριστικό που πρέπει να προσδιοριστεί πρώτα είναι το mismatch της κρυσταλλικής σταθεράς υμενίου-υποστρώματος. Η ύπαρξη mismatch (δηλαδή  $\delta d$ ) ή κλίσης (δηλαδή  $\delta\theta$ ) θα μας δώσει διπλές (ή πολλαπλές εν γένει) κορυφές στην rocking curve. Υπενθυμίζουμε ότι rocking curve είναι η καταγραφή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από μια γωνία  $\theta_B$  ενός συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού επιπέδου. Καταλαβαίνουμε δηλαδή ότι με τον σχεδιασμό του κατάλληλου πειράματος και την καταγραφή της μορφής της rocking curve και την σύγκριση της σε κάποιες περιπτώσεις με την μορφή της κορυφής που αντιστοιχεί στο ίδιο κρυσταλλογραφικό επίπεδο στο  $2\theta$  scan μπορούμε να κάνουμε

έναν χαρακτηρισμό του υμενίου ως προς τα defects που έχει. Στον πίνακα 3.1 συνοψίζονται οι επιδράσεις που έχουν τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υμενίου στην μορφή της rocking curve.

Χαρακτηριστικά υλικού	Επίδραση στην rocking curve	Χαρακτηριστικά που το διαφοροποιούν
Mismatch	Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Δεν αλλάζει με περιστροφή του δείγματος
Misorientation	Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Αλλάζει πρόσημο με περιστροφή του δείγματος
Dislocations	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση δεν εξαρτάται από το μέγεθος της δέσμης ούτε από την θέση πάνω στο φιλμ
Mosaicity	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το μέγεθος της δέσμης μέχρι το μέγεθος των περιοχών που εμφανίζουν το mosaicity
Curvature	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση αλλάζει γραμμικά με το μέγεθος της δέσμης και η κορυφή μετακινείται συμμετρικά ανάλογα με την θέση πάνω στο υμένιο
Relaxation	Αλλάζει ο Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Διαφορετική επίδραση σε συμμετρικές και ασύμμετρες ανακλάσεις
Thickness	Επηρεάζει την ένταση των κορυφών	Η ολοκληρωμένη ένταση αυξάνει με το πάχος του υμενίου μέχρι μια τιμή
Inhomogeneity	Η μορφή αλλάζει ανάλογα με την θέση πάνω στο δείγμα	Μπορεί να γίνει χαρτογράφηση μεμονωμένων χαρακτηριστικών

Πίνακας 3.1

### 3.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων του υμενίου

Για να δούμε πως πειραματικά μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που αναφέραμε προηγουμένως θα κάνουμε την υπόθεση ότι έχουμε ένα υμένιο με πάχος που κυμαίνεται από 0.5μm μέχρι 5μm το οποίο παρουσιάζει λόγω mismatch μια ευδιάκριτη κορυφή δίπλα σε αυτή του υποστρώματος. Θεωρούμε ότι έχουμε καταγράψει την rocking curve μιας συμμετρικής ανάκλασης (της (001) για παράδειγμα αφού δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο).

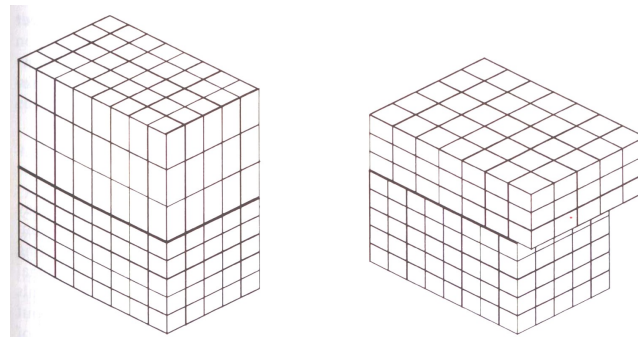
#### 3.2.1 Mismatch

Η διαφορά της κορυφής του υποστρώματος από αυτή του υμενίου έχει καταγραφεί και ως την ονομάσουμε  $\delta\theta$ . Αυτή η διαφορά σχετίζεται με την αλλαγή της απόστασης των επιπέδων που είναι παράλληλα στην επιφάνεια του υμενίου (εικόνα 3.2) και δίνεται από την σχέση:

$$\delta d / d = -\delta\theta \cot \theta \quad (\text{εξ 3.1})$$

Παρατηρούμε ότι αυτή η παράμετρος μπορεί να υπολογιστεί κατευθείαν από την στιγμή που έχουμε την rocking curve. Εδώ όμως πρέπει να έχουμε στο μυαλό μας ότι το επιταξιακό υμένιο είναι περιορισμένο καθώς ‘αναγκάζεται’ τουλάχιστον στα πρώτα στρώματα που αναπτύσσονται να υιοθετεί την κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος, και πολλές φορές αποκτά μια παραμόρφωση. Επομένως αυτό το mismatch που υπολογίσαμε δεν ταυτίζεται με το mismatch που θα βρίσκαμε αν χρησιμοποιούσαμε την τιμή της κρυσταλλικής σταθεράς που έχει υπό κανονικές συνθήκες το υλικό του υμενίου. Ο υπολογισμός του πραγματικού mismatch,  $m$ , όπως ονομάζεται, χρησιμοποιεί τις κρυσταλλικές σταθερές του υμενίου  $a_l$  και του  $a_s$  υποστρώματος υπό κανονικές συνθήκες και δίνεται από τον τύπο:

$$m = (a_l - a_s) / a_s \quad (\text{εξ 3.2})$$



Εικόμα 3.2

### 3.2.2 Σύνθεση

Στην περίπτωση που έχουμε πρακτικά ένα υμένιο που αποτελείται από ένα κράμα μπορούμε με βάση το νόμο του Vegard [14] να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του κάθε συστατικού με βάση την κρυσταλλική σταθερά, δεδομένου ότι ο νόμος του Vegard δίνει μια γραμμική σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής σταθεράς και της συγκέντρωσης του συστατικού που προσθέτουμε.

### 3.2.3 Αποπροσανατολισμός του υποστρώματος ( Substrate misorientation)

Τα υποστρώματα είναι συχνά κομμένα σε μια συγκεκριμένη γωνία σε σχέση με κάποια διεύθυνση. Αυτό σημαίνει ότι μετά την ανάπτυξη του υμενίου θα υπάρχει ένας σχετικός αποπροσανατολισμός των αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων του υμενίου σε σχέση με αυτές του υποστρώματος. Ο τρόπος για να μετρήσουμε τον αποπροσανατολισμό είναι να περιστρέψουμε το δείγμα  $180^\circ$  και να δούμε αν θα μετακινηθεί η κορυφή που αντιστοιχεί σε μια γωνία Bragg που διαλέξαμε. Αν μετακινηθεί αυτή η μετακίνηση είναι περίπου η διπλάσια της γωνίας αποπροσανατολισμού.

### 3.2.4 Κλίση (Tilt) [8]

Αν το υμένιο έχει κάποια κλίση σε σχέση με το υπόστρωμα θα δούμε μια μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο υμένιο σε σχέση με αυτή του υποστρώματος χωρίς να έχει αλλάξει κάτι στην σύνθεση του υμενίου. Η μετατόπιση της κορυφής λόγω ύπαρξης της μικρής απόκλισης μεταβάλλεται ανάλογα με την απόλυτη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σε σχέση με την επιφάνεια, θεωρώντας ότι το δείγμα περιστρέφεται περί τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να διαχωρίσουμε το splitting λόγω ύπαρξης απόκλισης σε σχέση με αυτό που προέρχεται καθαρά από lattice mismatch. Επομένως, θεωρώντας ότι το δείγμα μας έχει περιστραφεί γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του κατά γωνία  $a$ , η αναμενόμενη μετατόπιση της κορυφής του υμενίου από την θέση που θα είχε αν δεν υπήρχε καθόλου απόκλιση είναι  $\beta \cos a$ , όπου  $\beta$  η γωνία απόκλισης. Για να μετρήσουμε το πραγματικό splitting χρειάζεται να περιστρέψουμε το δείγμα  $180^\circ$  σε σχέση με την αρχική του θέση και να πάρουμε τον μέσο όρο του splitting ως εξής:

$$\delta\theta = (\delta\theta_0 + \delta\theta_{180}) / 2 \quad (\text{εξ 3.3})$$

Παρόλα αυτά η εξίσωση 3.3 δεν φτάνει ώστε να προσδιορίσουμε σωστά την πραγματική απόκλιση διότι δεν γνωρίζουμε αν η πρώτη μας μέτρηση (δηλαδή για περιστροφή  $0^\circ$  του δείγματος γύρω από άξονα κάθετο στην επιφάνεια) ήταν στην διεύθυνση όπου η απόκλιση έχει την μέγιστη τιμή της. Χρειάζεται επομένως να γίνει και μια τρίτη μέτρηση (συνήθως γίνεται σε  $90^\circ$  περιστροφή σε σχέση με την αρχική θέση), όπου η απόκλιση τη κορυφής που μετρήσαμε στις τρεις (ή και παραπάνω) μετρήσεις σχηματίζουν μια ημιτονοειδή καμπύλη. Η μέγιστη απόκλιση που παρατηρούμε σε αυτή την ημιτονοειδή καμπύλη είναι και η πραγματική τιμή της απόκλισης. Συγκεκριμένα ας υποθέσουμε ότι στο δείγμα μας έχουμε πραγματοποιήσει τρεις μετρήσεις για  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  και  $180^\circ$  και έχουμε καταγράψει τις αντίστοιχες τιμές του splitting  $\Delta_0, \Delta_{90}, \Delta_{180}$  οι οποίες εξαρτώνται από την γωνία απόκλισης που την έχουμε συμβολίσει  $\beta$  και από την γωνία  $\omega$  που είναι η αρχική γωνία του δείγματος περί τον κάθετο στην επιφάνεια άξονα. Οι τιμές του splitting που καταγράψαμε εκφράζονται με τις εξής σχέσεις:

$$\Delta_0 = \beta \cos \omega \quad (\text{εξ 3.4})$$

$$\Delta_{90} = \beta \cos(90 + \omega) = -\beta \sin \omega \quad (\text{εξ 3.5})$$

$$\Delta_{180} = \beta \cos(180 + \omega) = -\beta \cos \omega \quad (\text{εξ 3.6})$$

Από τις εξισώσεις 3.4 και 3.5 έχουμε:

$$\tan \omega = \frac{\Delta_{90}}{\Delta_0} \quad (\text{εξ 3.7})$$

Αντικαθιστώντας την (3.7) σε κάποιες από τις προηγούμενες μπορούμε να βρούμε την γωνία  $\beta$  που αντιστοιχεί στην απόκλιση.

### 3.2.5 Εξαρθρώσεις (Dislocations)

Οι εξαρθρώσεις αναπτύσσονται κυρίως σε δυο περιπτώσεις. Η πρώτη είναι η περίπτωση όπου έχουμε μια διεπιφάνεια με μεγάλο mismatch, επομένως

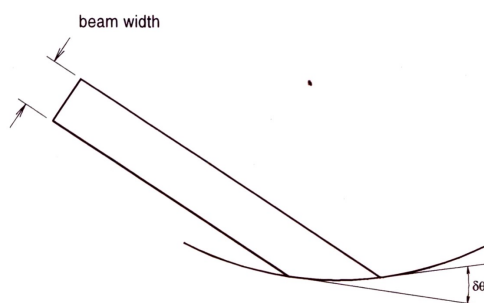
εμφανίζονται εξαρθρώσεις στην διεπιφάνεια προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν τις αναπτυσσόμενες τάσεις. Η δεύτερη περίπτωση είναι να αναπτυχθούν εξαρθρώσεις μέσα στο ίδιο το υμένιο κατά την διάρκεια της ανάπτυξής του, λόγω παραδείγματος χάρις εγκλεισμάτων που παγιδεύτηκαν στο κρυσταλλικό πλέγμα του αναπτυσσόμενου υμενίου ή λόγω πλαστικών παραμορφώσεων που προέκυψαν από θερμικές ή μηχανικές τάσεις. Η ανάπτυξη εξαρθρώσεων στην διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος και υμενίου επιδρά όπως είδαμε καθοριστικά στην κατανομή που θα έχουν οι τάσεις μέσα στο υμένιο. Η ύπαρξη εξαρθρώσεων μπορεί να εμφανιστεί σε μετρήσιμες μετατοπίσεις ασύμμετρων κορυφών. Βέβαια όσο οι δομές γίνονται όλο και πιο περίπλοκες είναι όλο και πιο δύσκολο να ξεχωρίσουμε ποιο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί σε ύπαρξη εξαρθρώσεων στην διεπιφάνεια και πιο στην μορφολογία του υμενίου του ίδιου. Για αυτό πολλές φορές η τοπογραφία μπορεί να δώσει μια ξεκάθαρη εικόνα για την κατανομή των εξαρθρώσεων στο υμένιο. Εν γένει οι εξαρθρώσεις μέσα στα υμένια δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο προσανατολισμό και άρα έχουμε κατά μέσο όρο συνεισφορά προς όλες τις διευθύνσεις. Επομένως αναμένουμε μια διεύρυνση της rocking curve και όχι μια μετατόπισή της προς μια συγκεκριμένη φορά. Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει την διεύρυνση σε σχέση με μια εκτίμηση της πυκνότητας των εξαρθρώσεων[15]:

$$\rho = \frac{\beta^2}{9b^2} \quad (\text{εξ } 3.8)$$

Όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα των εξαρθρώσεων σε  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta$  είναι η διεύρυνση της rocking curve σε ακτίνια και  $b$  είναι το διάνυσμα Burger σε εκατοστά[16].

### 3.2.6 Καμπυλότητα και μωσαικότητα (Curvature and mosaicity)

Εάν το δείγμα μας έχει καμπυλωθεί τότε θα υπάρχει μια διεύρυνση στην rocking curve. Εάν υποθέσουμε ότι η ακτίνα καμπυλότητας είναι  $R$  και η διάμετρος της δέσμης είναι  $s$ , η γωνιακή αλλαγή της γωνίας πρόσπτωσης πάνω στο δείγμα θα είναι  $s/R$  όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3

Ο προσδιορισμός της καμπυλότητας γίνεται εύκολα με το να μετατοπίζεται το δείγμα κατά  $x$  και να μετράμε την αλλαγή  $\delta\theta$  της απόλυτης θέσης της κορυφής Bragg και επομένως η ακτίνα καμπυλότητας είναι:

$$R = s / \delta\theta \quad (\text{εξ } 3.9)$$

Η εξίσωση 3.9 μας δίνει την καμπυλότητα με βάση έναν άξονα κάθετο στο επίπεδο διασποράς, εάν υπάρχει κλίση και προς την άλλη διεύθυνση μπορεί να χρειαστεί να περιστραφεί το δείγμα κατά  $90^\circ$  και να ξαναγίνει η ίδια μέτρηση ώστε να προσδιοριστεί και η άλλη συνιστώσα. Έχοντας παρατηρήσει κανείς ότι το δείγμα του παρουσιάζει καμπυλότητα αν γνωρίζει το μέτρο ελαστικότητας και έχει μετρήσει τις



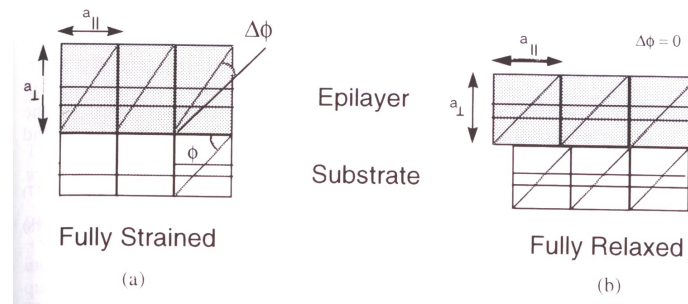
ακριβείς διαστάσεις του δείγματος μπορεί να χρησιμοποιήσει τους κλασικούς τύπους της κάμψης και να έχει μια καλή εκτίμηση των τάσεων που έχουν αναπτυχθεί στο δείγμα. Στον πίνακα 3.2 φαίνονται ενδεικτικά κάποια μεγέθη καμπυλότητας και διευρύνσεις της rocking curve για υμένα ημιαγωγών III-IV και χρήση ακτινοβολίας Cu K $\alpha$

Μέγεθος δέσμης (mm)	Ακτίνα καμπυλότητας (m)	Διεύρυνση rocking curve (arc seconds)
5	100	10
5	20	50
1	100	2
1	20	10
0.5	100	1
0.5	20	5

Πίνακας 3.2

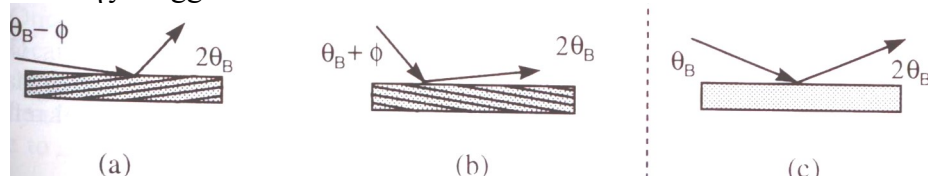
### 3.2.7 Relaxation [8][17]

Προκειμένου να εξεταστεί αν ένα φιλμ είναι υπό τάση, δηλαδή αν έχει παραμορφωθεί έτσι ώστε να έχει υιοθετήσει τις κρυσταλλικές σταθερές του υποστρώματος στο επίπεδο παράλληλα σε αυτό ή αν είναι relaxed (εικόνα 3.3) πρέπει να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές σταθερές του παράλληλα στην επιφάνεια (in plane) και κάθετα σε αυτήν (out of plane). Για την πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούμε μια συμμετρική ανάκλαση ενώ για την δεύτερη μια ασύμμετρη με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη γωνία με την επιφάνεια.



Εικόνα 3.4

Από τις εξισώσεις 3.4 και 3.7 είναι εμφανές ότι ο διαχωρισμός των κορυφών (splitting) μεταβάλλεται αν περιστρέψουμε το δείγμα κατά 180° γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του. Αντιθέτως στην περίπτωση του διαχωρισμού λόγω mismatch η περιστροφή δεν έχει κάποια επίδραση. Επομένως πραγματοποιώντας κανείς πειράματα grazing incidence ή grazing exit μπορεί να ξεχωρίσει τον διαχωρισμό των κορυφών λόγω tilt ή πραγματικού mismatch. Στην εικόνα 3.5 φαίνονται οι γεωμετρίες αυτών των δυο τεχνικών σε σχέση με την κλασική γεωμετρία σκέδασης Bragg.



### Εικόνα 3.5

Έστω ότι κάνουμε δυο μετρήσεις, μια σε γεωμετρία grazing incidence και μια σε γεωμετρία grazing exit και μετράμε αντίστοιχα δυο spitting  $\Delta\theta_i$  και  $\Delta\theta_e$  τα οποία θα είναι διαφορετικά λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας. Πιο συγκεκριμένα για τις δυο γεωμετρίες έχουμε:

$$\text{Grazing incidence:} \quad \Delta\theta_i = \delta\theta + \delta\varphi \quad (\text{εξ 3.10})$$

$$\text{Grazing exit:} \quad \Delta\theta_e = \delta\theta - \delta\varphi \quad (\text{εξ 3.11})$$

Επομένως με βάση τις εξισώσεις 3.10 και 3.11 μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές  $\delta\theta$  και  $\delta\varphi$ . Ας θεωρήσουμε για απλότητα ότι το υλικό του υποστρώματος έχει κυβική συμμετρία με κρυσταλλική σταθερά  $a_s$ . Ορίζουμε ότι το μήκος κύματος των ακτινών-X είναι  $\lambda$ , η γωνία Bragg είναι  $\theta$  και  $\varphi$  η γωνία του κρυσταλλογραφικού επιπέδου ανάκλασης και της φυσικής επιφάνειας. Η πρώτη περίπτωση που εξετάζουμε είναι το υμένιο να έχει υιοθετήσει την κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος στο επίπεδο και να έχει μια τετραγωνική παραμόρφωση κατά τον άξονα ανάπτυξης, δηλαδή  $a_l = b_l = a_s$  όπου  $a_l$  και  $b_l$  οι κρυσταλλικές σταθερές του υμενίου. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 3.10 και 3.11 και γνωρίζοντας τα  $\lambda$ ,  $\theta_s, \varphi_s$  έχουμε:

$$\theta_l = \theta_s + \delta\theta \quad (\text{εξ 3.12})$$

$$\varphi_l = \varphi_s + \delta\varphi \quad (\text{εξ 3.13})$$

Από την εξίσωση των αποστάσεων των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της τετραγωνικής δομής:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_l^2} + \frac{l^2}{c_l^2} \quad (\text{εξ 3.14})$$

Υποθέτουμε ότι η επιφάνεια του κρυστάλλου είναι η (001) ο τύπος που δίνει την γωνία μεταξύ δυο κρυσταλλογραφικών επιπέδων στην τετραγωνική δομή είναι η:

$$\sec^2 \varphi_l = \frac{c_l^2}{l^2} \left\{ \frac{h^2 + k^2}{a_l^2} + \frac{l^2}{c_l^2} \right\} \quad (\text{εξ 3.15})$$

Συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις καταλήγουμε σε μια έκφραση για τις κρυσταλλικές σταθερές:

$$c_l = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta_l \cos \varphi_l} \quad (\text{εξ 3.16})$$

και

$$a_l = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta_l} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{l^2}} \quad (\text{εξ 3.17})$$

Το επί τοις εκατό relaxation υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$R = \frac{a_l - a_s}{a_l^R - a_s} \times 100 \quad (\text{εξ 3.18})$$

Όπου  $a_l^R$  είναι η κρυσταλλική σταθερά της κυβικής δομής του υλικού του υμενίου όταν δεν είναι στην μορφή επιταξιακού υμενίου. Εάν γνωρίζουμε τον λόγο Poisson του υμενίου για οποιεσδήποτε διαξονικές τάσεις  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$  η τάση στην τρίτη διεύθυνση είναι:

$$\varepsilon_{zz} = -(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \left\{ \frac{\nu}{1-\nu} \right\} \quad (\text{εξ 3.19})$$

Αφού  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{(a_l^R - a_l)}{a_l^R}$  και  $c_l = a_l^R(1 + \varepsilon_{zz})$  προκύπτει ότι:

$$c_l = a_l^R \left[ 1 - \frac{2(a_l^R - a_l)}{a_l^R} \right] \left\{ \frac{\nu}{1-\nu} \right\} \quad (\text{εξ 3.20})$$

$$a_l^R = \frac{c_l - 2a_l \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right)}{1 - 2 \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right)} \quad (\text{εξ 3.21})$$

Έχοντας κανείς υπολογίσει με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα την τιμή της κρυσταλλικής σταθεράς  $a_l^R$  μπορεί επί παραδείγματι με βάση το νόμο Vegard να υπολογίσει την σύσταση του υμενίου αν αυτό είναι ένας μεικτός κρύσταλλος.

### 3.2.8 Thickness

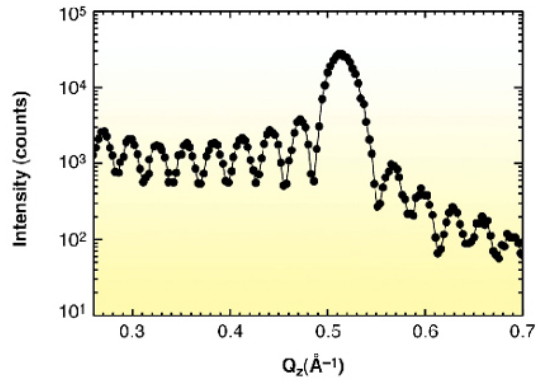
Μια από τις βασικές επιδράσεις που έχει το πάχος του υμενίου στο περιθλασίγραμμα είναι η σχετική ένταση των κορυφών του υμενίου σε σχέση με αυτές του υποστρώματος. Αν η υπό μελέτη δομή είναι απλή τότε η ένταση της κορυφής του υμενίου αυξάνει μονότονα με το πάχος του. Το μέγεθος που εξετάζουμε είναι η ολοκληρωμένη ένταση δηλαδή το εμβαδόν κάτω από την κορυφή και όχι το ύψος της κορυφής καθώς επί παραδείγματι η ύπαρξη εξαρθρώσεων μπορεί να κοντύνει αλλά ταυτόχρονα να φαρδύνει μια κορυφή με αποτέλεσμα αν κανείς παρατηρούσε μόνο το ύψος της και ήθελε να βγάλει κάποιο συμπέρασμα για το πάχος του υμενίου να οδηγηθεί σε λάθη. Στην εικόνα 3.6 βλέπουμε το παράδειγμα μιας rocking curve, όπου πλευρικά από την κορυφή του υμενίου βλέπουμε κάποιες ταλαντώσεις που ονομάζονται thickness fringes. Η προέλευση τους είναι η συμβολή των διαδοχικών ανακλάσεων που κάνουν οι ακτίνες X στην διεπιφάνεια υμενίου υποστρώματος και είναι ένα πολύ καλό μέσο για να μετράμε το πάχος του υμενίου. Ας υποθέσουμε ότι αυτές οι κορυφές συμβολής έχουν μια απόσταση μεταξύ τους  $\Delta\theta_p$ . Στην περίπτωση που είμαστε σε reflection mode ισχύει ο τύπος :

$$\Delta\theta_p = \frac{\lambda \sin(\theta \pm \varphi)}{t \sin 2\theta_B} \quad (\text{εξ 3.22})$$

Όπου  $\varphi$  είναι η γωνία μεταξύ του κρυσταλλογραφικού επιπέδου που περιθλά και της φυσικής επιφάνειας του υμενίου. Το πρόσημο '+' αντιστοιχεί στην γεωμετρία grazing incident ενώ το '-' στην γεωμετρία grazing exit. Από την εξίσωση 3.22 μπορούμε να καταλήξουμε σε έναν τύπο για το πάχος του υμενίου παίρνοντας σαν παράδειγμα την περίπτωση συμμετρικής ανάκλασης:

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_p \cos\theta_B} \quad (\text{εξ 3.23})$$

Η εξίσωση 3.23 βλέπουμε ότι δεν εξαρτάται με κάποιον τρόπο από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού παρά μόνο από την γωνία Bragg και την γεωμετρία του πειράματος. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περιοχή των ακτίνων X ο δείκτης διάθλασης που κανονικά θα εμφανιζόταν στον τύπο είναι σχεδόν ένα για όλα τα υλικά.



Εικόνα 3.6

## Κεφάλαιο 4

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε κάποια βασικά χαρακτηριστικά που αφορούν τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται στον χαρακτηρισμό και τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων υμενίων είτε αυτές αφορούν συμβατικές διατάξεις εργαστηρίου είτε αφορούν διατάξεις σε εγκαταστάσεις συγχρότρου.

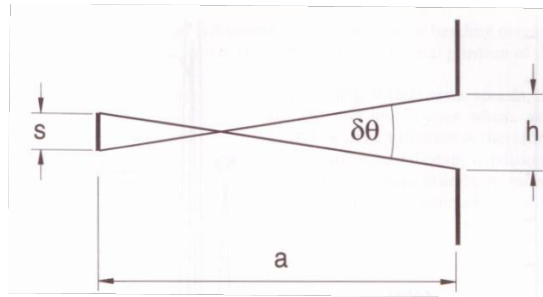
### 4.1 Διάταξη ενός άξονα (single-axis diffraction) [8]

Με βάση τα όσα έχουμε πει για την περίθλαση των ακτινών-X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός υλικού, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι το μόνο που χρειάζεται για να μελετήσουμε πειραματικά ένα υλικό με χρήση περίθλασης ακτινών-X είναι μια πηγή ακτινών, το δείγμα και ο ανιχνευτής. Μια τέτοια διάταξη, που θα ονομάζεται μονού άξονα (single axis) καθώς ο μόνος άξονας που μεταβάλλεται η πορεία των ακτινών-X είναι από το δείγμα στον ανιχνευτή, έχει το βασικό μειονέκτημα ότι καταρρίπτει την υπόθεση που έχουμε κάνει ότι τα κύματα των ακτινών-X που αλληλεπιδρούν με το υλικό μας είναι επίπεδα κύματα. Το πρακτικό αποτέλεσμα ενός τέτοιου πειράματος θα ήταν η παρατήρηση rocking curves με πολύ μεγάλο εύρος λόγω της εγγενούς απόκλισης (divergence) της δέσμης με αποτέλεσμα ο χαρακτηρισμός του υμενίου αν είναι αδύνατος. Η απόκλιση που παρουσιάζει η δέσμη μιας πηγής είναι συνάρτηση του μεγέθους της πηγής  $h$ , του μεγέθους της σχισμής που είναι μπροστά από την πηγή  $s$  και της απόστασης  $a$  της πηγής από το δείγμα όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1. Όλα αυτά τα μεγέθη συνδέονται με την απόκλιση της δέσμης με την σχέση:

$$\delta\theta = \frac{h+s}{a} \quad (\text{εξ 4.1})$$

Ένα τυπικό παράδειγμα  $h=0.4\text{mm}$ ,  $s=1\text{mm}$ ,  $a=500\text{mm}$  και άρα η απόκλιση υπολογίζεται στα  $\delta\theta \sim 500$  arc seconds. Αυτή η τιμή είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από το εύρος της rocking curve τέλειων κρυστάλλων που κυμαίνεται από λίγα arc seconds μέχρι λίγες δεκάδες arc seconds.

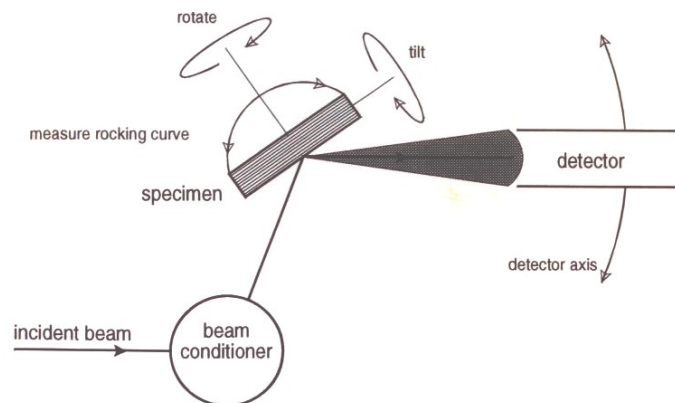
Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει με την χρήση μια τέτοιας διάταξης είναι ότι το φασματικό εύρος των χαρακτηριστικών γραμμών ακτινών-X είναι της τάξης του  $\delta\lambda/\lambda 10^{-4}$ . Στην περίπτωση χρήσης πηγής χαλκού εάν έχουμε ταυτόχρονη περίθλαση από την  $K_{\alpha 1}$  και την  $K_{\alpha 2}$  αυτή η τιμή αυξάνεται κατά μια τάξη μεγέθους και γίνεται  $10^{-3}$ . Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ότι για να γίνουν αξιόπιστες μετρήσεις υψηλής ανάλυσης είναι απαραίτητος ο περιορισμός τόσο της χωρικής απόκλισης της δέσμης όσο και της απόκλισης του μήκους κύματος. Στις διατάξεις των περιθλασιμέτρων υψηλής ανάλυσης (high resolution) αυτοί οι στόχοι επιτυγχάνονται με κατάλληλη διαμόρφωση της δέσμης (beam conditioning) και μονοχρωματισμό της (monochromatization)



Εικόνα 4.1

#### 4.2 Διατάξεις υψηλής ανάλυσης διπλού-τριπλού άξονα (double-triple axis high resolution ) [8]

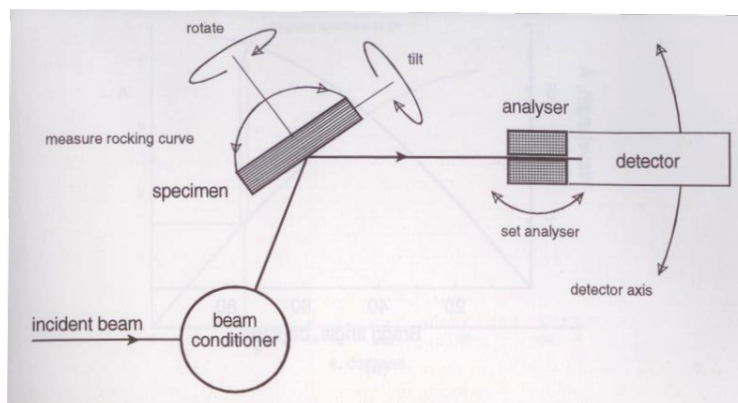
Στην εικόνα 4.2 βλέπουμε την τυπική διάταξη ενός συστήματος υψηλής ανάλυσης. Το μέρος της διάταξης που αναφέρεται ως beam conditioner διαμορφώνει την δέσμη ώστε να έχει περιορισμένη απόκλιση και εύρος μήκους κύματος με μια σειρά από περιθλαστικά στοιχεία και στοιχεία περιορισμού γωνίας τα οποία μπορούν να περιορίζουν χωρικά την δέσμη.



Εικόνα 4.2

Μια τέτοια διάταξη ονομάζεται διάταξη διπλού άξονα (double axis) όπου ο ‘πρώτος’ άξονας είναι ο άξονας ρύθμισης της διαμόρφωσης της δέσμης (beam conditioner) και ο δεύτερος άξονας είναι ο άξονας που γίνεται η περιστροφή του δείγματος ώστε να προσπελαστούν όλες οι ανακλάσεις Bragg. Εδώ να σημειώσουμε ότι η αναφορά σε διατάξεις διπλού άξονα, μονού άξονα κλπ δεν λαμβάνει υπόψη γενικά τους διάφορους άξονες κίνησης και περιστροφής που μπορεί να περιλαμβάνει ένα περιθλασίμετρο κατά την λειτουργία του παρά μόνο τους βασικούς άξονες που καθορίζουν την μέτρηση και την ακρίβειά της. Σε ένα περιθλασίμετρο διπλού άξονα ο ανιχνευτής μετράει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη γωνία (acceptance angle). Για να αυξήσουμε την γωνιακή ακρίβεια της μέτρησης μας μπορούμε να προσθέσουμε έναν αναλύτη κρύσταλλο, ένα κρύσταλλο υψηλής καθαρότητας που είναι προσανατολισμένος σε μια συγκεκριμένη γωνία Bragg ενός κρυσταλλογραφικού του επιπέδου ώστε να μας δώσει ακόμα πιο μεγάλη ακρίβεια στις μετρούμενες ανακλάσεις Bragg. Μια τέτοια διάταξη ονομάζεται τριπλού άξονα (triple axis) με τον τρίτο άξονα να είναι ο άξονας ρύθμισης του

αναλύτη κρύσταλλου. Μια παράσταση ενός περιθλασιμέτρου τριπλού άξονα φαίνεται στην εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3

Σε σχέση με τη διάταξη διπλού άξονα η διάταξη τριπλού άξονα μπορεί να έχει πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά η ένταση που φτάνει εν τέλει στον ανιχνευτή λόγω της ύπαρξης του αναλύτη κρύσταλλου είναι αρκετά μειωμένη, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες μετρήσεις να απαιτούν πολύ περισσότερο χρόνο σε σχέση με αυτές που πραγματοποιούνται σε διάταξη διπλού άξονα.

Στην συνέχεια του κεφαλαίου θα δούμε τα βασικά χαρακτηριστικά μετρήσεων τριπλού άξονα καθώς, εκμεταλλευόμενος κανείς την υψηλή ακρίβειά του, μπορεί να πραγματοποιήσει μετρήσεις χαρτογράφησης του αντιστρόφου χώρου (reciprocal space mapping), οι οποίες μπορούν να μας δώσουν εξαιρετικές πληροφορίες για την μορφή της επιταξιακής ανάπτυξης.

#### 4.3 Μετρήσεις τριπλού άξονα (triple axis diffractometry) [8]

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, οι μετρήσεις διπλού άξονα περιλαμβάνουν έναν ‘ανοιχτό’ ανιχνευτή με την έννοια ότι γίνεται ολοκλήρωση της σκέδασης σε όλες τις γωνίες που αντιστοιχούν στην γωνία του ανοίγματος του ανιχνευτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, λεπτομέρειες και πληροφορίες για την μορφή των κορυφών που προκύπτουν από τις συγκεκριμένες ιδιαιτερότητες της μορφής του υμενίου είτε να χάνονται, είτε να μην ξεχωρίζουν, καθώς ένας μεγάλος όγκος πληροφορίας πρακτικά ολοκληρώνεται ταυτόχρονα και άρα χάνεται. Με την προσθήκη του αναλύτη κρύσταλλου στις μετρήσεις τριπλού άξονα είναι εφικτό να μελετάμε με ακρίβεια την κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης για τις διάφορες κατευθύνσεις σκέδασης. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν, επί παραδείγματι, η καταγραφή της σκέδασης από defects του κρυστάλλου που μπορεί να σκεδάζουν σε συγκεκριμένες διευθύνσεις και έτσι η συνεισφορά τους να μπορεί να διαχωριστεί από defects άλλης ποιότητας ή και από την σκέδαση του τέλει κρύσταλλου.

##### 4.3.1 Διάταξη τριπλού άξονα

Στην εικόνα 4.3 είδαμε την βασική δομή μιας διάταξης τριπλού άξονα όπου, όπως αναφέραμε, η βασική διαφορά της από μια διάταξη διπλού άξονα είναι η μείωση της γωνίας παρατήρησης (acceptance angle) του ανιχνευτή με την χρήση του αναλύτη

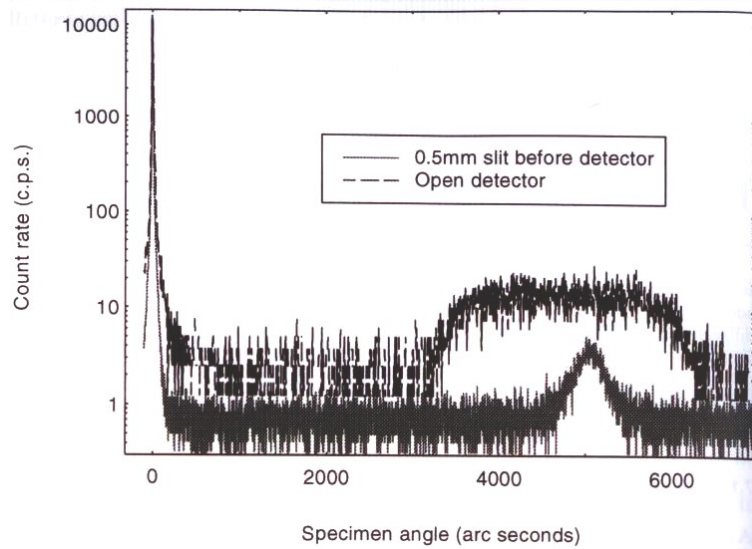
κρύσταλλου. Προκειμένου να είναι δυνατή η επίτευξη της ακρίβειας στην μέτρηση, πέρα από την άρτια σχεδίαση του πειράματος, υπάρχουν και μια σειρά απαιτήσεις που αφορούν την λειτουργία του ίδιου του περιθλασίμετρου. Η πρώτη αφορά την ακρίβεια των μηχανικών μερών. Είναι υψίστης σημασίας ο άξονας που κινεί τον ανιχνευτή να μπορεί να είναι σε ακριβή σύζευξη με τον άξονα κίνησης του δείγματος με ακρίβεια καλύτερη από arc second. Τυχαίες αποκλίσεις από την άριστη σύζευξη θα οδηγήσουν σε 'θόρυβο' στον αντίστροφο χώρο, ενώ συστηματικές αποκλίσεις θα οδηγήσουν σε συστηματικές παραμορφώσεις της εικόνας του αντιστρόφου χώρου. Η απόλυτη ακρίβεια δεν είναι τόσο σημαντική καθώς συνήθως οι χαρτογραφήσεις του αντιστρόφου χώρου (reciprocal space maps) μελετώνται συνήθως ποιοτικά και όχι τόσο ποσοτικά.

Όσον αφορά την διάταξη του beam conditioner, αποτελείται από έναν τέλειο κομμένο κρύσταλλο, συνήθως γερμανίου, όπου η δέσμη κάνει συνήθως τέσσερις ανακλάσεις προτού κατευθυνθεί προς το δείγμα. Διαφοροποιήσεις στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας παίζουν ρόλο στην ανάλυση, καθώς σχεδόν όλοι οι σημαντικοί παράγοντες έχουν μια εξάρτηση  $1/\lambda$ . Ο αποκλεισμός της  $K_{a2}$  κορυφής είναι συνήθως επαρκής και γίνεται με την χρήση μιας σχισμής μετά τον beam conditioner.

#### 4.3.2 Διάκριση παραμόρφωσης του πλέγματος (lattice strain) και κλίσης (tilt)

Μια από τις δυνατότητες που μας δίνουν τα πειράματα τριπλού και διπλού άξονα είναι να είναι εφικτή η διάκριση των κλίσεων που μπορεί να παρουσιάζουν περιοχές του υμενίου ή των παραμορφώσεων του πλέγματος. Στην εικόνα 4.4 βλέπουμε επί παραδείγματι: Εικόνα (α), ένα υμένιο με κατανομή των αποστάσεων μεταξύ των επιπέδων λόγω κάποιας τάσης. Στην εικόνα (β) έχουμε την περίπτωση υμενίου με περιοχές που έχουν κλίση η μια με την άλλη. Με βάση το νόμο του Bragg η γωνία σκέδασης καθορίζει την τιμή της απόστασης  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Καθώς το δείγμα περιστρέφεται κρυσταλλίτες με διαφορετικές κλίσεις θα ικανοποιούν διαδοχικά την συνθήκη Bragg και άρα η κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης θα δώσει ένα μέτρο της κατανομής των κλίσεων. Εάν έχουμε περιοχές του κρυστάλλου με διαφορετικό  $d$ , τότε απλή περιστροφή του δείγματος δεν θα δώσει έντονη σκέδαση και άρα δεν θα πάρουμε πληροφορία για την ύπαρξη της κατανομής των  $d$ . Αν όμως πραγματοποιήσουμε μια μέτρηση όπου ο αναλυτής κρύσταλλος (επομένως και ο ανιχνευτής) σαρώνει την διεύθυνση  $2\theta$  σε συγχρονισμό και με την περιστροφή του δείγματος (σάρωση  $\theta$ ) και μάλιστα με διπλάσιο ρυθμό, τότε περιοχές του κρυστάλλου που μπορεί να έχουν έναν διαφορετικό  $d$  θα δώσουν σκέδαση την οποία θα την καταγράψει ο ανιχνευτής. Από την άλλη, αν είχαμε μια περιοχή με ίδιο  $d$  αλλά με μια κλίση σε σχέση με την αρχική, τότε παρόλο που η συνθήκη Bragg ικανοποιείται, η σκεδαζόμενη δέσμη από την κεκλιμένη περιοχή θα κοπεί από τον αναλύτη κρύσταλλο και άρα δεν θα ανιχνευτεί. Παρατηρώντας την εικόνα 4.4 φαίνεται ξεκάθαρα η ποιοτική διαφορά στην διακριτική ικανότητα των δυο τεχνικών (διπλού και τριπλού άξονα με χρήση slit πριν τον ανιχνευτή). Στις μετρήσεις διπλού άξονα δεν μπορεί να διαχωριστεί η κλίση από την αλλαγή των αποστάσεων των επιπέδων. Στις μετρήσεις τριπλού άξονα η συνάρτηση ανάλυσης (resolution function) στο επίπεδο διασποράς είναι η τομή δύο διανυσμάτων: του διανύσματος της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης. Αυτή η τομή έχει μία διαπλάτυνση λόγω του γωνιακού εύρους του μονοχρωμάτορα και του αναλύτη κρύσταλλου καθώς και μια παραμόρφωση λόγω του εύρους του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και της κατακόρυφης απόκλισης της δέσμης.

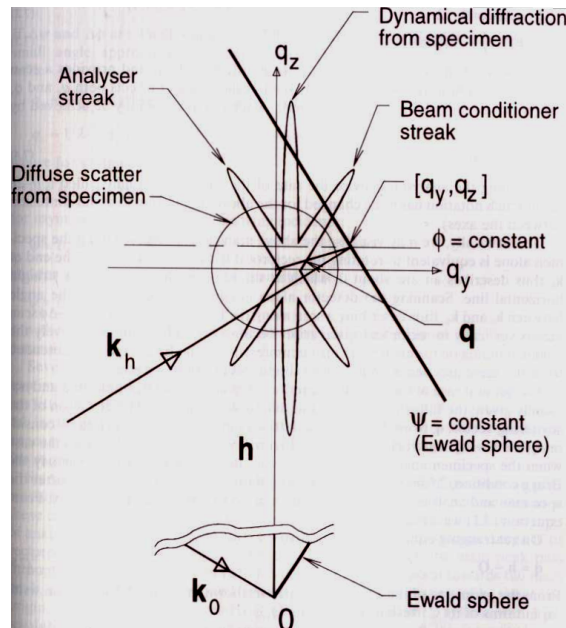




Εικόνα 4.4

#### 4.3.3 Χαρτογράφηση αντίστροφου χώρου (reciprocal space mapping)

Η καταγραφή της σκεδαζόμενης έντασης από μια σειρά ξεχωριστών θέσεων του δείγματος και του αναλύτη μπορούν να μας δώσουν μια πλήρη χαρτογράφηση της σκεδαζόμενης έντασης. Αυτό που κάνουμε πρακτικά είναι να 'εκτρέπουμε' την γωνία  $\theta$  γύρω από την τιμή  $\theta_B$  και για κάθε μια από τις τιμές της πραγματοποιούμε μια μέτρηση  $\theta-2\theta$ , περιστρέφεται δηλαδή το δείγμα και ο ανιχνευτής αλλά με διπλάσια γωνία. Με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνουμε να δημιουργήσουμε ένα 'πλέγμα' της σκεδαζόμενης έντασης στον αντίστροφο χώρο. Η εικόνα 4.5 θα μας δώσει μια καλύτερη εικόνα για το τι ακριβώς μετράμε σε μια μέτρηση τριπλού άξονα [18]. Η γωνιακή θέση της προσπίπτουσας δέσμης και του αναλύτη ορίζουν δυο διανύσματα τα οποία ορίζουν το διάνυσμα σκέδασης και άρα την γωνία σκέδασης. Η γωνιακή θέση του δείγματος ορίζεται από τα περιθλώντα επίπεδα των οποίων η σκέδαση ανιχνεύεται στην αντίστοιχη γωνία σκέδασης. Με βάση την εικόνα 4.5 η σκέδαση μετριέται σε έναν μικρό όγκο γύρω από το σημείο  $[q_y, q_z]$ .



Εικόνα 4.5

Το διάνυσμα σκέδασης  $Q$  (δεν φαίνεται στην εικόνα 4.5) μπορούμε να πούμε ότι είναι το άθροισμα όλων των 'ιδανικών' με την έννοια των καλά ορισμένων με βάση την γωνία σκέδασης, διανυσμάτων σκέδασης από την αρχή των αξόνων μέχρι το σημείο  $h$  συν μια απόκλιση  $q$ . Επομένως έχουμε:

$$\vec{Q} = \vec{h} + \vec{q} \quad (\text{εξ 4.2})$$

Το διάνυσμα απόκλισης  $q$  ξεκινάει από το πέρας του διανύσματος  $h$  του αντιστρόφου χώρου και έχει δύο συνιστώσες  $q_y$ , που είναι οριζόντια με θετική φορά την προς τα δεξιά και την  $q_z$ , που είναι κατακόρυφη με θετική φορά προς τα πάνω. Αν μελετάμε μια συμμετρική ανάκλαση τότε αυτές οι δυο συνιστώσες σχετίζονται με την μετακίνηση  $\Delta\psi$  του δείγματος και την μετακίνηση  $\Delta\phi$  του αναλύτη από την αρχική τους θέση για μια συγκεκριμένη γωνία Bragg σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$q_y = (2\Delta\psi - \Delta\phi) \sin \theta_B / \lambda \quad (\text{εξ 4.3})$$

$$q_z = \Delta\phi \cos \theta_B / \lambda \quad (\text{εξ 4.4})$$

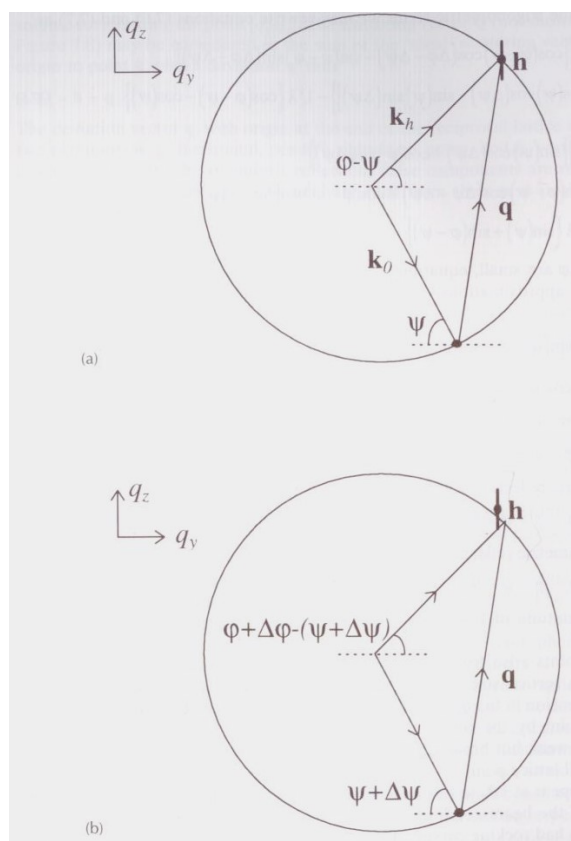
Επομένως μια σάρωση μόνο του δείγματος σύμφωνα με την εξίσωση 4.3 αλλάζει μόνο το  $q_y$ , επομένως έχουμε μια οριζόντια σάρωση στον αντίστροφο χώρο. Αλλαγή της θέσης του αναλύτη, δηλαδή του  $\Delta\phi$  επηρεάζει τόσο το  $q_y$  όσο και το  $q_z$ . Αυτό που κάνει πρακτικά είναι να σαρώνει την σφαίρα του Ewald. Αν όμως θέσουμε  $2\Delta\psi - \Delta\phi = 0$ , δηλαδή ο αναλύτης να περιστρέφεται με διπλάσια γωνία σε σχέση με αυτή του δείγματος, τότε μπορούμε να αλλάζουμε μόνο το  $q_z$  και άρα να κινούμαστε σε κάθετη διεύθυνση στον αντίστροφο χώρο.

Αυτοί οι τρόποι σάρωσης αντιστοιχούν στην πράξη στις εξής γεωμετρικές κινήσεις στον αντίστροφο χώρο. Κίνηση μόνο του δείγματος ισοδυναμεί με του αντιστρόφου πλέγματος γύρω από την αρχή των αξόνων, το πέρας του διανύσματος  $K_h$  περιγράφει επομένως ένα τόξο περί του μηδενός. Κίνηση μόνο του ανιχνευτή ισοδυναμεί με αλλαγή των γωνιών μεταξύ των  $K_h, K_0$  και άρα αντιστοιχεί σε σάρωση της σφαίρας

του Ewald. Τέλος όπως είπαμε η σάρωση  $2\Delta\psi - \Delta\varphi$  αντιστοιχεί σε κατακόρυφη κίνηση στον αντίστροφο χώρο.

Η περίπτωση μιας ασύμμετρης ανάκλασης είναι λίγο πιο περίπλοκη. Το διάνυσμα απόκλισης  $q$  σε αυτή την περίπτωση μπορεί να υπολογιστεί σε βάση την εικόνα 4.6 . Στην εικόνα 4.6.a έχουμε την περίπτωση όπου η γωνία του δείγματος  $\psi$  και η γωνία του ανιχνευτή  $\varphi$  έχουν τέτοιες τιμές ώστε η συνθήκη του Bragg να ικανοποιείται . Η εικόνα 4.6.b δείχνει την ίδια κατασκευή αφότου οι γωνίες του δείγματος και του ανιχνευτή έχουν μεταβληθεί κατά  $\Delta\psi$  και  $\Delta\varphi$  αντίστοιχα. Με βάση την εξίσωση 4.2 έχουμε:

$$\vec{q} = \vec{h} - \vec{Q} \quad (\text{εξ } 4.5)$$



Εικόνα 4.6

Από την γεωμετρία της κατασκευής του Ewald στην εικόνα 4.6 αναπτύσσουμε τους όρους  $\Delta q$  στις καρτεσιανές συντεταγμένες  $(q_y, q_z)$ :

$$q_y = \frac{1}{\lambda} \left\{ \cos(\varphi + \Delta\varphi - (\psi + \Delta\psi)) - \cos(\psi + \Delta\psi) \right\} - \frac{1}{\lambda} \left\{ \cos(\varphi - \psi) - \cos(\psi) \right\} \quad (\text{εξ } 4.6)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} \left\{ \sin(\psi + \Delta\psi) + \sin(\varphi + \Delta\varphi - (\psi + \Delta\psi)) \right\} - \frac{1}{\lambda} \left\{ \sin(\varphi - \psi) + \sin(\psi) \right\} \quad (\text{εξ } 4.7)$$

Κάνοντας της τριγωνομετρικές αναπτύξεις έχουμε:

$$q_y = \frac{1}{\lambda} \left\{ [\cos(\varphi - \psi) \cos(\Delta\varphi - \Delta\psi) - \sin(\varphi - \psi) \sin(\Delta\varphi - \Delta\psi)] - [\cos(\psi) \cos(\Delta\psi) - \sin(\psi) \sin(\Delta\psi)] \right\} - \frac{1}{\lambda} \left\{ \cos(\varphi - \psi) - \cos(\psi) \right\} \quad (\text{εξ } 4.8)$$

$$q_y = 1/\lambda \{ [\sin(\psi)\cos(\Delta\psi) + \cos(\psi)\sin(\Delta\psi)] + [\sin(\varphi - \psi)\cos(\Delta\varphi - \Delta\psi) + \cos(\varphi - \psi)\sin(\Delta\varphi - \Delta\psi)] \} \quad (\text{εξ 4.9})$$

$$-1/\lambda \{ \sin(\psi) + \sin(\varphi - \psi) \}$$

Αν θεωρήσουμε ότι τα  $\Delta\varphi$  και  $\Delta\psi$  είναι μικρά οι εξισώσεις 4.8 και 4.9 απλοποιούνται με βάση την προσέγγιση  $\sin(\Delta\alpha) = \Delta\alpha$  και  $\cos(\Delta\alpha) = 1$  ως εξής:

$$q_y = 1/\lambda \{ \sin(\psi)\Delta\psi - \sin(\varphi - \psi)(\Delta\varphi - \Delta\psi) \} \quad (\text{εξ 4.10})$$

$$q_z = 1/\lambda \{ \cos(\psi)\Delta\psi + \cos(\varphi - \psi)(\Delta\varphi - \Delta\psi) \} \quad (\text{εξ 4.11})$$

Όπου για την περίπτωση μιας συμμετρικής ανάκλασης ισχύει ότι:

$$\psi = \theta_B, \varphi - \psi = \theta_B$$

Ενώ για ασύμμετρη ανάκλαση [19] σε γεωμετρία grazing incidence έχουμε:

$$\psi = \theta_B - \varphi, \varphi - \psi = \theta_B + \varphi$$

Και για ασύμμετρη ανάκλαση σε γεωμετρία grazing exit έχουμε:

$$\psi = \theta_B + \varphi, \varphi - \psi = \theta_B - \varphi$$

Όπου  $\varphi$  είναι η γωνία των κρυσταλλογραφικών επιπέδων με την φυσική επιφάνεια του υμενίου.

Στην εικόνα 4.5 έχουν σχεδιαστεί μια σειρά από παραμορφώσεις της εικόνας του αντίστροφου πλέγματος που προέρχονται από διορθώσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η επίδραση δυναμικών φαινομένων αντιστοιχεί σε μια κάθετη διαπλάτυνση κατά την φορά του  $q_z$  όπου σε κρυστάλλους πολύ υψηλής καθαρότητας θα υπάρχει σχεδόν αμελητέα διαπλάτυνση κατά τον  $q_y$ . Υπάρχει περίπτωση να έχουμε διάχυτη σκέδαση (diffuse scattering), δηλαδή διαπλάτυνση όλου του σημείου του αντιστρόφου χώρου που μελετάμε. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 4.5 υπάρχουν παραμορφώσεις και σε γωνίες  $\pm\theta_B$  με την κάθετο. Αυτές οι παραμορφώσεις οφείλονται στην πεπερασμένη γωνιακή ανάλυση του beam conditioner και του αναλύτη κρυστάλλου (analyzer crystal). Αυτές οι παραμορφώσεις δεν θα υπήρχαν αν το υλικό μας είχε rocking curve πολύ απότομη, δηλαδή χωρίς να έχει 'ουρά'[20].

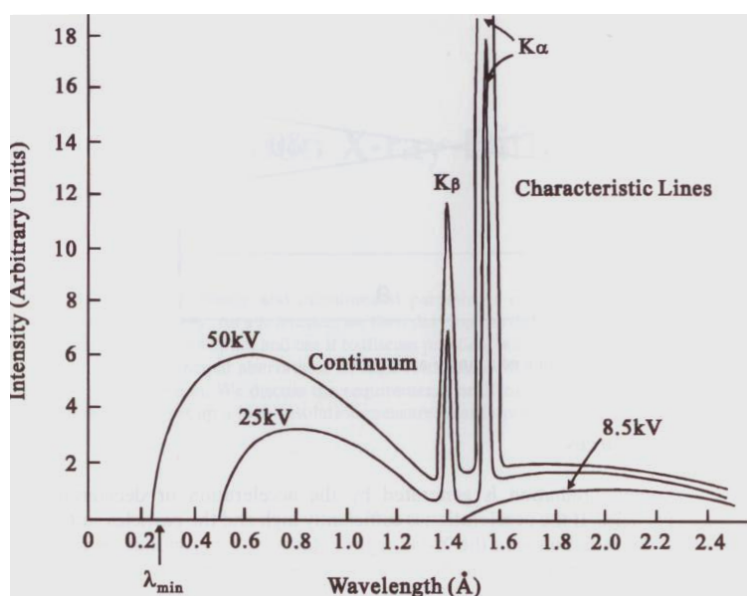
#### 4.4 Πηγές ακτινοβολίας

Στο τέλος αυτό του κεφαλαίου θα αναφερθούν λίγα λόγια για τις δυο μεγάλες κατηγορίες πηγών ακτινών X, που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό υμενίων. Η πρώτη αφορά την χρήση χαρακτηριστικών γραμμών αποδιέγερσης μετάλλων όπως ο χαλκός το μολυβδαίνιο κλπ, που συναντώνται σε διατάξεις που απευθύνονται σε εργαστηριακό εξοπλισμό και η δεύτερη είναι οι εγκαταστάσεις συχροτρον.

##### 4.4.1 Εργαστηριακές πηγές

Στις εργαστηριακές πηγές ηλεκτρόνια επιταχύνονται υπό διαφορά δυναμικού της τάξης των 30 kV προς έναν μεταλλικό στόχο με τον οποίο αλληλεπιδρούν. Το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η εκπομπή ενός γραμμικού φάσματος το οποίο συνυπάρχει με ένα συνεχές φάσμα. Το γραμμικό φάσμα αποτελεί τις χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής του υλικού του μεταλλικού στόχου και είναι πρακτικά φωτόνια που προέρχονται από ατομικές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα άτομα του υλικού. Το συνεχές φάσμα προέρχεται από την λεγόμενη ακτινοβολία

πέδησης, Bremsstrahlung, και προέρχονται από την επιβράδυνση των ηλεκτρονίων καθώς αυτά εισέρχονται μέσα στο υλικό του στόχου και αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο υλικό. Στην εικόνα 4.7 βλέπουμε το φάσμα εκπομπής μιας πηγής που χρησιμοποιεί σαν στόχο χαλκό. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία περιθλάσης ακτίνων X είναι κατά πολύ πιο ισχυρές από την ακτινοβολία πέδησης. Τις χαρακτηριστικές κορυφές της ονομάζουμε K,L,M ανάλογα με την ηλεκτρονική στοιβάδα στην οποία συμβαίνει η αποδιέγερση του ηλεκτρονίου και άρα η εκπομπή των ακτίνων X. Στην ονομασία των χαρακτηριστικών υπάρχει και ένας δείκτης  $\alpha$  ή  $\beta$  ο οποίος υποδηλώνει από πού ξεκίνησε η μετάβαση δηλαδή η χαρακτηριστική  $K_{\alpha}$  αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική μετάβαση  $L \rightarrow K$  ενώ η  $K_{\beta}$  αντιστοιχεί στην μετάβαση  $L \rightarrow K$ .



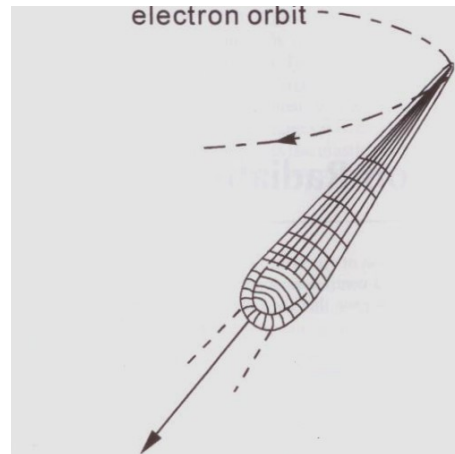
Εικόνα 4.7

Στην περισσότερες περιπτώσεις η χαρακτηριστική γραμμή που χρησιμοποιείται είναι η  $K_{\alpha 1}$  του χαλκού επειδή έχει βολικό μήκος κύματος (0.514 nm) και είναι αρκετά ισχυρή. Επιπλέον ο στόχος χαλκού έχει το πλεονέκτημα ότι ψύχεται αρκετά εύκολα χάρη στην μεγάλη θερμική αγωγιμότητα του χαλκού. Η  $K_{\alpha}$  χαρακτηριστική αποτελείται από τις  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$  οι οποίες έχουν ένα διαχωρισμό του μήκους κύματος τους της τάξης του  $10^{-3}$ .

#### 4.4.2 Σύγχροτρον

Η βασική αρχή λειτουργίας του σύγχροτρον είναι η περιστροφή σε σχετικιστικές ταχύτητες μιας δέσμης ηλεκτρονίων, που αρχικά επιταχύνεται από έναν γραμμικό επιταχυντή, σε ένα δαχτυλίδι που βρίσκεται σε υψηλό κενό με την χρήση μαγνητών ώστε η πορεία της δέσμης να κάμπτεται για να μπορέσει να κινηθεί στην κυκλική τροχιά. Από αποτέλεσμα αυτής της επιταχυνόμενης κίνησης της δέσμης είναι η ακτινοβολία ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Λόγω των σχετικιστικών ταχυτήτων αυτή η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει την μορφή ενός κώνου με άξονα την στιγμιαία διεύθυνση κίνησης της δέσμης (εικόνα 4.8) με αποτέλεσμα η ακτινοβολία σύγχροτρον να είναι εγγενώς ευθυγραμμισμένη. Επιπλέον, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

σύγχροτρον είναι πλήρως ρυθμιζόμενο και έτσι διαφορετικά μήκη κύματος είναι διαθέσιμα στην ίδια εγκατάσταση. Δυο άλλα σημαντικά προτερήματα του σύγχροτρον σε σχέση με τις συμβατικές πηγές εργαστηρίου είναι η πολύ μεγάλη ένταση της ακτινοβολίας, που μειώνεται εκθετικά με το χρόνο που απαιτείται για κάθε μέτρηση ακόμα και πολύ ασθενικών σημάτων και δεύτερον ο πολύ μεγάλος βαθμός πόλωσης της ακτινοβολίας.



Εικόνα 4.8

## Κεφάλαιο 5

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει περιγραφή των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Τομέα φυσικής της ΣΕΜΦΕ με το περιθλασίμετρο MRD X'Pert PRO της PANalytical, όσο και στις εγκαταστάσεις του σύγχροτρον Elettra sinchrotrone στην Τεργέστη. Στο τέλος θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου παρασκευής του δείγματος παρότι το δείγμα δεν παρασκευάστηκε στο δικό μας εργαστήριο.

### 5.1 PANalytical MRD X'Pert Pro

Ο βασικός σκοπός αυτής της σειράς μετρήσεων ήταν να γίνει ένας χαρακτηρισμός του υμενίου ώστε να βγουν κάποια συμπεράσματα για την ποιότητα της επιταξίας και να γίνει προσδιορισμός των κρυσταλλικών ατελειών που είχε το υμένιο. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε ήταν η καταγραφή της rocking curve και της σάρωσης  $2\theta$ - $\theta$  μιας συμμετρικής και μιας ασύμμετρης ανάκλασης με το φασματόμετρο να βρίσκεται σε διάταξη διπλού άξονα (double-axis). Στην συνέχεια έγιναν και τα αντίστοιχα reciprocal space maps αυτών των δυο ανακλάσεων με διάταξη τριπλού άξονα (triple axis).

Στην εικόνα 5.1 φαίνεται μια φωτογραφία του περιθλασιμέτρου. Η πηγή (εικόνα 5.2) που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια υδρόψυκτη πηγή χαλκού που είχε δυνατότητα παραγωγής 2.2 kW μέγιστης ισχύος με μέγιστη τάση λειτουργίας τα 60 kV και μέγιστο ρεύμα τα 55 mA.



Εικόνα 5.1

Η πηγή είχε ρυθμιστεί ώστε η δέσμη να έχει γραμμική διατομή (line focus) και όχι σημειακή (point focus). Ο περιορισμός της δέσμης μπορούσε να πραγματοποιηθεί με

χρήση μεταλλικών μασκών διαφόρων, μεγεθών όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3 προκειμένου να ελέγχουμε την περιοχή του δείγματος που ακτινοβολείται.



Εικόνα 5.2

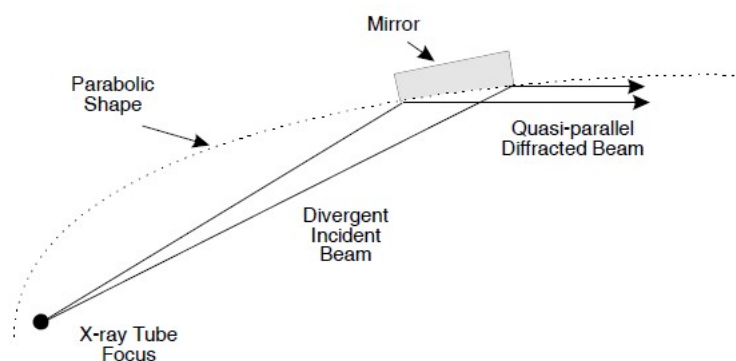


Εικόνα 5.3

Προκειμένου η αποκλίνουσα δέσμη που εξέρχεται από την πηγή να μετατραπεί σε μια σχεδόν παράλληλη δέσμη χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι πολύστρωματικοί προβολικοί καθρέπτες που λειτουργούν όπως φαίνεται στην εικόνα 5.4. Αυτοί οι καθρέπτες είναι πρακτικά πολυστρωματικοί κρύσταλλοι υψηλής καθαρότητας που έχουν κοπεί με συγκεκριμένο τρόπο και έχουν ενσωματωθεί κατάλληλα σε ένα housing, το οποίο τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση στο περιθλασίμετρο σε σχέση με την πηγή. Χάρη στο παραβολικό τους σχήμα και την μεταβαλλόμενη απόσταση των

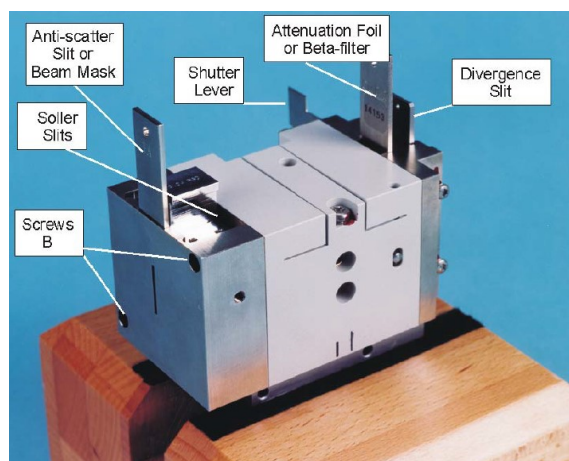


στρωμάτων τους, κάνουν εφικτή την μετατροπή της δέσμης σε μια σχεδόν παράλληλη δέσμη. Αυτοί οι καθρέπτες έχουν σχεδόν 65% ανακλαστικότητα στις  $K_{\alpha}$  γραμμές ενώ οι  $K_{\beta}$  σχεδόν κόβονται εντελώς, μόνο ένα 0.5% ανακλάται. Μια απλή μέθοδος για περαιτέρω μείωση της  $K_{\beta}$  γραμμής είναι η χρήση ενός μειωτήρα νικελίου (foil attenuator).



Εικόνα 5.4

Στην εικόνα 5.5 βλέπουμε πως είναι στην πράξη ένα τέτοιος καθρέφτης.



Εικόνα 5.6

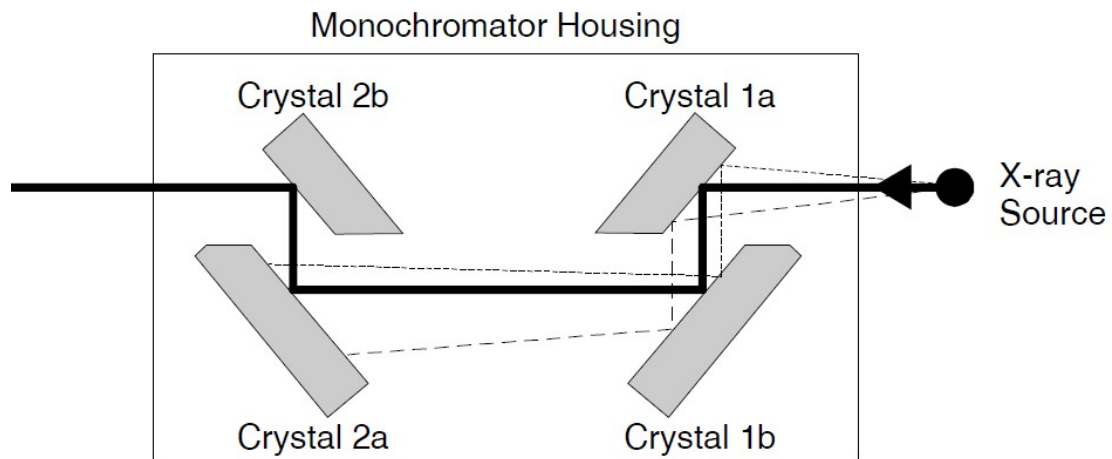
Στην εικόνα 5.6 βλέπουμε το Housing ενός παραβολικού κατόπτρου πάνω στο οποίο υπάρχουν και άλλα στοιχεία όπως το κλείστρο (shutter) που ενεργοποιείται για να απομονώσει τις ακτίνες-X, η μάσκα της δέσμης, οι μεταλλικές σχισμές (divergence slit) που ανάλογα με το άνοιγμα τους (εκφράζεται σε κλάσμα της μοίρας πχ  $1/2^{\circ}$ ,  $1/4^{\circ}$ ) μας επιτρέπουν να ρυθμίζουμε το ύψος της δέσμης μας. Επιπλέον βλέπουμε μετά τον παραβολικό καθρέπτη την ύπαρξη μιας διάταξης που λέγεται Soller slit. Αυτά τα slits είναι μια συστοιχία παράλληλων μεταλλικών ελασμάτων που σκοπό έχουν να κρατούν την δέσμη εστιασμένη.

Στην εικόνα 5.7 βλέπουμε τον ανιχνευτή που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα. Ο ανιχνευτής αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο που περιέχει ένα μείγμα αερίων ξένου-μεθανίου και τα εισερχόμενα φωτόνια περνάνε από ένα παράθυρο βηρυλλίου διαστάσεων  $20\text{mm} \times 24\text{mm}$ . Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής έχει μέγιστη απόδοση για τις χαρακτηριστικές γραμμές  $\text{Cu } K_{\alpha}$ .

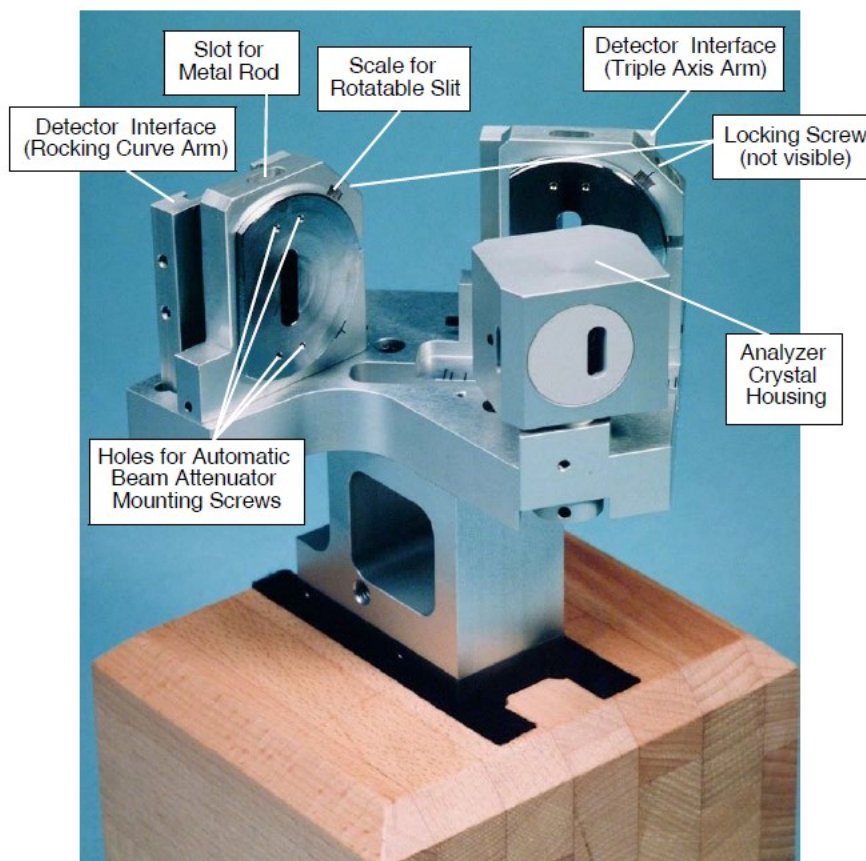


Εικόνα 5.7

Η διάταξη που περιγράψαμε μέχρι τώρα αποτελεί μια διάταξη διπλού άξονα, όχι όμως με την μέγιστη γωνιακή ανάλυση. Στην μέτρηση των rocking curves, όπου θέλουμε την μεγαλύτερη δυνατή ανάλυση, αντικαταστήσαμε το παραβολικό καθρέφτη με ένα μονοχρωμάτορα, ο οποίος πρακτικά είναι ένας κρύσταλλος γερμανίου υψηλής καθαρότητας, που έχει κοπεί με συγκεκριμένο τρόπο παράλληλα σε κάποια κρυσταλλογραφικά επίπεδα (συνήθως το (220) ή το (440) ), ώστε να σχηματιστεί ένα άνοιγμα (εικόνα 5.8) από όπου η δέσμη περνά και εξέρχεται αφού έχει υποστεί τέσσερις ανακλάσεις. Ας υποθέσουμε ότι η δέσμη της πηγής μας έχει κάποια διασπορά ως προς το μήκος κύματος. Εάν προσανατολίσουμε τον μονοχρωμάτορα με τέτοιο τρόπο ώστε μόνο η  $K_{\alpha 1}$  επί παραδείγματι να πληρεί την συνθήκη Bragg και για τους τέσσερις κρυστάλλους (πρακτικά και για τις τέσσερις φορές που ανακλάται), τότε μόνο αυτή θα εξέρθει και οποιαδήποτε άλλη ακόμα και η  $K_{\alpha 2}$  θα αποκοπεί. Επιπλέον, λόγω του ότι η δέσμη που εξέρχεται είναι πρακτικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία από έναν τέλειο μονοκρύσταλλο, πετυχαίνουμε να έχει πολύ μικρή απόκλιση. Στην διάταξη του διπλού άξονα, όπως έχουμε πει, ο ανιχνευτής είναι τελείως ανοιχτός και δεν έχει κάτι μπροστά του. Στην διάταξη τριπλού άξονα όμως μπροστά από τον ανιχνευτή είναι ο αναλυτής κρύσταλλος. Στην εικόνα 5.9 φαίνεται η βάση που τοποθετήσαμε μπροστά από τον ανιχνευτή και, ανάλογα ποια μπορεί ρυθμίζουμε να έχει η σκεδαζόμενη δέσμη και που να βρίσκεται ο ανιχνευτής, μπορούμε να εναλλάσσουμε τη διάταξη από διπλό σε τριπλό άξονα.



Εικόνα 5.8



Εικόνα 5.9

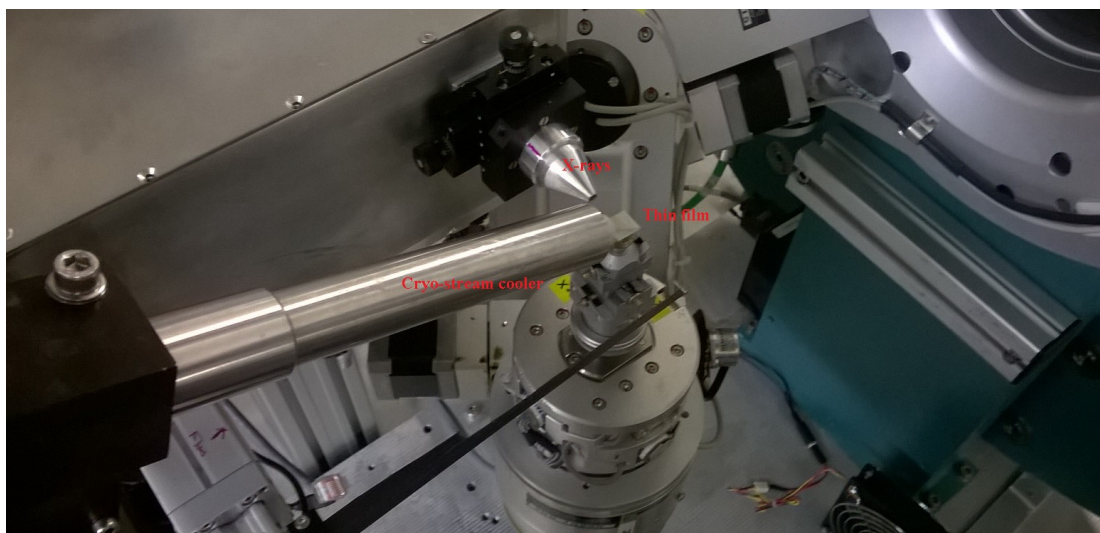
## 5.2 Σύγχροτρον

Το Elettra asinchrone Trieste αποτελεί ένα storage ring τρίτης γενιάς με ενέργεια δέσμης 2 και 2.4 GeV και λαμπρότητα  $10^{19}$  photons/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw. Τα πειράματά μας πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη XRD1. Οι ακτίνες X στη

συγκεκριμένη δέσμη παράγονται από έναν πολυπολικό wiggler και στη συνέχεια το λευκό φως που παράγεται περιορίζεται στα 4 keV από μια σειρά από ψυχόμενα στρώματα γραφίτη. Στην συνέχεια η δέσμη περνά από τον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένας διπλός κρύσταλλος πυριτίου κομμένος στην διεύθυνση (111), ο οποίος περιορίζει την ενέργεια των φωτονίου σε ένα εύρος από 4 keV μέχρι 21 keV με ακρίβεια 2eV. Ο μονοχρωμάτορας ψύχεται από ένα κλειστό σύστημα ψύξης. Η εξασφάλιση της παραλληλότητας των δυο κρυστάλλων του μονοχρωμάτορα επιτυγχάνεται με την ύπαρξη μιας πιεζοηλεκτρικής διάταξης που μετακινεί τον δεύτερο κρύσταλλο και άρα, με περιοδική ευθυγράμμιση, οι δυο κρύσταλλοι μπορούν να βρίσκονται σε συνθήκη άριστης παραλληλότητας. Η ροή φωτονίων που επιτυγχάνεται στην δέσμη είναι  $10^{12}$ - $10^{13}$  ph/sec. Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά της δέσμης είναι το μέγεθος του spot που φτάνει στο δείγμα το οποίο είναι  $0.7 \times 0.2 \text{ mm}^2$ , καθώς και η γωνιακή απόκλιση η οποία είναι  $2.3 \text{ mrad} \times 0.3 \text{ mrad}$ . Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιείται είναι ένα Huber Kappa goniometer, το οποίο συνδυάζεται με έναν δισδιάστατο ανιχνευτή Pilatus 2m (εικόνα 2.10), ο οποίος είναι ένας ανιχνευτής τεχνολογίας CMOS και ο αισθητήρας είναι από πυρίτιο πάχους 320  $\mu\text{m}$ . Το μέγεθος των pixels είναι 172  $\mu\text{m}$  και οι διαστάσεις του ανιχνευτή σε pixels είναι  $1475 \times 1679$  pixels. Για τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε ένας cryo-stream cooler. Στην εικόνα 5.11 βλέπουμε το λεπτό υμένιο τοποθετημένο πάνω στην γωνιομετρική κεφαλή καθώς και την απόληψη του cryo-stream cooler.



Εικόνα 5.10



Εικόνα 5.11

### 5.3 Παρασκευή του δείγματος

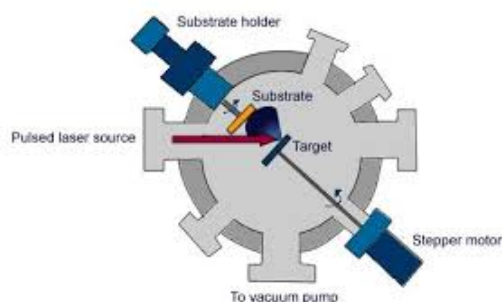
Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή το δείγμα είναι ένα υμένιο ETO 1μm αναπτυγμένο πάνω σε ένα υπόστρωμα STO με χρήση της τεχνικής laser ablation. Στην συγκεκριμένη ενότητα θα αναφερθούν τα βασικά χαρακτηριστικά αυτής της τεχνικής παρασκευής επιταξιακών υμενίων με σκοπό να είναι πιο πλήρης η κατανόηση των συνθηκών υπό τις οποίες παρασκευάστηκε το δείγμα και άρα πως αυτές επιδρούν στα φυσικά του χαρακτηριστικά

#### 5.3.1 Laser ablation

Γενικά η τεχνική του laser ablation , η οποία έχει μια ευρία γκάμα εφαρμογών στην μικρο και νάνο τεχνολογία πέρα από την Παρασκευή υμενίων, στηρίζεται στην χρήση ενός laser ,συνήθως παλμικού αν και μπορεί να εφαρμοστεί και με συνεχές, το οποίο κατευθύνεται και εστιάζεται σε ένα υλικό-στόχο με αποτέλεσμα εκεί όπου χτυπάει η δέσμη του εξατμίζει τοπικά το υλικό λόγω της απότομης ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών. Αν η ισχύς του laser είναι σημαντική μπορεί να έχουμε και δημιουργία συνθηκών πλάσματος στο σημείο όπου χτυπάει η δέσμη. Η χρήση παλμικών Laser εξασφαλίζει ότι η μεταφορά θερμότητας και άρα η θερμική καταστροφή περιορίζεται στην περιοχή που εστιάζεται η δέσμη και άρα είναι δυνατόν αν υπάρχει σημαντική ακρίβεια. Επιπλέον ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται και τις οπτικές του ιδιότητες υπάρχει μια διαφορετική απόκριση και στα διάφορα μήκη κύματος laser δίνοντας έτσι μια χρήσιμη εκλεκτικότητα στην τεχνική

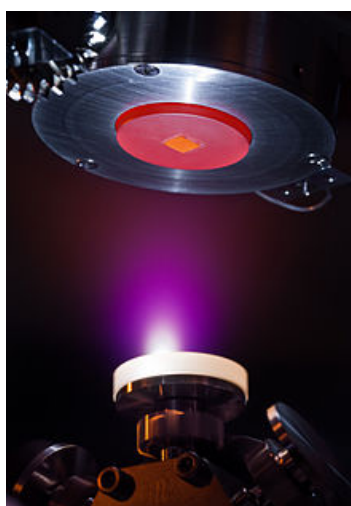
Η εφαρμογή αυτή της τεχνικής στην παρασκευή λεπτών υμενίων στηρίζεται στην χρήση σαν στόχου ενός δείγματος από το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε. Απέναντι από τον στόχο είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα απάνω στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση και όλα αυτά βρίσκονται σε έναν θάλαμο κενού (εικόνα 5.12). Το πρώτο στάδιο είναι η δημιουργία ενός νέφους πλάσματος στο σημείο που χτυπάει το laser το στόχο (εικόνα 5.13). Στην αρχή έχουμε ηλεκτρονικές διεγέρσεις που μετατρέπονται σε θερμικές και μετά σε χημικές και μηχανικές. Από την στιγμή που δημιουργηθούν συνθήκες πλάσματος και ειδικά όταν χρησιμοποιούνται Laser με σχετικά μεγάλη διάρκεια παλμών, της τάξης των μερικών δέκατων του nsec όπως αρκετά excimer laser, έχουμε αλληλεπίδραση του νέφους πλάσματος που έχει δημιουργηθεί και της δέσμης του laser με αποτέλεσμα την περαιτέρω θέρμανση των ιόντων, ηλεκτρονίων και ουδέτερων ατόμων που την αποτελούν. Σε δεύτερο χρόνο έχουμε την κίνηση του πλάσματος προς το υπόστρωμα. Τα διαφορετικά μέρη αυτού του νέφους πλάσματος (ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια κλπ) κινούνται με αρκετά διαφορετικές ταχύτητες προς το

υπόστρωμα. Ένα πρόβλημα που προκαλούν ειδικά τα άτομα-ιόντα που κινούνται με τις μεγαλύτερες ταχύτητες είναι η πιθανότητα καθώς πλησιάζουν με μεγάλη κινητική ενέργεια το υπόστρωμα και το αναπτυσσόμενο υμένιο να εξατμίσουν ένα μέρος του και έτσι να έχουμε μια δευτερογενή εναπόθεση που πρακτικά όμως αφαιρεί υλικό από το υμένιο που αναπτύσσεται. Για να αποφύγει κανείς αυτό το σενάριο πρέπει σε ένα βαθμό τα άτομα-ιόντα που εκτινάσσονται από το στόχο να έχουν χάσει κάποια κινητική ενέργεια κατά αυτήν την κίνηση του προτού φτάσουν στο υπόστρωμα. Αφού τα άτομα-ιόντα του υλικού που έχουν περάσει στην φάση του πλάσματος επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα και ‘αντιδρώντας’ και σιγά-σιγά χτίζουν το υμένιο. Το δείγμα-στόχος και το υπόστρωμα περιστρέφονται κατά την διαδικασία για να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη στοιχειομετρική εναπόθεση εναπόθεση στο υπόστρωμα αλλά και ομοιόμορφη ροή του δείγματος το οποίο περνάει στην αέρια φάση.



Εικόνα 5.12

Σε σχέση με άλλες τεχνικές αυτή η τεχνική προσφέρει την δυνατότητα εναπόθεσης υψηλής ποιότητας υμενίων με καλό έλεγχο της στοιχειομετρίας όπως και σε άλλες τεχνικές όπως η molecular beam epitaxy. Ένα χαρακτηριστικό που διαχωρίζει αυτή την τεχνική από τις υπόλοιπες είναι ότι η εναπόθεση γίνεται παλμικά, δηλαδή πεπερασμένη ποσότητα δείγματος εναποτίθεται σε ένα συγκεκριμένο χρόνο.



Εικόνα 5.13

## Κεφάλαιο 6

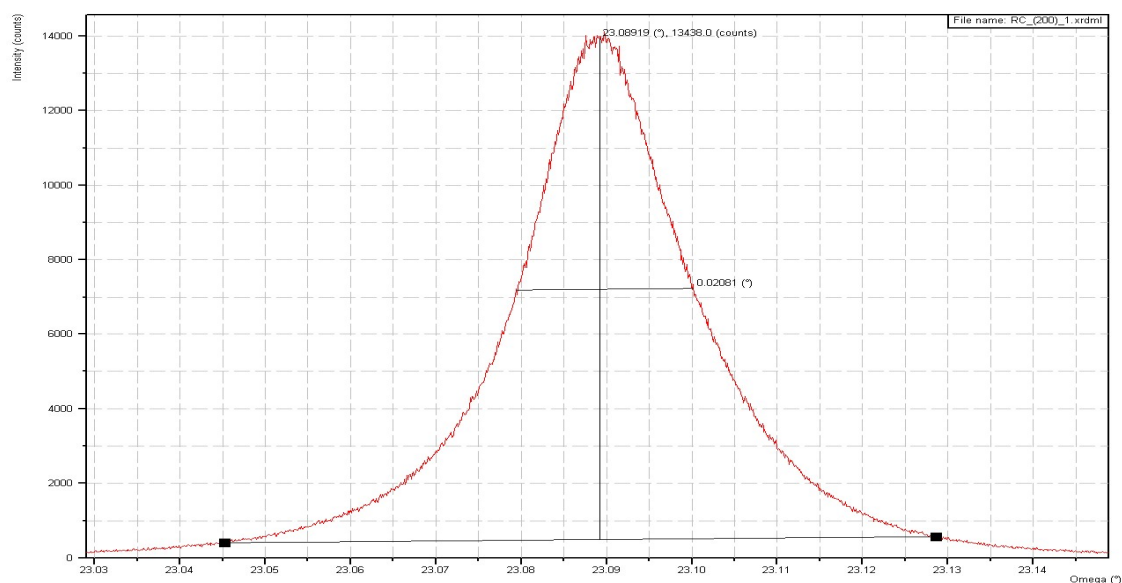
Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα από τις δυο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν η μια που αφορά τα πειράματα χαρακτηρισμού του υμενίου στον Τομέα φυσικής του ΕΜΠ και η άλλη που αφορά τα πειράματα σε γεωμετρία grazing incidence στις εγκαταστάσεις του σύγχροτον Elettra στην Τεργέστη.

### 6.1 Χαρακτηρισμός του υμενίου

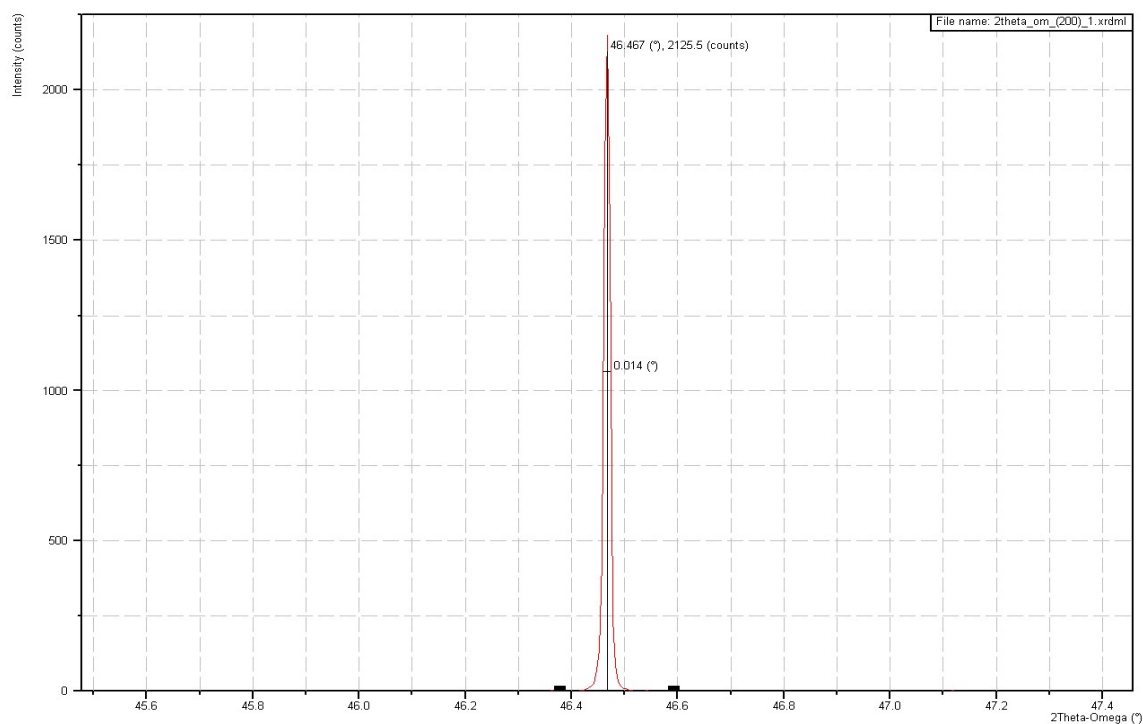
Για τον χαρακτηρισμό του υμενίου χρησιμοποιήσαμε όπως προαναφέρθηκε το περιθλασίμετρο Expert PANalytical MRD Pro με δέσμη την χαρακτηριστική γραμμή Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.540562 \text{ \AA}$ ). Για τον χαρακτηρισμό του υμενίου επιλέξαμε μια συμμετρική ανάκλαση, την (002), και μία ασύμμετρη ανάκλαση, την (103). Και για τις δυο ανακλάσεις καταγράψαμε τις Rocking curve καθώς και την σάρωση  $\omega$ - $2\theta$  σε διάταξη τριπλού άξονα. Επιπλέον, και για τις δύο ανακλάσεις έγινε χαρτογράφηση του αντιστρόφου χώρου (Reciprocal Space Map). Η διάταξη τριπλού άξονα που χρησιμοποιήθηκε περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5 και αποτελείται από αναλύτη κρύσταλλο γερμανίου πριν τον ανιχνευτή και από έναν τετραπλό κρύσταλλο γερμανίου μετά την πηγή.

Η προσπίπτουσα στο δείγμα δέσμη περιθλάται από ένα βάθος  $z$  μέσα σε αυτό, αν παραλείψουμε τα δυναμικά φαινόμενα απόσβεσης, η δέσμη εξασθενεί κατά έναν παράγοντα  $\exp[-\mu z(1/\sin \omega + 1/\sin(2\theta - \omega))]$ , όπου  $\mu$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης. Ορίσαμε ως  $\omega$  την γωνία πρόσπτωσης και  $2\theta - \omega$  τη γωνία εξόδου της δέσμης από το δείγμα. Για την χρησιμοποιούμενη ακτινοβολία ο συντελεστής  $\mu$  είναι  $2287.85 \text{ cm}^{-1}$  και  $646.6 \text{ cm}^{-1}$  για το ETO και το STO αντίστοιχα. Στην περίπτωση της συμμετρικής ανάκλασης (002) η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\omega = 2\theta/2 = 23.23^\circ$  και στην περίπτωση της ασύμμετρης ανάκλασης η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\omega = 20^\circ$  και  $2\theta = 77.15^\circ$ . Για να έχουμε εξασθένηση της ακτινοβολίας κατά έναν παράγοντα  $1/e$  τα αντίστοιχα βάθη από όπου προέρχεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι  $0.86 \mu\text{m}$  για την περίπτωση της συμμετρικής ανάκλασης και  $1.4 \mu\text{m}$  για την περίπτωση της ασύμμετρης ανάκλασης. Βλέπουμε δηλαδή ότι στην συμμετρική ανάκλαση η συνεισφορά είναι κυρίως από το υμένιο (το πάχος του είναι  $1 \mu\text{m}$ ) ενώ στην ασύμμετρη ένα σημαντικό μέρος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προέρχεται από το υπόστρωμα.

Στη εικόνα 6.1 βλέπουμε την rocking curve της συμμετρικής ανάκλασης (002) και στην εικόνα 6.2 την κορυφή της σάρωσης  $\omega$ - $2\theta$  σε διάταξη τριπλού άξονα πάλι της (002). Όπως παρατηρούμε και στις δύο εικόνες, μόνο μια κορυφή μπορεί να ξεχωρίσει και αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κρυσταλλική σταθερά του υμενίου (θα την συμβολίσουμε  $a_{\perp}$ ) κάθετα στο επίπεδο (out of plane) διαφέρει πολύ λίγο από αυτή του STO. Άλλωστε πρέπει να τονίσουμε ότι η διαφορά της κρυσταλλικής σταθεράς του ETO και του STO είναι της τάξης του  $5.58 \times 10^{-5} \text{ \AA}$  που στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη θα μας έδινε ένα διαχωρισμό των δυο κορυφών της τάξης των  $12 \text{ arcsec}$ , όταν όλο το εύρος της rocking είναι  $75 \text{ arcsec}$ . Επομένως, αν το υμένιο είχε την κανονική κρυσταλλική σταθερά του κάθετα στο επίπεδο, δεν θα μπορούσαμε να ξεχωρίσουμε αυτή την μικρή διαφορά που έχει με την κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος.



Εικόνα 6.1



Εικόνα 6.2

Παρατηρώντας το FWHM (75 arcsec) της rocking curve της (002) παρατηρούμε ότι είναι αρκετά μεγαλύτερο σε σύγκριση με το πυρίτιο (9.7arcsec) που χρησιμοποιήθηκε σαν standard. Αυτό είναι ένδειξη ότι υπάρχουν defects στο υμένιο. Το γεγονός ότι το FWHM στην  $\theta$ -2 $\theta$  μέτρηση της (002) είναι σχετικά μικρότερο (50arcsec) σε σχέση με αυτό της rocking curve είναι ένδειξη ότι κάθετα στο επίπεδο υπάρχει mosaicity, η οποία όμως προέρχεται από κλίση (tilts) των περιοχών του υμενίου και όχι από κάποια βαθμίδα τάσης (που θα σημαίνει ύπαρξη μια κατανομής του d-spacing κάθετα στο επίπεδο). Επιπλέον δεν παρατηρούμε κροσσούς συμβολής fringes αριστερά και

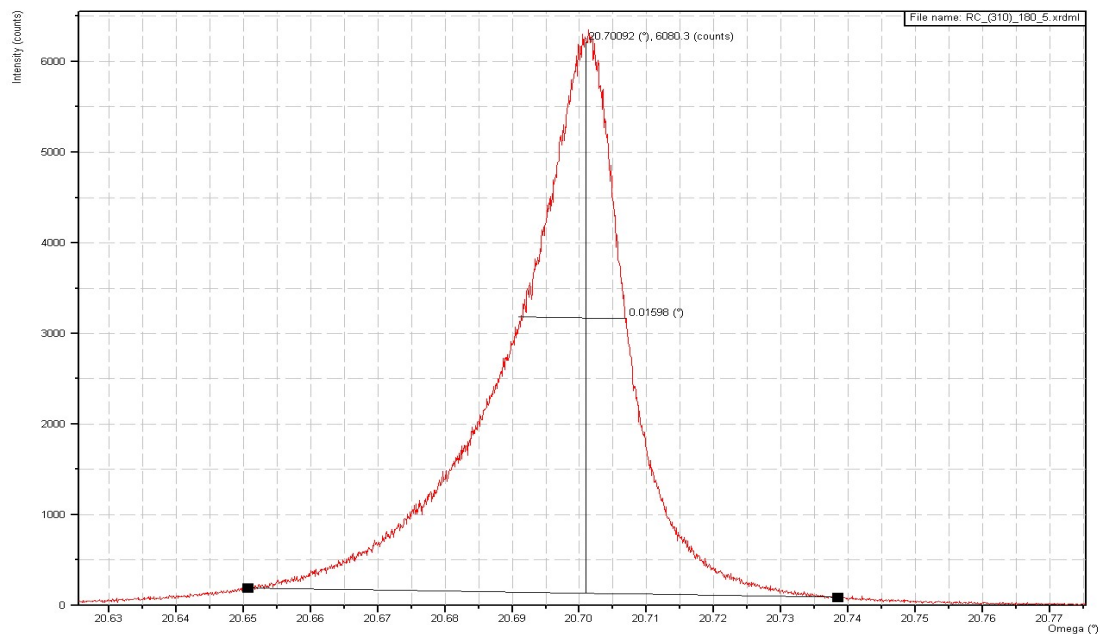


δεξιά της rocking curve, κάτι που μας δείχνει ότι η διεπιφάνεια του υμενίου με το υπόστρωμα δεν είναι τέλεια.

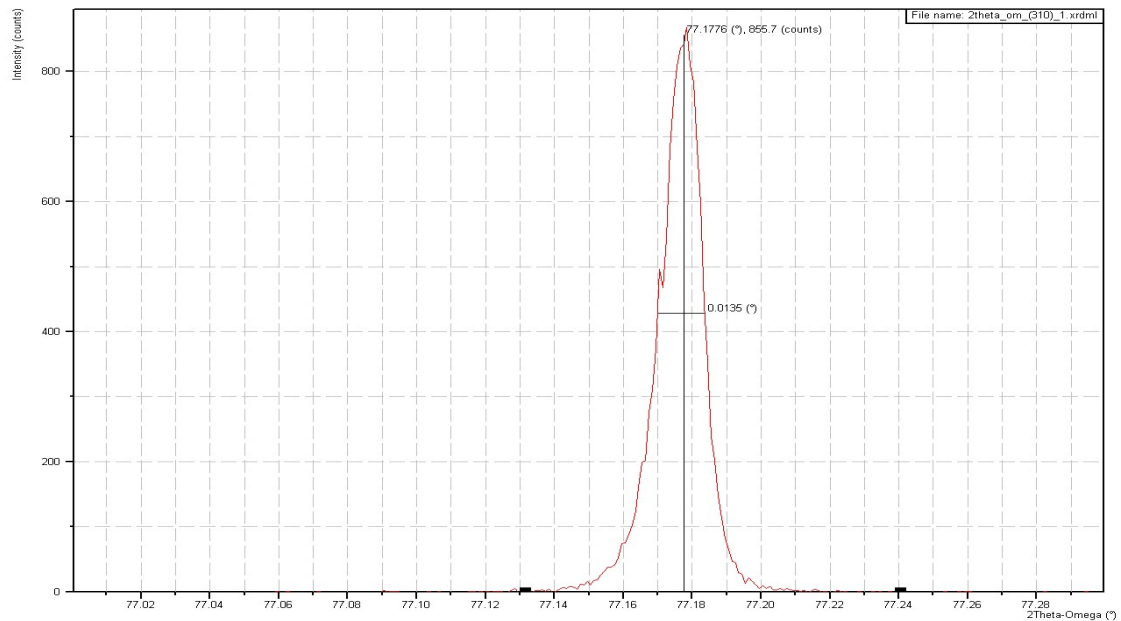
Η ασύμμετρη ανάκλαση (103) έχει συνιστώσα τόσο κάθετα στην επιφάνεια όσο και παράλληλα σε αυτή. Την μορφολογία του υμενίου κάθετα στο επίπεδο την μελετήσαμε μέσω της συμμετρικής ανάκλασης επομένως, με βάση τις διαφορές που θα παρουσιάσει η ασύμμετρη ανάκλαση θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα για την μορφολογία του φιλμ παράλληλα στο επίπεδο. Στην εικόνα 6.3 βλέπουμε την rocking curve της (103) ανάκλασης, όπου παρατηρούμε το FWHM (57 arcsec) είναι πιο μικρό από το αντίστοιχο της (002), άρα παράλληλα στο επίπεδο έχουμε λιγότερο mosaicity σε σχέση με κάθετα στο επίπεδο. Μια άλλη διαφορά της rocking curve της (103) σε σχέση με αυτή της (002) είναι ότι έχει μια πολύ πιο καθαρή ασυμμετρία προς την μεριά των μικρότερων γωνιών  $\omega$ . Αυτή η ασυμμετρία οφείλεται στην ύπαρξη της κορυφής του STO η οποία δεν είναι και πάλι διακριτή. Συγκρίνοντας την rocking curve με την  $\omega$ -2 $\theta$  σάρωση που φαίνεται στην εικόνα 6.4 παρατηρούμε ότι και το FWHM της  $\omega$ -2 $\theta$  σάρωσης είναι 48.6 arcsec, πού κοντά στο FWHM της rocking curve (57 arcsec). Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η mosaicity παράλληλα στο επίπεδο έχει μια ισχυρή συνεισφορά από μεταβολή του d-spacing και όχι τόσο από περιστροφές στο επίπεδο (twists) χωρίς να σημαίνει ότι δεν μπορεί να αυτοί οι δύο παράγοντες δεν συνυπάρχουν. Στον Πίνακα 6.1 συνοψίζονται οι τιμές το FWHM για τις δυο ανακλάσεις.

FWHM	2 $\theta$ - $\omega$ σάρωση	Rocking curve ( $\omega$ σάρωση)
(002)	0.014° (50arcsec)	0.02081° (75arcsec)
(103)	0.0135° (48.6arcsec)	0.01598° (57arcsec)

Πίνακας 1



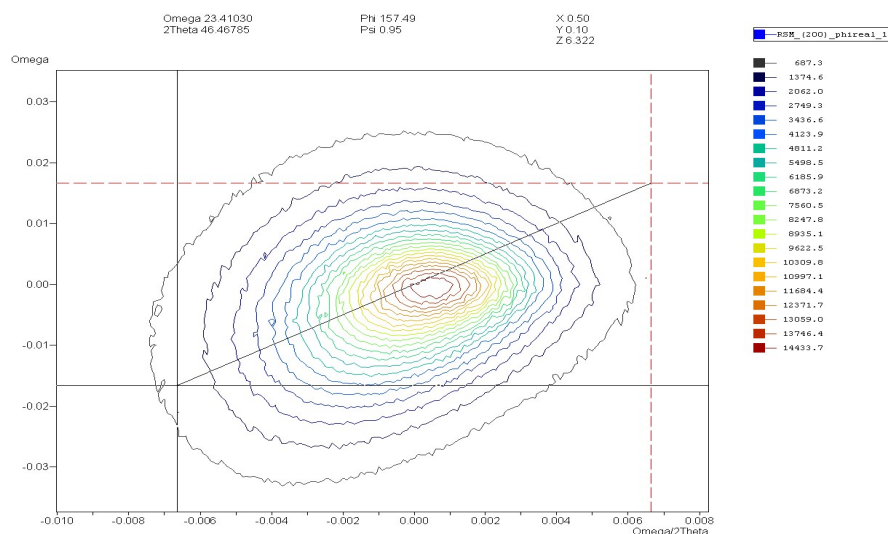
Εικόνα 6.3



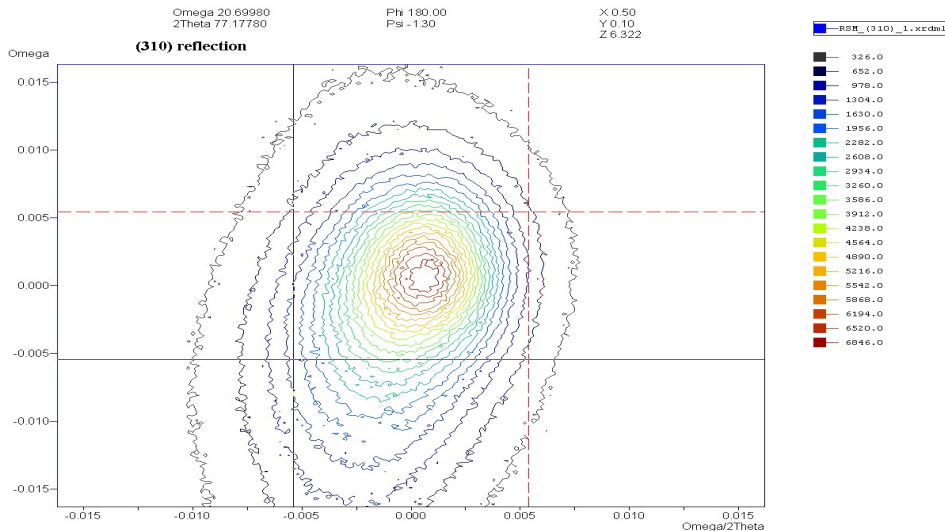
Εικόνα 6.4

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις για την συμμετρική και την ασύμμετρη ανάκλαση μπορούμε να υπολογίσουμε την διαφορά της κρυσταλλικής σταθεράς παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο. Ο προσδιορισμός αυτής της διαφοράς με βάση τον τύπο του d-spacing είναι εφικτός αλλά όχι και ο ακριβής προσδιορισμός της απόλυτης τιμής της κρυσταλλικής σταθεράς, καθώς για κάτι τέτοιο απαιτούνται σίγουρα περισσότερες ανακλάσεις. Η διαφορά των κρυσταλλικών σταθερών  $a_{\perp}$  και  $a_{\parallel}$  είναι  $\approx 0.0000183 \text{ \AA}$ . Αυτή η διαφορά είναι αμελητέα και επομένως το υμένιο μπορεί να χαρακτηριστεί σαν κυβικό και relaxed (δηλαδή πρακτικά έχει την κρυσταλλική σταθερά που θα είχε αν ήταν ένας απλός μονοκρυστάλλος).

Στις εικόνες 6.5 και 6.6 βλέπουμε τα reciprocal space maps των (002) και (103) ανακλάσεων.



Εικόνα 6.5



Εικόνα 6.6

Αυτό που παρατηρούμε από τις εικόνες 6.5 και 6.6 είναι τα εξής:

1. Σε καμία από τις δύο εικόνες δεν ξεχωρίζει κάποιο δεύτερο σημείο που θα αντιστοιχούσε στο υπόστρωμα.
2. Η εικόνα για την (103) και την (002) ανάκλαση ασύμμετρη τόσο ως προς τον άξονα  $\omega$  όσο και ως προς τον  $\omega-2\theta$ . Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη της κορυφής του υποστρώματος.
3. Η εικόνα για την (002) παρουσιάζει μεγαλύτερη διασπορά στον άξονα  $\omega$  (από  $-0.03$  μέχρι  $+0.025$  περίπου) σε σχέση με την (103), που μεταβάλλεται περίπου  $\pm 0.015$ . Αυτό δείχνει ότι το Mosaicity στην συμμετρική ανάκλαση είναι πιο έντονο.
4. Στον άξονα  $\omega-2\theta$  η διασπορά της (103) είναι από  $-0.01$  μέχρι περίπου  $0.07$  ενώ για την (002) είναι από  $-0.07$  μέχρι  $0.06$ . Η μεγαλύτερη διασπορά της (103) στον  $\omega-2\theta$  άξονα είναι σημάδι της ύπαρξης κατανομής των d-spacing παράλληλα στο επίπεδο (τουλάχιστον σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι κάθετα στο επίπεδο) και άρα την πιθανή ύπαρξη κάποιας βαθμίδας τάσης.

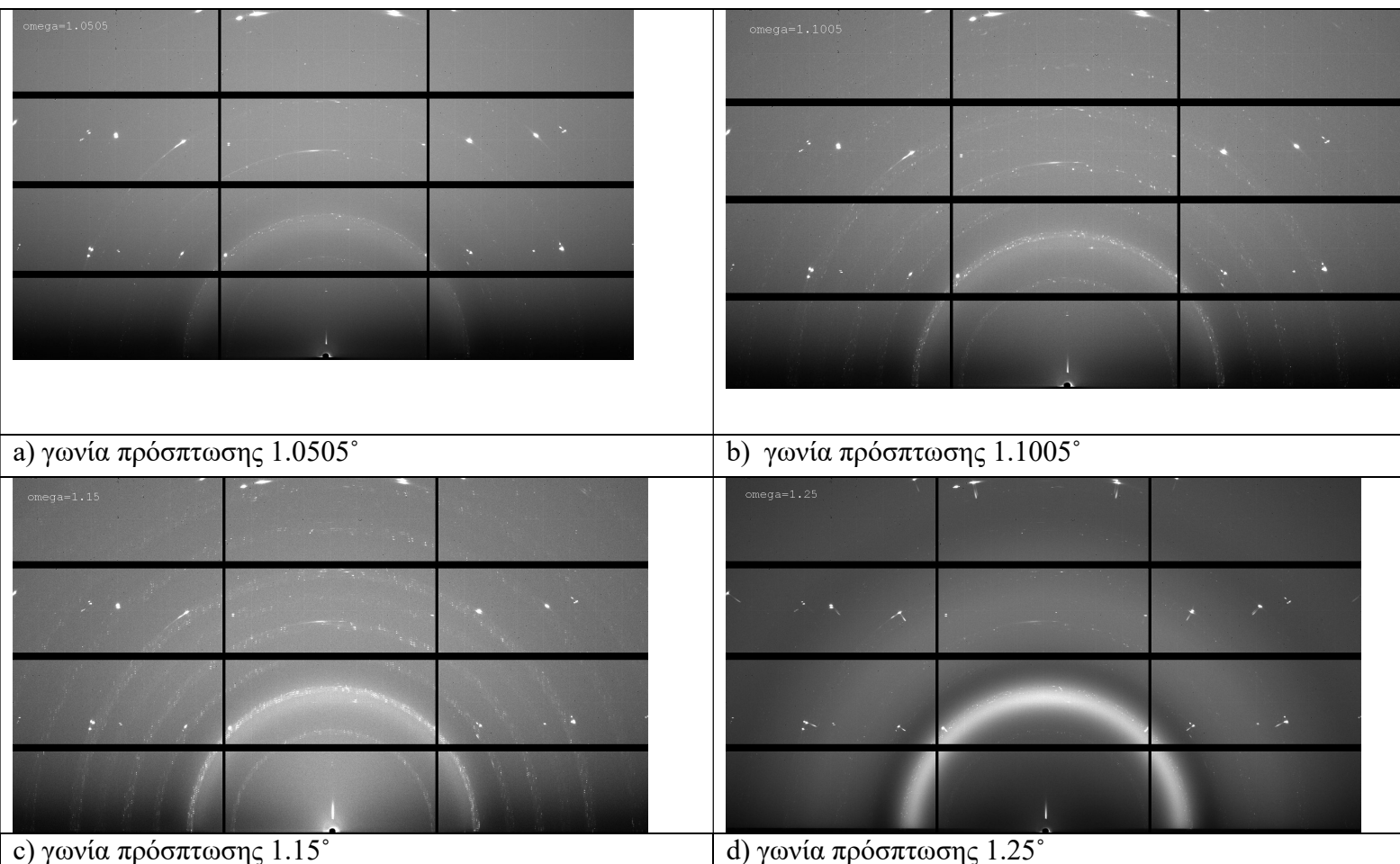
## 6.2 Μετρήσεις με ακτινοβολία σύγχροτρον

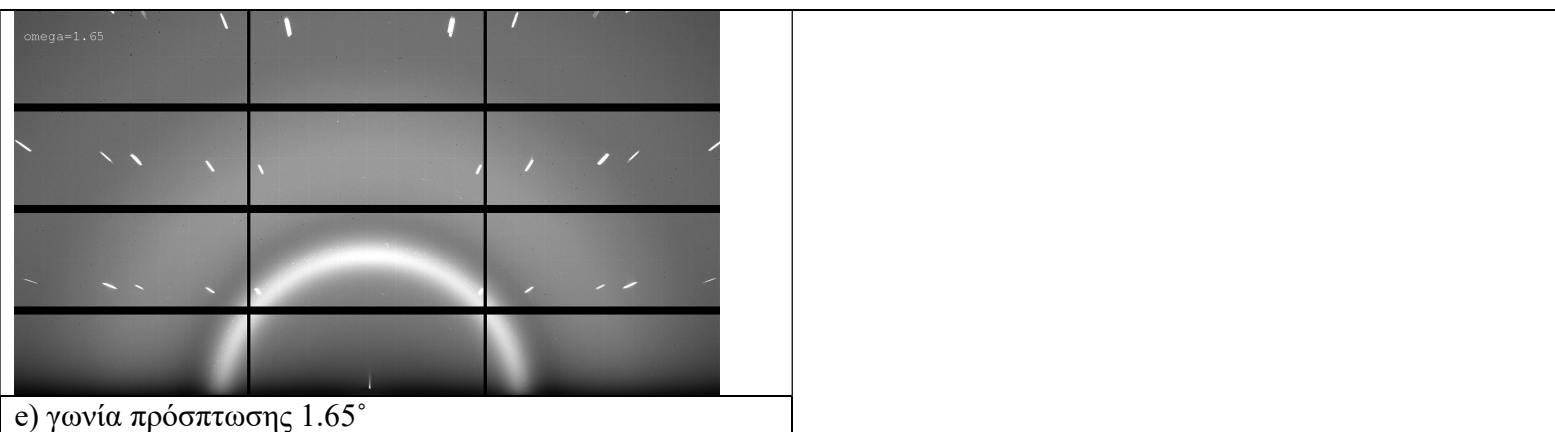
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη XRD1 του Elettra Sinchrotrone Trieste. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\lambda=0.61993\text{\AA}$  και το μέγεθος της δέσμης ήταν  $200\times 200\mu\text{m}$ . Λόγω της γεωμετρίας grazing incidence η γωνία πρόσπτωσης ήταν περίπου  $1^\circ$ . Λόγω αυτής της πολύ μικρής γωνίας πρόσπτωσης η προβολή της δέσμης πάνω στο δείγμα είναι πολύ μεγάλη και πρακτικά καλύπτει όλη την επιφάνεια του. Η λογική αυτής της γεωμετρίας είναι η παρατήρηση κυρίως της επιφάνειας και με αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης να γίνει χαρτογράφηση της περιθλασης από μεγαλύτερο βάθος. Αρχικά πραγματοποιήσαμε μετρήσεις για πέντε γωνίες πρόσπτωσης ( $1.0505^\circ$ ,  $1.1005^\circ$ ,  $1.15^\circ$ ,  $1.25^\circ$  και  $1.65^\circ$ ) ώστε να δούμε πως είναι η μορφολογία του φιλμ κοντά στην επιφάνεια και πηγαίνοντας πιο πολύ προς το βάθος, κατά την διάρκεια της μέτρησης το δείγμα περιστρεφόταν γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του κατά  $180^\circ$  ώστε να πάρουμε περίθλαση από τα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Λαμβάνοντας υπόψη το γραμμικό συντελεστή απορρόφησης του ETO γι αυτό το μήκος κύματος, το οποίο είναι

$\mu=228.19 \text{ cm}^{-1}$  το βάθος το οποίο 'σαρώνει' η περιθλώμενη δέσμη σε σχέση με την γωνία πρόσπτωσης φαίνεται στον πίνακα 6.2.

Γωνία πρόσπτωσης (°)	Βάθος (nm)
1.0505	710-773
1.1005	740-809
1.15	768-843
1.25	824-913
1.65	1033-1187

Στην εικόνα 6.7.a-e φαίνεται η εικόνα της περίθλασης που παρουσίασε το δείγμα για τις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης.

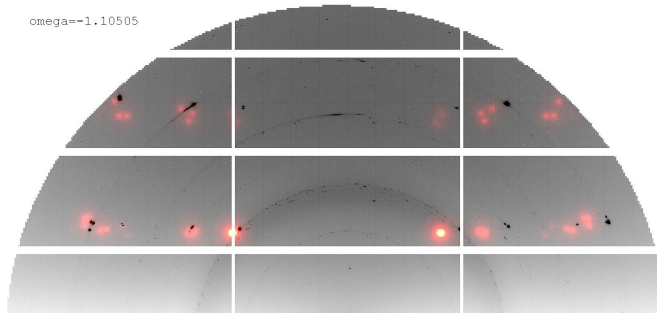
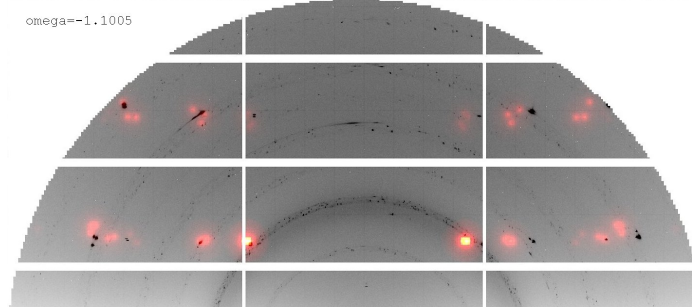
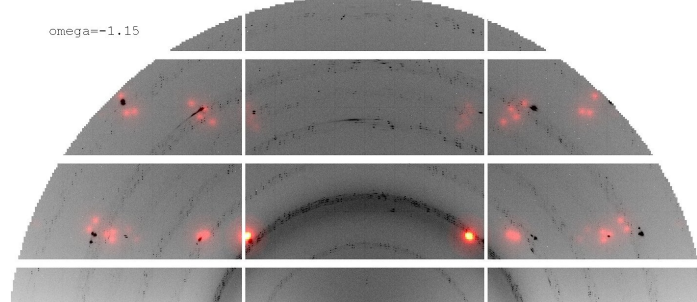
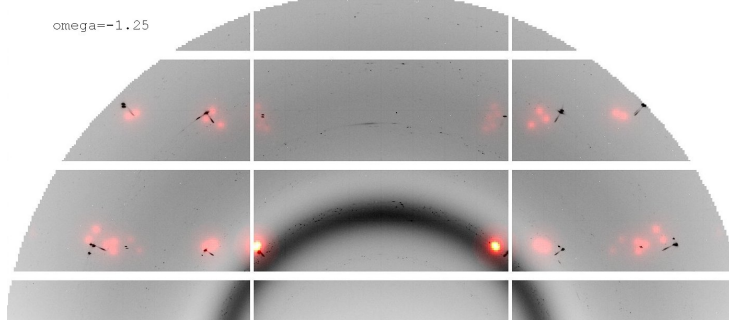
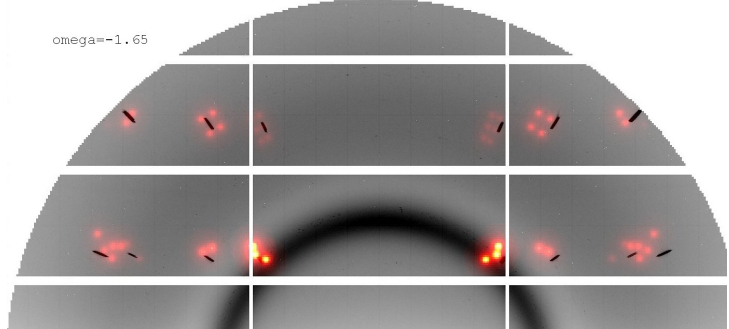




Εικόνα 6.7

Βλέπουμε στις εικόνες για τις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης μια ξεκάθαρη διαφοροποίηση καθώς η γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται. Εκτός από τα σημεία της περίθλασης (diffraction spots) τα οποία βρίσκονται στις καλά ορισμένες θέσεις που ορίζονται από την συμμετρία βλέπουμε στις τρεις πρώτες γωνίες πρόσπτωσης έχουμε και κάποια δαχτυλίδια τα οποία είναι παραπλεύρως των σημείων περίθλασης και αποτελούνται από ένα σύνολο μικρών spots το ένα δίπλα στο άλλο (στην  $1.15^\circ$  είναι πιο έντονα). Η εικόνα αυτών των δαχτυλιδιών θυμίζει την εικόνα που θα έβλεπε κανείς αν μελετούσε μια σκόνη που έχει κρυσταλλίτες αρκετά μεγάλους, ώστε να μην δίνουν συνεχόμενα δαχτυλίδια αλλά διάστικτα. Καθώς η γωνία πρόσπτωσης αυξάνεται περαιτέρω, βλέπουμε ότι αυτά τα δαχτυλίδια εξαφανίζονται και ταυτόχρονα τα spots αποκτούν μια διαπλάτυνση η οποία είναι πολύ έντονη σε γωνία πρόσπτωσης  $1.65^\circ$ . Αυτή η διαπλάτυνση είναι μια παραμόρφωση που οφείλεται στο πολύ μεγάλο μέγεθος του δείγματος και άρα και του αποτυπώματος της δέσμης πάνω σε αυτό. Το συμπέρασμα που μπορεί να βγάλει κανείς με βάση αυτά τα δεδομένα είναι ότι κοντά στην επιφάνεια του φιλμ υπάρχουν περιοχές (domains) τα οποία είναι αποπροσανατολισμένα σε σχέση με το υμένιο τα οποία είναι αρκετά μεγάλα και πρακτικά το κάθε ένα από αυτά σκεδιάζει σαν ένας μικρός μονοκρυσταλλός. Πιθανόν αυτά τα domains να σχηματίζουν κάτι σαν δισδιάστατη σκόνη με την έννοια ότι δεν είναι κρυσταλλίτες σε εντελώς τυχαίους προσανατολισμούς, αλλά έχουν κάποια διεύθυνση κατά την οποία είναι σχετικά προσανατολισμένοι. Μια τέτοια διεύθυνση είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι είναι η διεύθυνση ανάπτυξης του υμενίου δηλαδή η (001), η οποία προφανώς είναι κάθετη στην φυσική επιφάνεια.

Προκειμένου να προχωρήσουμε στην αναγνώριση των spots που βλέπουμε και την ταυτοποίησή τους, αγνοήσαμε προς το παρόν την ύπαρξη των δαχτυλιδιών και με την χρήση του λογισμικού Anaely, το οποίο διατίθεται δωρεάν στην ιστοσελίδα του ESRF, κάναμε μια προσομοίωση ενός μονοκρυσταλλού ETO για τις διάφορες γωνίες πρόσπτωσης και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στις εικόνες 6.8 a-e.

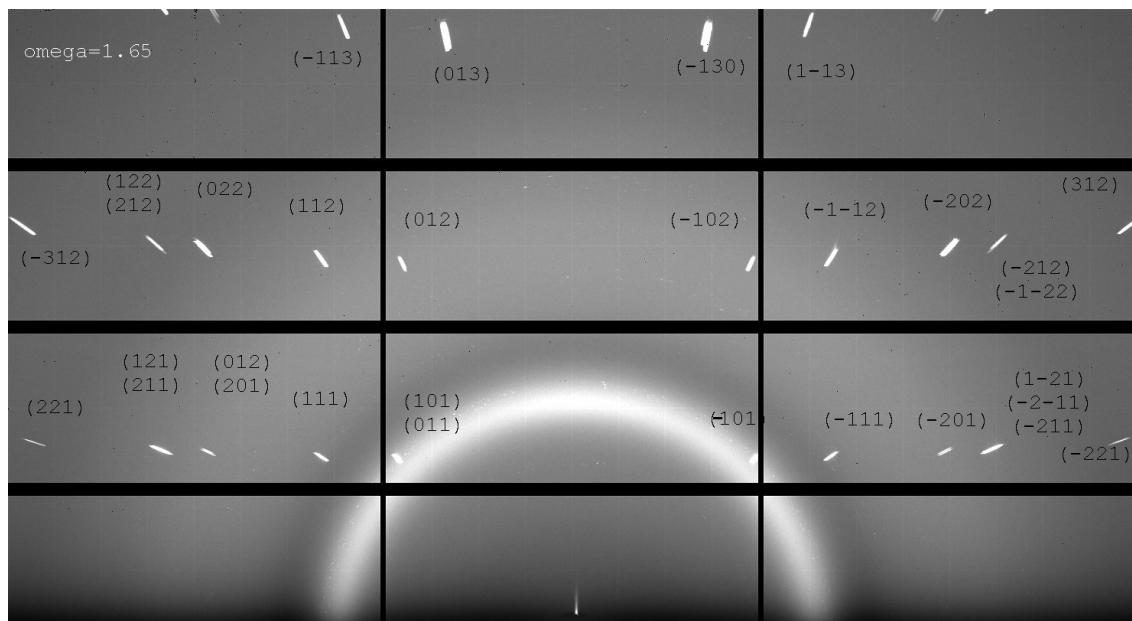
 <p>omega=-1.10505</p>	<p>a) incident angle 1.0505°</p>
 <p>omega=-1.1005</p>	<p>b) incident angle 1.1005°</p>
 <p>omega=-1.15</p>	<p>c) incident angle 1.15°</p>
 <p>omega=-1.25</p>	<p>d) incident angle 1.25°</p>
 <p>omega=-1.65</p>	<p>e) incident angle 1.65°</p>

Εικόνα 6.8

Όπως παρατηρούμε η προσομοίωση αναπαράγει την γενική μορφή των πειραματικών δεδομένων χωρίς όμως να υπάρχει απόλυτη ταύτιση. Εδώ πρέπει να κρατήσουμε το

ότι η προσομοίωση για πείραμα περίθλασης από μονοκρύσταλλο που σημαίνει ότι έχει έναν μονοκρύσταλλο, ο οποίος είναι πολύ μικρότερος από την προσπίπτουσα δέσμη κάτι που απέχει πολύ από το δικό μας πείραμα. Επιπλέον, λάθη μεταξύ προσομοίωσης και πειράματος που αφορούν το κέντρο της δέσμης και απόκλιση από την απόλυτη ορθογωνιότητα της επιφάνειας του ανιχνευτή και της δέσμης είναι αναμενόμενα. Υπό το πρίσμα αυτών των παρατηρήσεων μπορούμε να πούμε ότι η προσομοίωση αναπαράγει ικανοποιητικά τις θέσεις των spots έτσι όπως προκύπτουν από την συμμετρία του κρυστάλλου, καθώς επίσης φαίνεται να εμφανίζει και μια διαπλάτυνση των spots στις μεγάλες γωνίες πρόσπτωσης, όπως παρατηρούμε και στα πειραματικά μας δεδομένα.

Στην εικόνα 6.9 παραθέτουμε το περιθλασίγραμμα για γωνία πρόσπτωσης  $1.65^\circ$  (γιατί σε αυτή την εικόνα τα spots φαίνονται πολύ καθαρά) μαζί με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα από τα οποία προέρχεται κάθε spot σύμφωνα με την προσομοίωση.

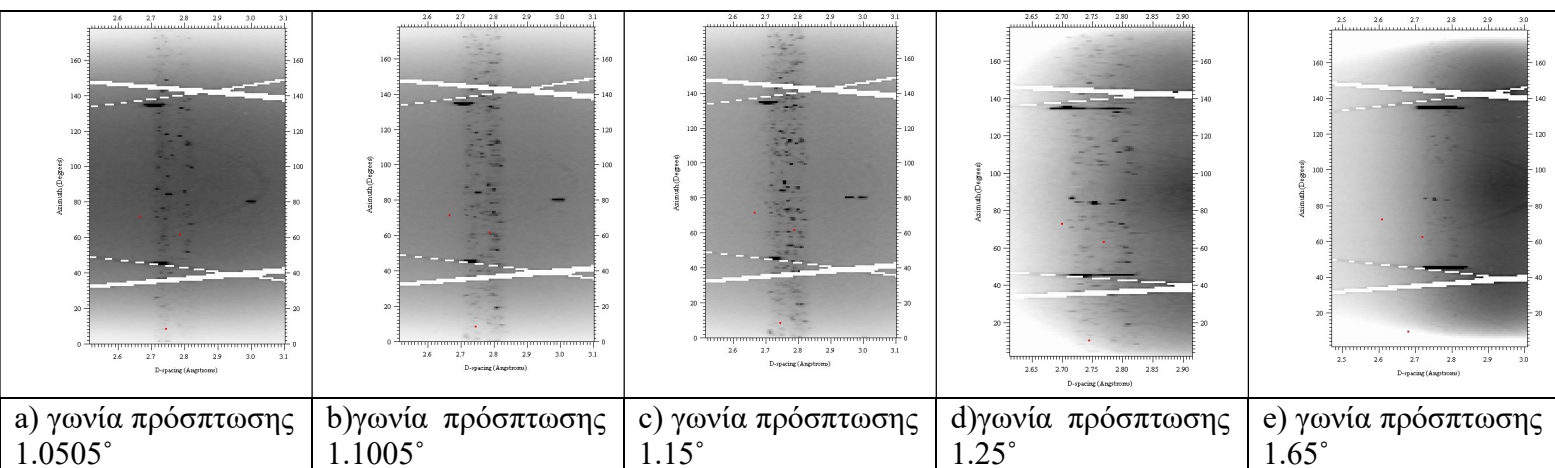


Εικόνα 6.9

Σε κάποιες από τις ανακλάσεις παρουσιάστηκαν παραπάνω από μια πιθανές εκδοχές για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο που μπορεί να αντιστοιχεί και για αυτό σε κάποια spot υπάρχουν παραπάνω από μια διευθύνσεις.

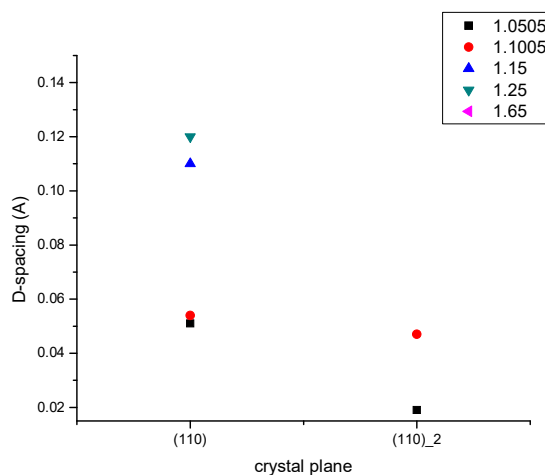
### 6.2.1 Μορφή των δαχτυλιδιών

Σε αυτή την ενότητα θα μελετήσουμε την μορφή των δαχτυλιδιών που εμφανίζονται για κάθε ανάκλαση καθώς και το πώς αυτή αλλάζει με την γωνία πρόσπτωσης. Αυτό θα γίνει με παράσταση ενός κυκλικού τομέα που θα περιλαμβάνει το υπό εξέταση δαχτυλίδι ο οποίος κυκλικός τομέας θα έχει εκφραστεί σε ένα σύστημα αξόνων με τον άξονα  $y$  να είναι η αζιμουθιακή γωνία πάνω στην επιφάνεια του ανιχνευτή και τον άξονα  $x$  το  $d$  spacing. Στις επόμενες εικόνες φαίνονται αυτές οι αναπαραστάσεις. Κάθε δαχτυλίδι με βάση το  $d$ -spacing που έχει θα ονομάζεται με βάση την οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων που αντιστοιχεί η οποία θα συμβολίζεται με την μορφή  $[hkl]$ .



Εικόνα 6.10 [110]

Στις εικόνες 6.10.a-e βλέπουμε ότι για την [110] στην μικρότερη γωνία πρόσπτωσης φαίνεται να έχουμε δυο παράλληλα δαχτυλίδια τα οποία, καθώς η γωνία πρόσπτωσης αυξάνει σε 1.1005° και μετά σε 1.15°, ενώνονται και διαμορφώνουν ένα κοινό δαχτυλίδι. Για την γωνία πρόσπτωσης 1.25° το δαχτυλίδι είναι πολύ πιο ασθενικό και στην συνέχεια για γωνία 1.65° εξαφανίζεται. Στην εικόνα 6.11 φαίνεται διαγραμματικά η εξέλιξη του εύρους των παρατηρούμενων δαχτυλιδιών της [110] με την γωνία πρόσπτωσης. Η ‘συνένωση’ των δυο δαχτυλιδιών που υπάρχουν στις 1.0505° και 1.1005° (με εύρος 0.04Å) οδηγεί στην δημιουργία ενός νέου στις 1.15° με σχεδόν τριπλάσιο εύρος (0.12 Å).

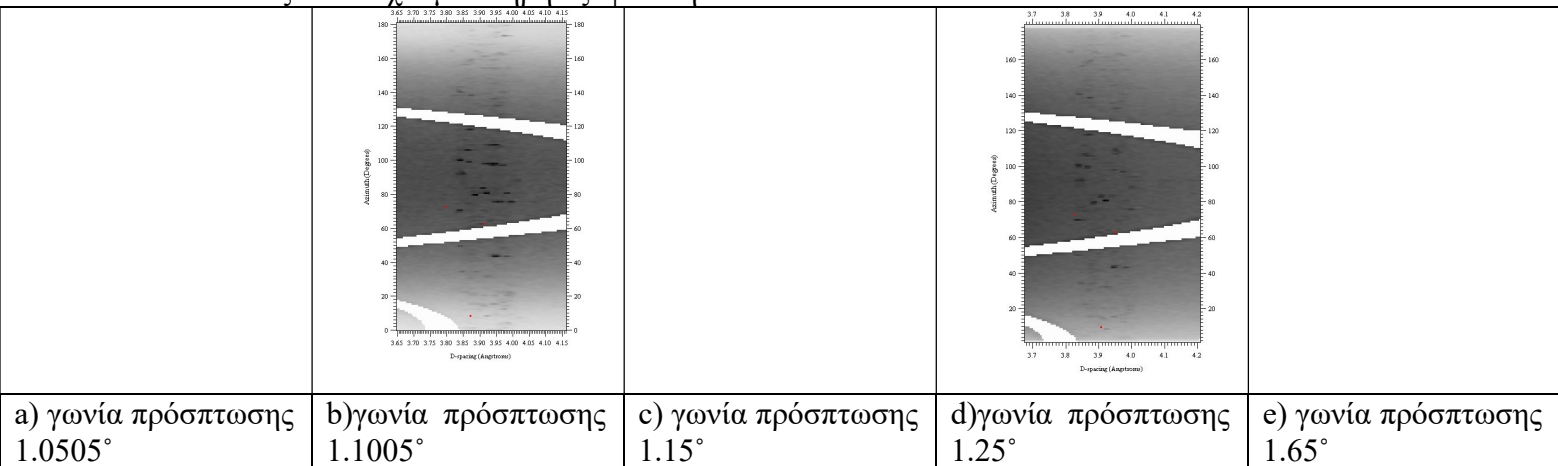


Εικόνα 6.11 [110]

Με βάση την συμμετρία και τον προσανατολισμό του κρυστάλλου είδαμε ότι οι ανακλάσεις της οικογένειας [100] δεν είναι παρατηρήσιμες. Παρόλα αυτά, βλέπουμε στην εικόνα 6.12 ότι δαχτυλίδια που αντιστοιχούν στην [100] υπάρχουν. Η έντασή τους είναι αρκετά ασθενική, αλλά παρόλα αυτά φαίνεται πάλι να υπάρχει ένα διπλό δαχτυλίδι για 1.0505° και 1.1005°, το οποίο σχηματίζει ένα ενιαίο στις 1.15°. Στις 1.25° η μορφή του δαχτυλιδιού είναι πολύ ασθενική, οπότε είναι δύσκολο να βγει

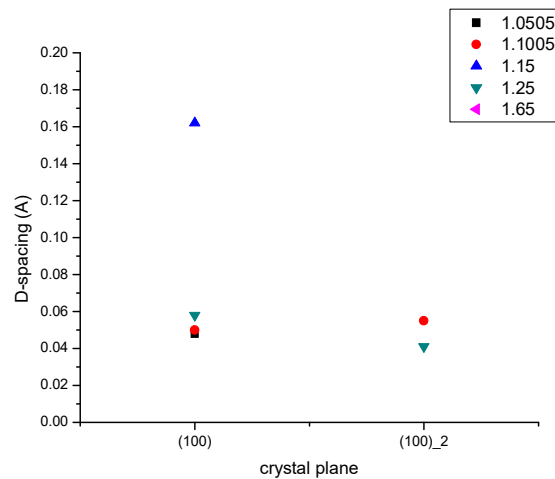


ασφαλές συμπέρασμα, μολονότι φαίνεται σαν να έχει διαχωριστεί εκ νέου. Τέλος στις  $1.65^\circ$  έχουμε πλήρη εξαφάνισή του.



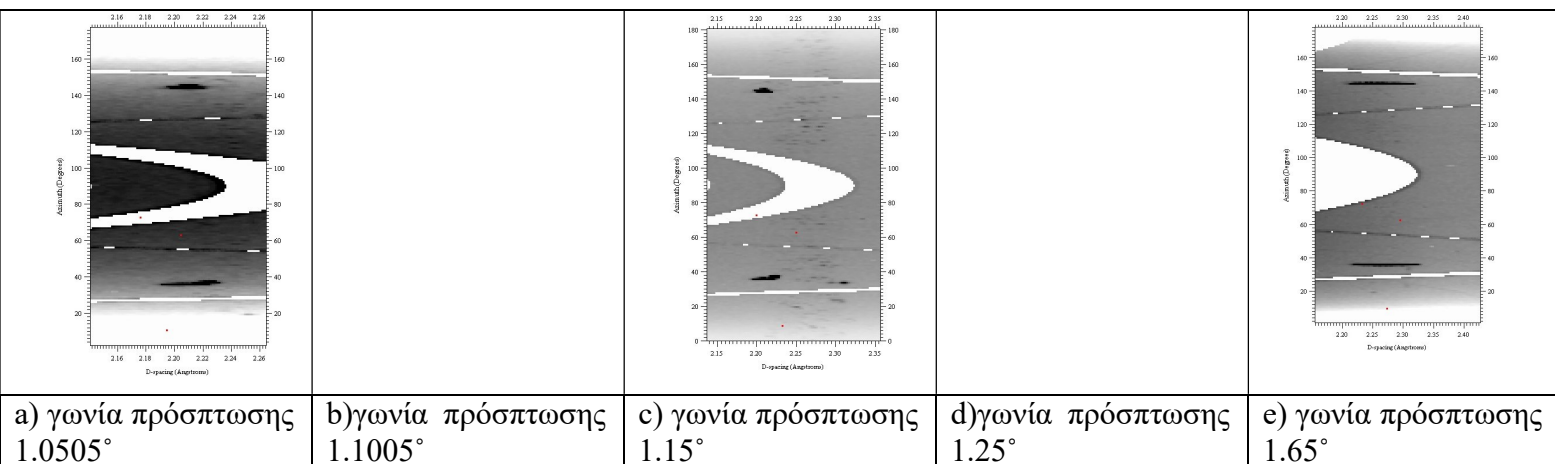
Εικόνα 6.12 [100]

Το διάγραμμα τις εικόνας 6.13 δείχνει μια αλλαγή στο εύρος του δαχτυλιδιού από  $\approx 0.05\text{\AA}$  σε  $\approx 0.16\text{\AA}$ , αύξηση  $\times 3.2$  του αρχικού εύρους.

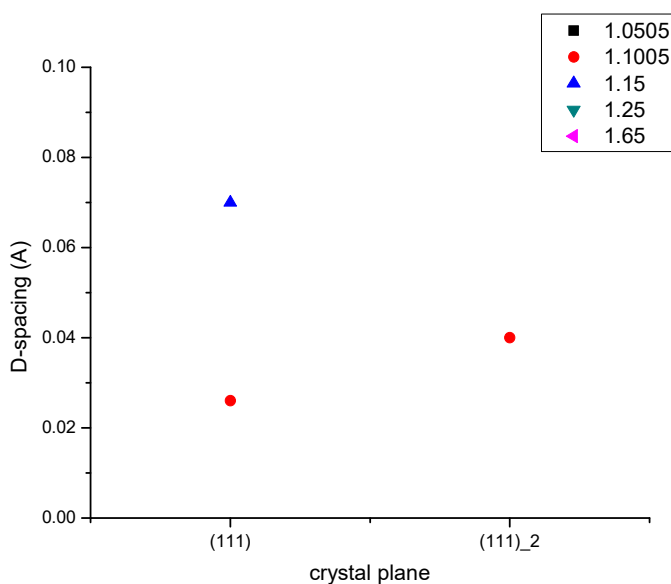


Εικόνα 6.12 [100]

Για την ανάκλαση [111] τα δαχτυλίδια είναι αρκετά ασθενικά, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13. Στην μικρότερη γωνία πρόσπτωσης είναι δύσκολο να διακριθούν τα όρια του δαχτυλιδιού, αλλά για γωνία  $1.1005^\circ$  και  $1.15^\circ$  μπορούν να σκιαγραφηθούν. Παρόλα αυτά, φαίνεται να ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με τις προηγούμενες ανακλάσεις.



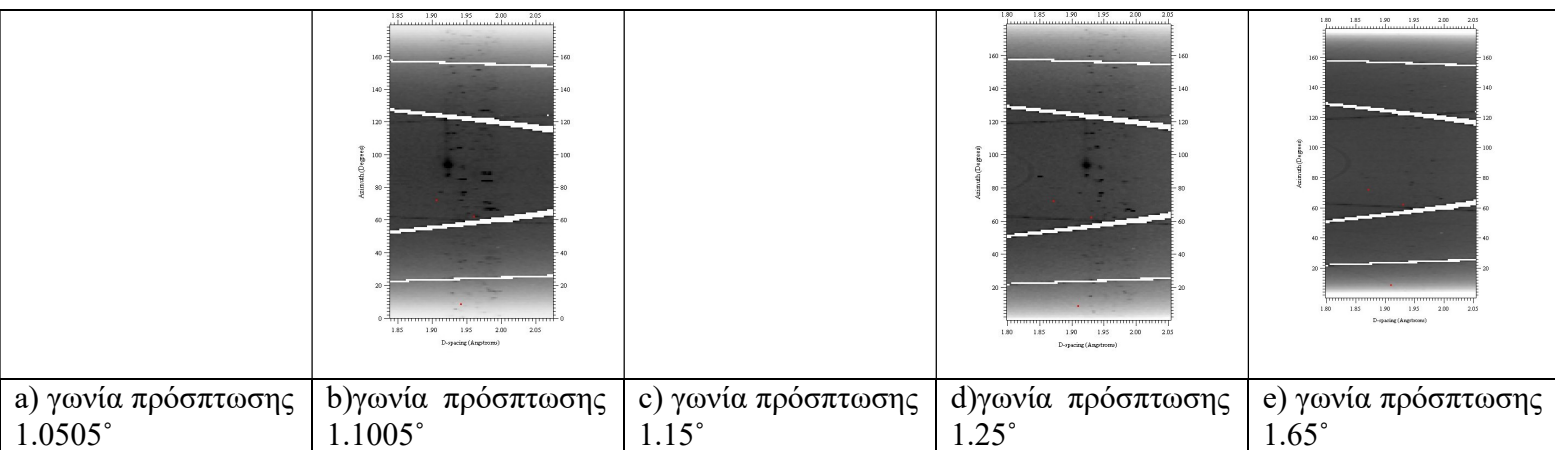
Εικόνα 6.13 [111]



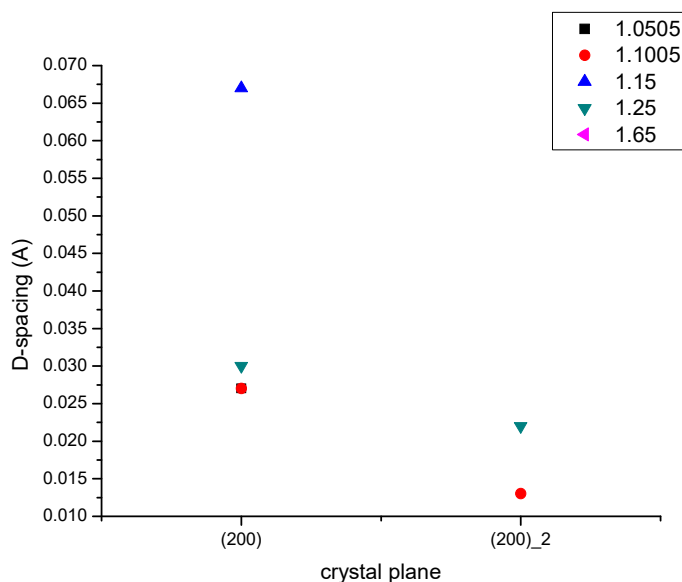
Εικόνα 6.14 [111]

Λόγω της πολύ ασθενικής μορφής των δαχτυλιδιών για την [11] ανάκλαση είναι δύσκολο να βγει ένα ακριβές συμπέρασμα για την συμπεριφορά τους. Παρόλα αυτά, στην εικόνα 6.14 έχει παρασταθεί το εύρος τους, που δείχνει να τριπλασιάζεται περίπου από την γωνία 1.1005° στην γωνία 1.15°. Για τις επόμενες δυο γωνίες τα δαχτυλίδια έχουν εξαφανιστεί εντελώς.

Αντίστοιχα με την [100] και οι ανακλάσεις της οικογένειας [200] δεν πρέπει να είναι παρατηρήσιμες. Παρόλα αυτά, πάλι εμφανίζονται δαχτυλίδια που αντιστοιχούν στην [200], όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.15. Η συμπεριφορά των δαχτυλιδιών της [200] είναι παρόμοια με αυτή της [100], που είναι αρκετά ασθενικά. Ξεχωρίζουν καλύτερα για τις γωνίες 1.1005° και 1.15° και φαίνεται να διαχωρίζονται ξανά στην γωνία 1.25°. Βέβαια, όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, στην γωνία 1.65° έχουν εξαφανιστεί πλήρως.



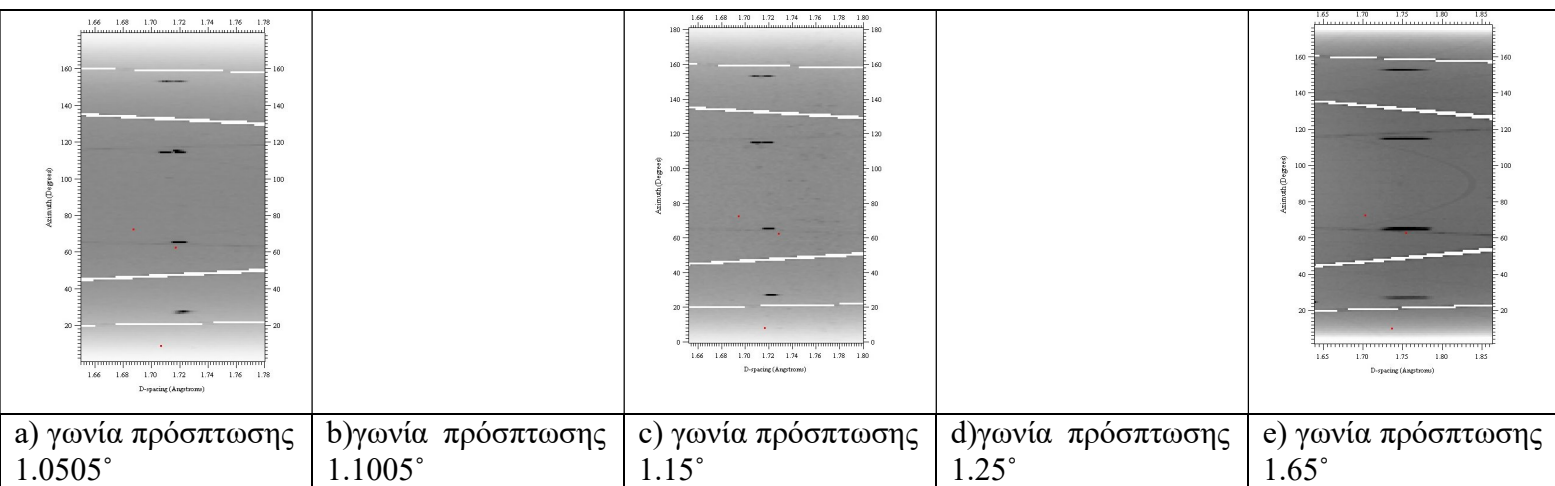
Εικόνα 6.15 [200]



Εικόνα 6.16 [200]

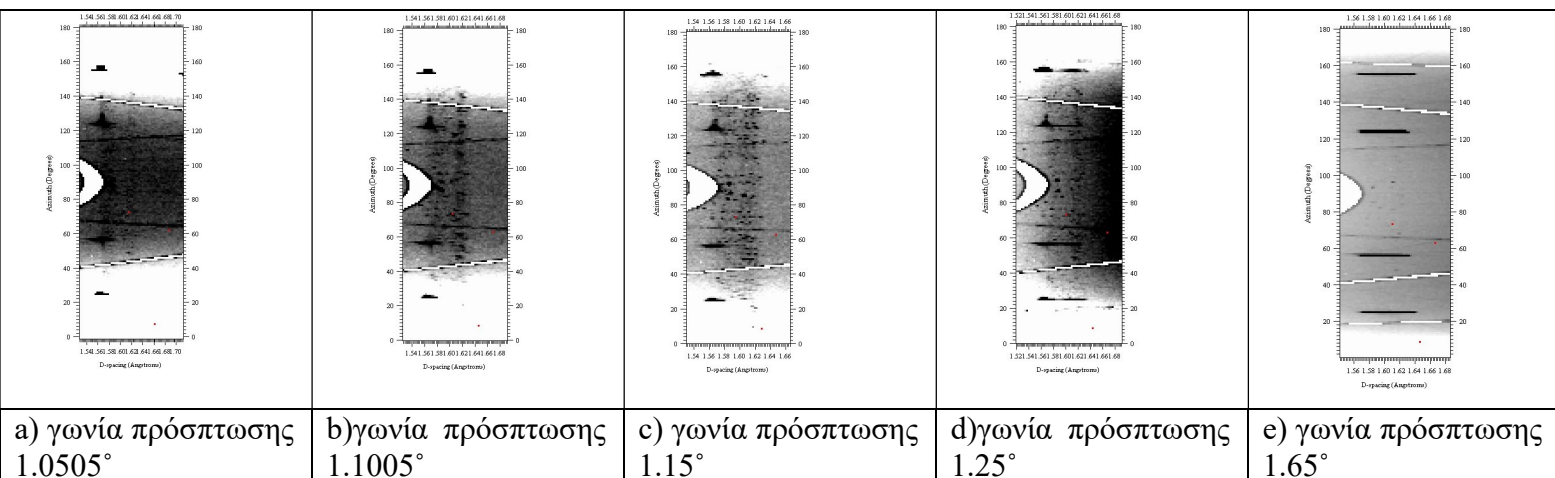
Στην εικόνα 6.16 βλέπουμε την μεταβολή του εύρους των δαχτυλιδιών της [200], η οποία δείχνει μια αύξηση της τάξης του x3 από 1.1005° σε 1.15° και μετά διαχωρισμό στις 1.25°.

Η περίπτωση της [210] ανάκλασης είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα, όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.17, καθώς είναι η μόνη ανάκλαση (όπως θα δούμε και πιο κάτω) η οποία δεν παρουσιάζει δαχτυλίδια για καμιά γωνία πρόσπτωσης. Αυτή η παρατήρηση είναι πολύ σημαντική, καθώς υποδηλώνει ότι η [210] είναι μια 'σκληρή' διεύθυνση του υλικού, με την έννοια ότι δεν αναπτύσσονται domains που να έχουν τις αποκλίσεις που συζητάμε για τις υπόλοιπες ανακλάσεις. Ακριβώς για αυτό το λόγο, το μόνο που βλέπουμε είναι τα spots από το υμένιο.

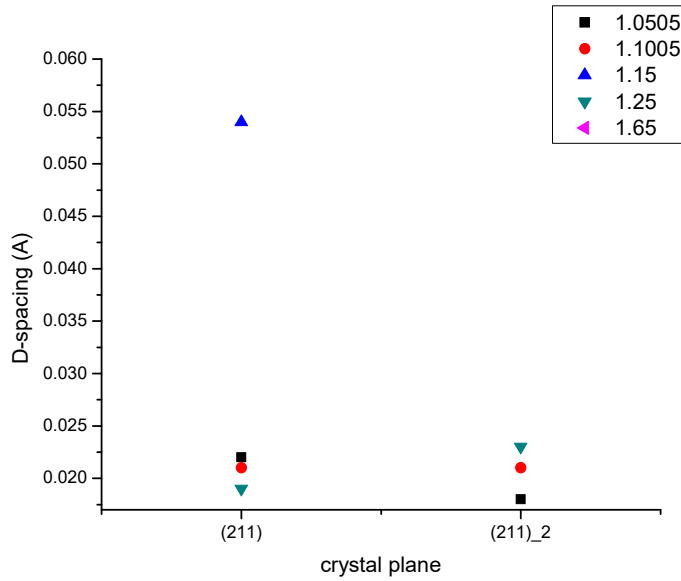


Εικόνα 6.17 [210]

Στην εικόνα 6.18 βλέπουμε τα δαχτυλίδια της [211] ανάκλασης τα οποία είναι αρκετά ευδιάκριτα. Στις γωνίες 1.0505° και 1.1005° είναι διπλά μετά για 1.15° φαίνεται να είναι πιο ενιαία και μετά στις 1.25° είναι ξεκάθαρα διπλά. Τέλος στις 1.65° έχουμε απόλυτη απουσία των δαχτυλιδιών.



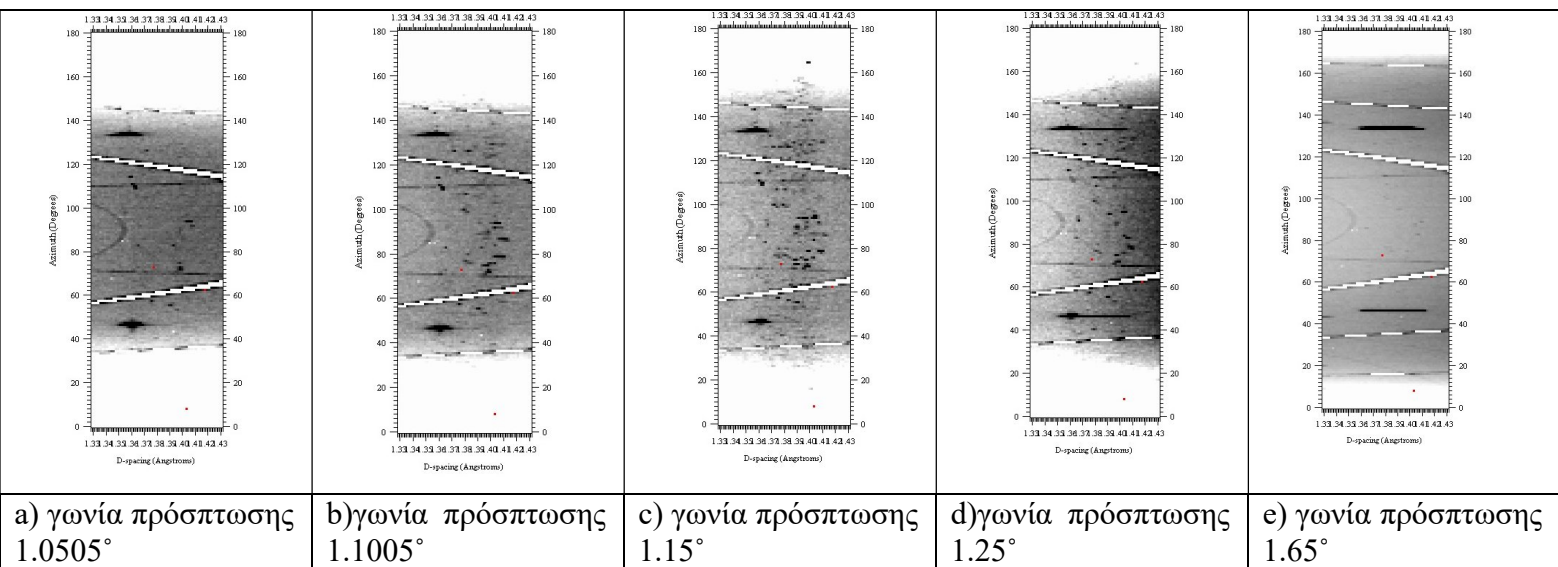
Εικόνα 6.18 [211]



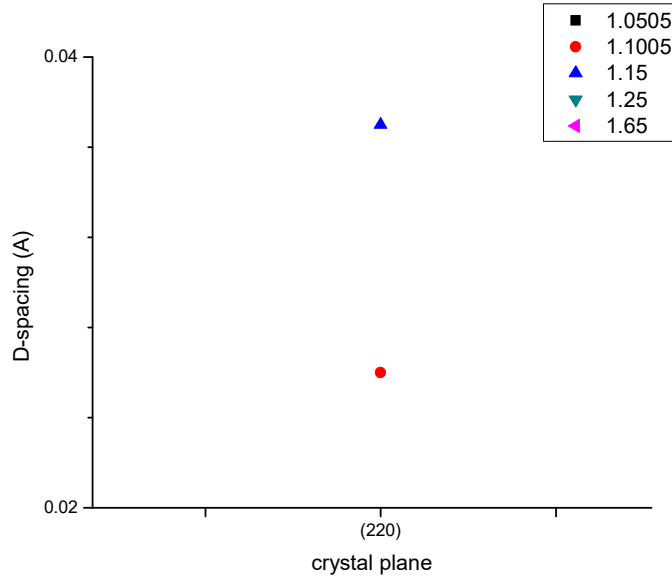
Εικόνα 6.19 [211]

Το αρχικό εύρος των δαχτυλιδιών όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.19 είναι περίπου  $0.0225\text{\AA}$  και στην συνέχεια αυξάνει σε  $0.0525\text{\AA}$  (στις  $1.15^\circ$ ), δηλαδή μεταβολή  $\times 2.3$  περίπου.

Στην εικόνα 6.20 βλέπουμε τα δαχτυλίδια της ανάκλασης [220]. Για την γωνία  $1.0505^\circ$  είναι πολύ αραιά, οπότε δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε την μορφή του δαχτυλιδιού. Για τις γωνίες  $1.1005^\circ$  και  $1.15^\circ$  η μορφή τους είναι πιο ευδιάκριτη, ενώ για την γωνία  $1.25^\circ$  πάλι είναι πολύ ασθενικά. Τέλος στις  $1.65^\circ$ , όπως και σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις, τα δαχτυλίδια έχουν εξαφανιστεί πλήρως.



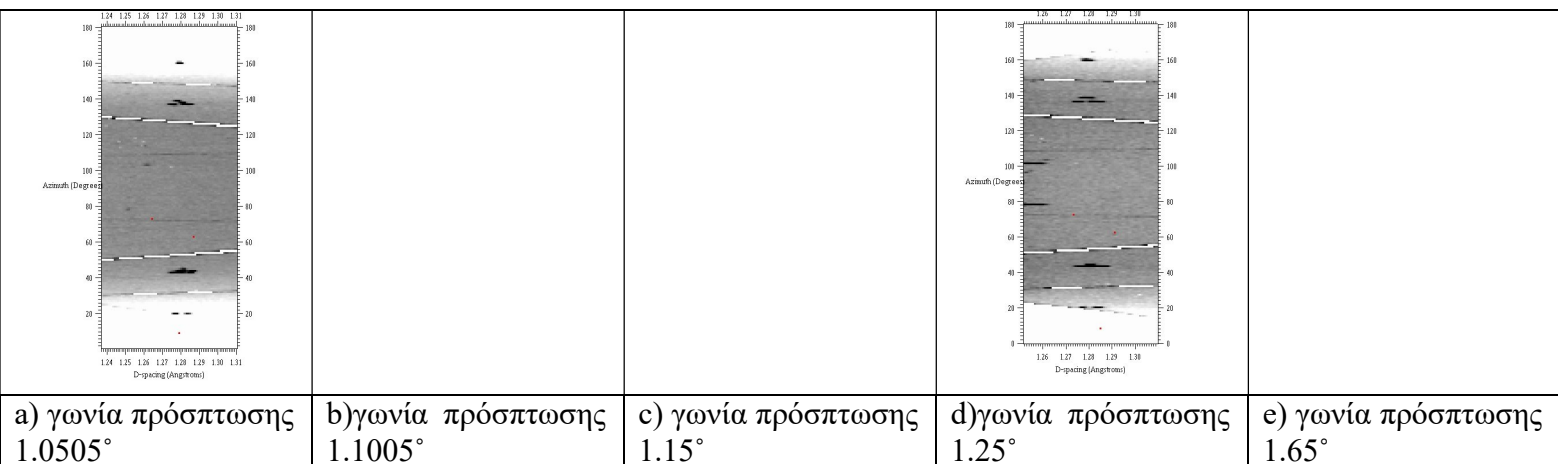
Εικόνα 6.20 [220]



Εικόνα 6.21 [220]

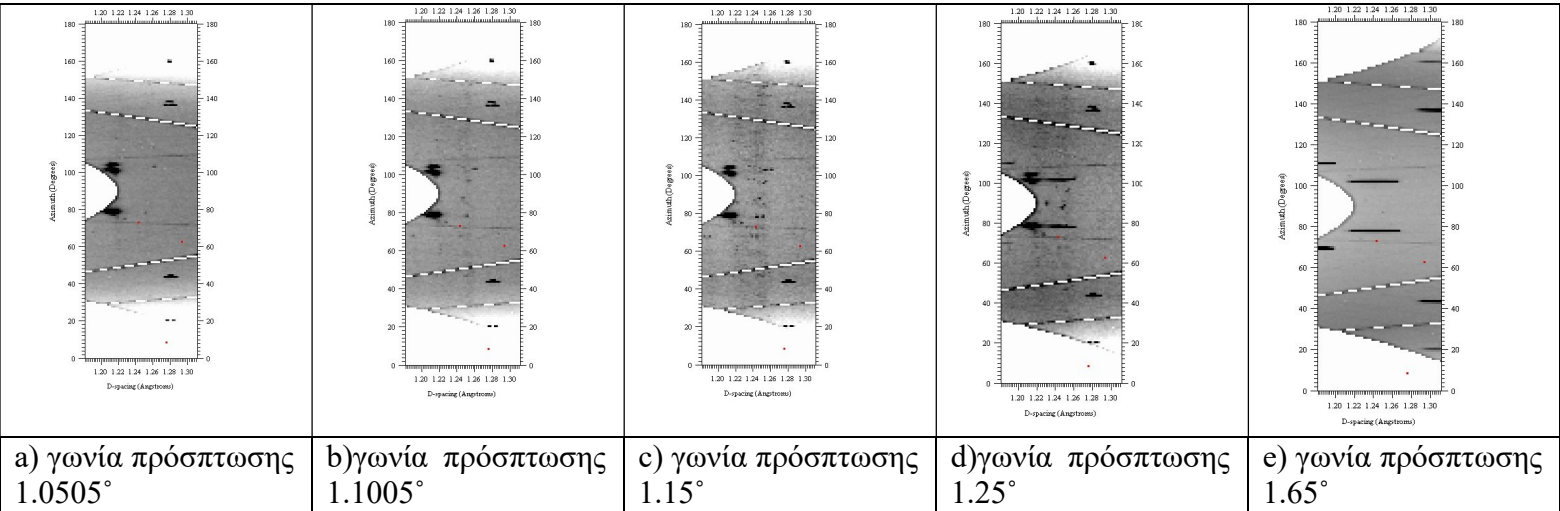
Για τις γωνίες  $1.1005^\circ$  και  $1.15^\circ$ , που μπόρεσε να προσδιοριστεί σε ένα βαθμό η μορφή των δαχτυλιδιών, βλέπουμε στην εικόνα 6.21 ότι έχουμε αύξηση του εύρους κατά έναν παράγοντα  $\times 1.4$ .

Η ιδιομορφία που παρατηρήσαμε στην [210], ότι δεν εμφάνισε καθόλου δαχτυλίδια, βλέπουμε στην εικόνα 6.22 ότι υπάρχει και στην περίπτωση της [221]\_[300] ανάκλασης.

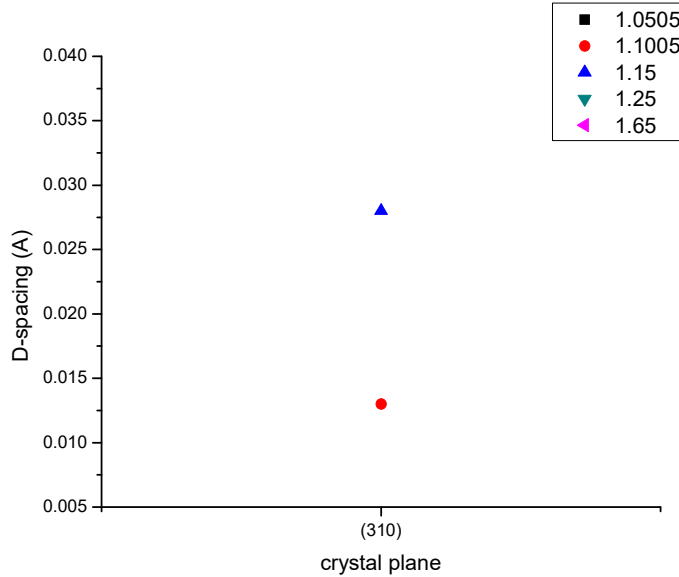


Εικόνα 6.22 [221]\_[300]

Στην εικόνα 6.23 φαίνονται τα δαχτυλίδια της ανάκλασης [310], τα οποία είναι αρκετά ασθενικά και μόνο για τις γωνίες 1.1005° και 1.15° μπορεί να παρατηρηθεί η μορφή τους. Στις 1.25° τα δαχτυλίδια φαίνονται, αλλά είναι πολύ ασθενικά ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε το εύρος τους.



Εικόνα 6.23 [310]



Εικόνα 6.24 [310]

Η μεταβολή του εύρους των δαχτυλιδιών από γωνία 1.1005° σε γωνία 1.15°, όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.24 είναι της τάξης του x2.

## 6.2.2 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο όπου έγινε περιγραφή των πειραματικών διατάξεων, για τις μετρήσεις των χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη Cryo-tream cooler, όπου πρακτικά διατηρούσε μια ροή ξηρών ατμών υγρού αζώτου προς το δείγμα. Οι ιδιαίτερες συνθήκες του πειράματος που πραγματοποιήσαμε και βασικά το μεγάλο μέγεθος του δείγματος περιπλέκουν αρκετά την πειραματική διαδικασία. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι το δείγμα είναι αρκετά μεγάλο, με αποτέλεσμα η ροή του αζώτου να κατευθύνεται προς το κέντρο της επιφάνειάς του κατά κύριο λόγο, με αποτέλεσμα να υπάρχει σίγουρα μια ανομοιομορφία της θερμοκρασίας που έχει το δείγμα στα διάφορα σημεία της επιφάνειάς του. Αυτή η ανομοιομορφία μπορεί να οδηγήσει και στην ανάπτυξη τάσεων στο δείγμα. Μια δεύτερη πτυχή του προβλήματος που αναφέρθηκε είναι ότι η πραγματική θερμοκρασία που έχει το δείγμα θα διαφέρει σημαντικά από την ονομαστική. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι με την χρήση του Cryo-stream cooler με δείγματα που είναι τοποθετημένα μέσα σε γυάλινα capillaries, η απόκλιση ονομαστικής και πραγματικής θερμοκρασίας είναι της τάξης των 10 K και επομένως στην δική μας περίπτωση περιμένουμε μεγαλύτερες αποκλίσεις. Στο πείραμά μας η γωνία πρόσπτωσης ρυθμίστηκε στις  $1.25^\circ$  και κατά την διάρκεια της μέτρησης το δείγμα περιστρέφεται  $360^\circ$  κατά τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνειά του. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε έγιναν σε θερμοκρασιακό εύρος από 300K έως 80K και πραγματοποιούσαμε μέτρηση κάθε 20K, αφού πρώτα είχαμε αφήσει το δείγμα περίπου 20 λεπτά να ισορροπήσει σε κάθε θερμοκρασία. Στην εικόνα 6.26.a-1 φαίνονται τα περιθλασιγράμματα για όλες τις θερμοκρασίες.

	a) 300K
	b) 280K



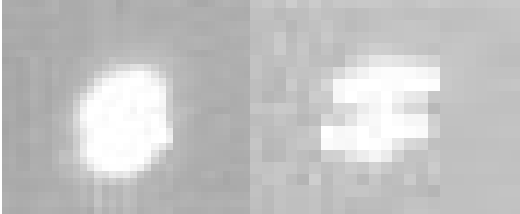
	c) 260K
	d) 240K
	e) 220K
	f) 200K

	g) 180K
	h) 160K
	i) 140K
	j) 120K

	k) 100K
	l) 80K


Εικόνα 6.26

Όπως βλέπουμε στις εικόνες 6.26.a-1, το περιθλασίγραμμα του υμενίου δεν φαίνεται να αλλάζει ραγδαία καθώς χαμηλώνει η θερμοκρασία. Λόγω της φύσης της αλλαγής φάσης η οποία και είναι ασθενική και δεύτερης τάξης, περιμένουμε μια μείωση συμμετρίας η οποία δεν θα εμφανίσει καινούργια spots εκεί που δεν υπήρχαν, αλλά θα μας δώσει διεύρυνση στα ήδη υπάρχοντα. Λόγω όμως της μικρής παραμόρφωσης που γίνεται κατά την αλλαγή φάσης, αυτές οι διευρύνσεις θα είναι πολύ μικρές. Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες (120 K-80K) παρατηρούμε κάποιες διαφοροποιήσεις στην μορφή του περιθλασιγράμματος, καθώς εμφανίζονται έντονα δαχτυλίδια σαν αυτά που παρατηρούσαμε σε μικρότερες γωνίες πρόσπτωσης. Μια πιθανή αιτιολογία είναι ότι η συρρίκνωση του φιλμ λόγω της ψύξης το μετακινεί μέσα στην δέσμη και άρα σιγά-σιγά η δέσμη κινείται προς την επιφάνεια και επομένως αρχίζουν αν εμφανίζονται τα διάσπαρτα spots λόγω των domains. Παρατηρώντας πιο προσεκτικά κανείς τα spots (όπως αυτά στην εικόνα 6.27.a που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (111) και (101) και 6.27.b όπου βλέπουμε την (022) και την (112) ανάκλαση), παρατηρεί κανείς ότι φαίνεται να είναι διπλά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

	a) ανάκλαση (1-11)/(111) και (011)/(101) από αριστερά προς τα δεξιά στους 300K.
	b) ανάκλαση (202)/(022) και (012)/(102) από αριστερά προς τα δεξιά στους 300 K.

Εικόνα 6.27

Αυτά τα διπλά spots ξεχωρίζουν καλύτερα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και άρα η θερμική κίνηση περιορίζεται και το εύρος των spots μικραίνει. Στην εικόνα 6.28 βλέπουμε τις ίδιες ανακλάσεις που είδαμε στην εικόνα 6.27 σε θερμοκρασία 80 K.

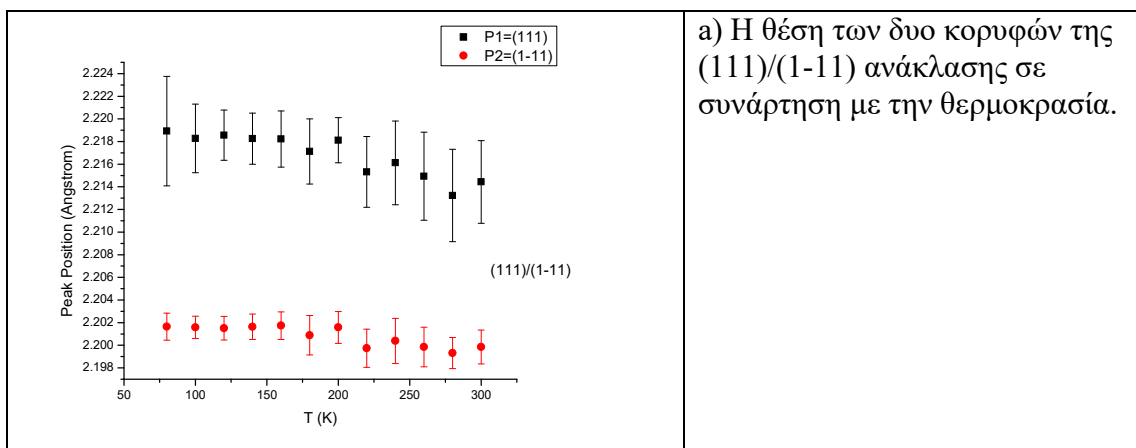
	a)ανάκλαση(1-11)/(111)και (011)/(101)από αριστερά προς τα δεξιά στους 80K.
	b)ανάκλαση(202)/(022) και (012)/(102) από αριστερά προς τα δεξιά στους 80 K.

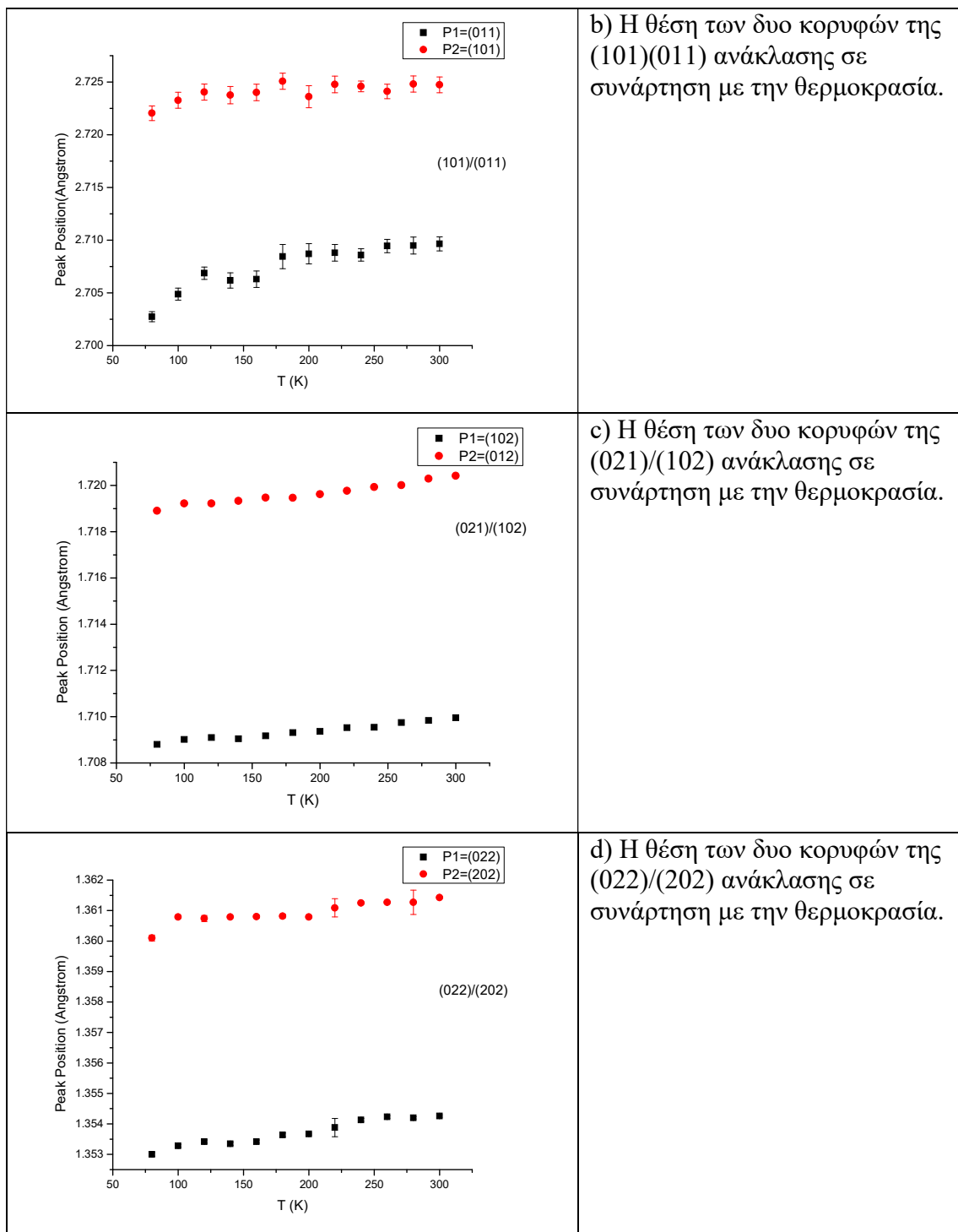
Εικόνα 6.28

Η απόσταση μεταξύ των δυο spots που υπάρχουν σε κάθε ανάκλαση είναι πολύ μεγάλη για να μπορέσει να αντιστοιχιστεί στην διαφορά της κρυσταλλικής σταθεράς μεταξύ υμενίου υποστρώματος. Επιπλέον, στα πειράματα χαρακτηρισμού που κάναμε, όπου εκεί δεν είχαμε γεωμετρία grazing incidence αλλά τυπική γεωμετρίας wide angle diffraction, δεν παρατηρήσαμε διπλές κορυφές. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι αυτά τα πολλαπλά spots ανήκουν σε κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις της ίδιας οικογένειας, οι οποίες υπό κανονικές συνθήκες θα περιθλούν στο ίδιο ακριβώς σημείο αλλά, λόγω του ότι σίγουρα υπάρχει μια μικρή απόκλιση του κέντρου της προβολής της δέσμης πάνω στο δείγμα και του φυσικού κέντρου του δείγματος, θα υπάρχει μια έκκεντρη κίνηση της δέσμης κατά την περιστροφή του δείγματος. Αυτό το γεωμετρικό σφάλμα γίνεται αντιληπτό λόγω της πολύ μεγάλης κατευθυντικότητας της δέσμης του σύγχροτον. Στην εικόνα 6.28 δίνονται δυο προσανατολισμοί που αντιστοιχούν στο ίδιο spot ακριβώς λόγω αυτού του γεωμετρικού σφάλματος.

Ολοκληρώσαμε την ένταση ενδεικτικά για τις ανακλάσεις (101)/(011) (111)/(1-11), (012)/((102) και (022)/(202) και κάναμε fitting με το λογισμικό Origin για να δούμε την εξέλιξη της θέσης, του εύρους των δύο κορυφών που αντιστοιχούν σε κάθε ανάκλαση, καθώς και την σχετική ένταση αυτών των δυο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Για λόγους οικονομίας, από εδώ και στο εξής θα αναφερόμαστε στην θέση της κορυφής με το φαινομενικά μικρότερο d-spacing που αντιστοιχεί σε μια από τις ανακλάσεις που εξετάζουμε με P1 ενώ στην άλλη με P2 (με το φαινομενικά μεγαλύτερο d-spacing). Αντίστοιχα για τα εύρη θα χρησιμοποιήσουμε την σύμβαση W2 και W2 και για τις εντάσεις I1 και I2.

Στην εικόνα 6.28 βλέπουμε τα διαγράμματα για την εξέλιξη των θέσεων των κορυφών των τεσσάρων ανακλάσεων με την θερμοκρασία. Για την (111)/(1-11) τα σφάλματα είναι αρκετά μεγάλα, όποτε το μόνο που μπορεί να διακριθεί είναι ότι υπάρχει μια γενικότερη τάση και για τις δυο κορυφές να κινούνται προς μεγαλύτερα d-spacing (σημειώνουμε ότι ο κάθετος άξονας είναι εκφρασμένος σε d-spacing), καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Η (101)/(011) παρατηρούμε ότι έχει μια μείωση της θέσης και για τις δυο κορυφές, όπου φαίνεται να υπάρχει μια αλλαγή στην κλίση αυτής της μείωσης στους 180 K περίπου και μετά μέχρι τους 80K η μείωση είναι πιο απότομη. Η (021)/(102) ανάκλαση φαίνεται να έχει μια αρκετά ομαλή μείωση της θέσης της και μόνο στη μετάβαση από 100K σε 90K φαίνεται να υπάρχει μία αλλαγή στην κλίση. Τέλος η (022)/(202) παρουσιάζει μείωση της θέσης και αλλαγή της κλίσης της μείωσης στους 220K και ειδικά στους 100K αυτή η αλλαγή είναι αρκετά απότομη.

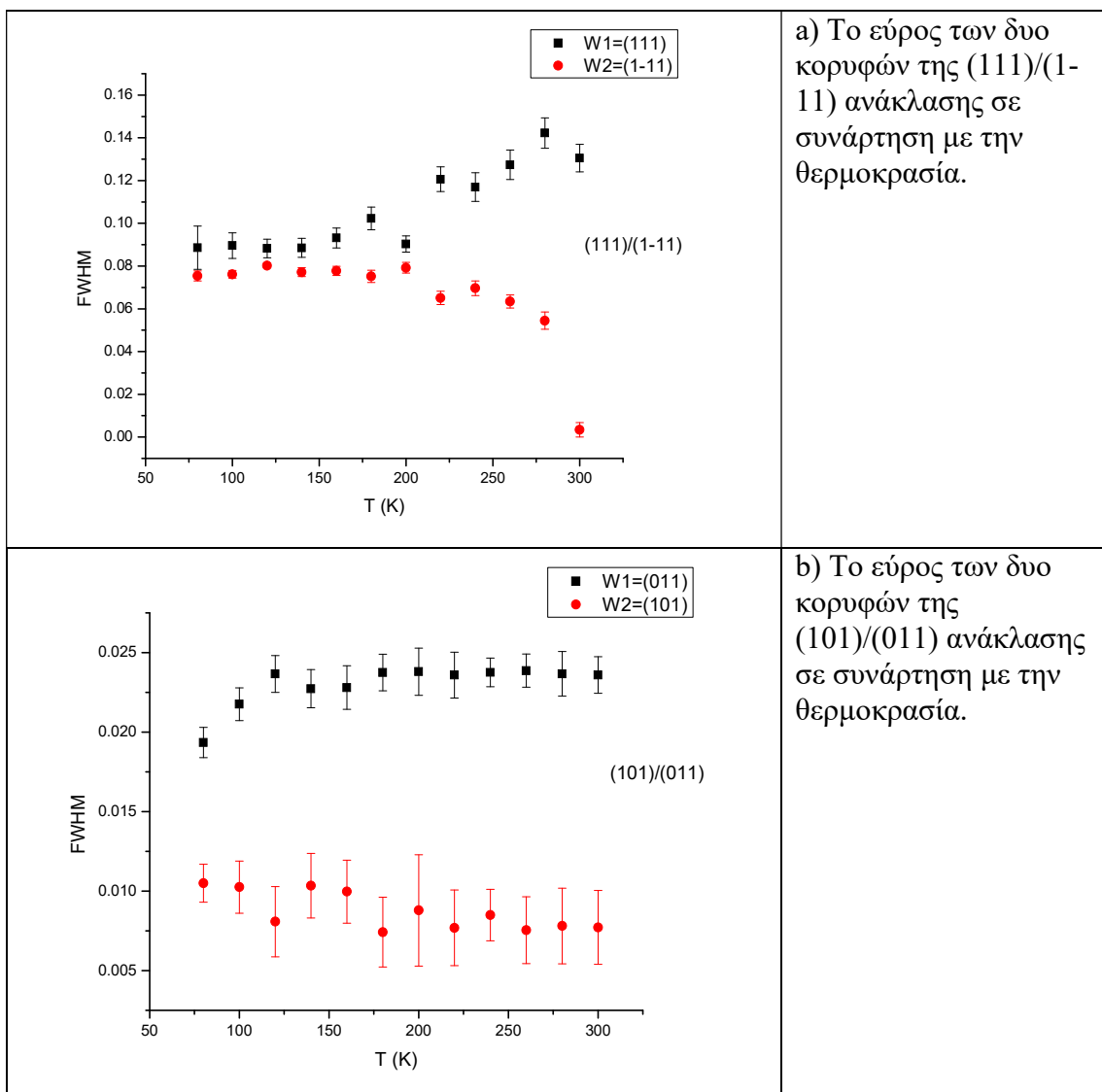


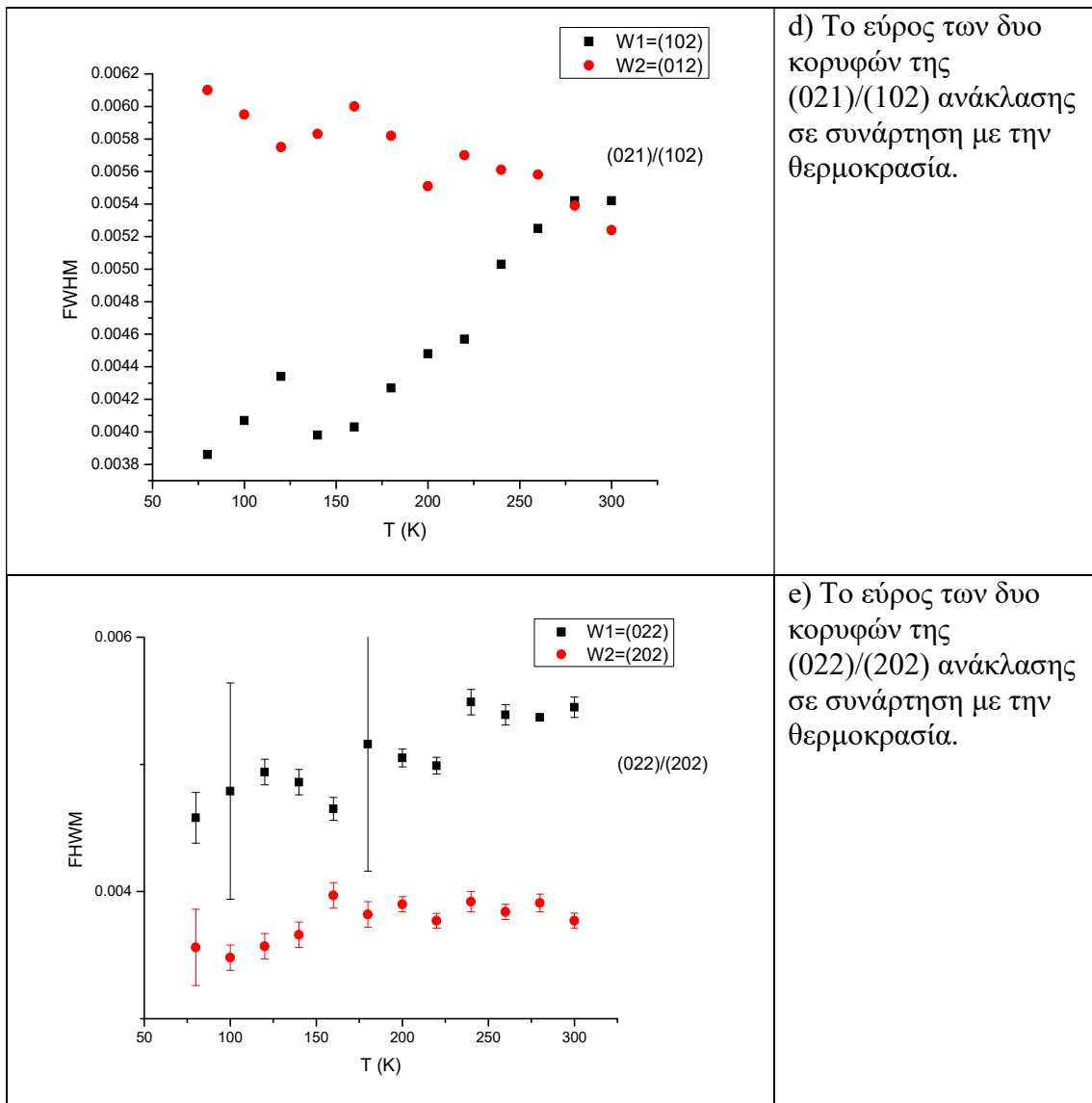


Εικόνα 6.28

Στην εικόνα 6.29 έχουμε τις γραφικές παραστάσεις του εύρους των κορυφών. Ένα κοινό χαρακτηριστικό που παρατηρούμε για όλες τις ανακλάσεις πλην της (022)/(202) είναι ότι η ποσότητα W1 μειώνεται με την θερμοκρασία, ενώ η ποσότητα W2 αυξάνει με την θερμοκρασία. Από εκεί και πέρα βέβαια, ο τρόπος με τον οποίον γίνεται αυτή η μεταβολή είναι αρκετά διαφορετικός επί παραδείγματι για την ανάκλαση (111)/(1-11) βλέπουμε μια σύγκλιση των μεγεθών W1 και W2, καθώς η θερμοκρασία τείνει στους 80 K καθώς και στην περίπτωση της (101)/(011) φαίνεται να υπάρχει μια τάση

σύγκλισης των δυο μεγεθών, η οποία όμως είναι πολύ πιο αργή. Από την άλλη, στην περίπτωση της ανάκλασης (021)/(102) έχουμε μια ξεκάθαρη απόκλιση των μεγεθών W1 και W2 καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Στην περίπτωση της (022)/(202) φαίνεται να υπάρχει ταυτόχρονη μείωση των μεγεθών W1 και W2 με την μείωση της θερμοκρασίας, αν και τα σφάλματα ειδικά σε ορισμένες τιμές είναι αρκετά μεγάλα. Η ερμηνεία των μεταβολών του εύρους είναι αρκετά πιο πολύπλοκη καθώς οι δυο κορυφές δεν είναι εντελώς διακριτές και επομένως η διαδικασία του fitting μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε σοβαρά σφάλματα και αποκλίσεις. Παρόλα αυτά, οι τάσεις στην μεταβολή του εύρους που περιγράψαμε πιο πάνω υπάρχουν, καθώς επίσης φαίνεται ότι τα εύρη των δυο κορυφών για κάθε ζευγάρι ανακλάσεων αλληλοεπηρεάζονται και σε ένα βαθμό έχουν μια σύγκλιση.

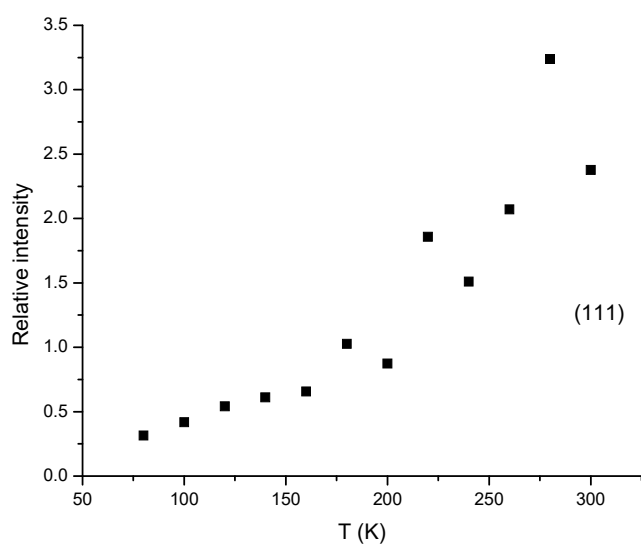




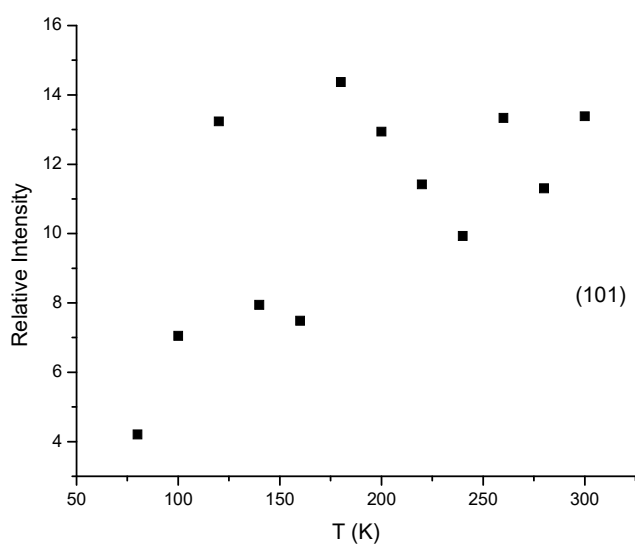
Εικόνα 6.29

Στην εικόνα 6.30 βλέπουμε τις σχετικές εντάσεις των δυο κορυφών κάθε ανάκλασης σε σχέση με την θερμοκρασία. Για τον υπολογισμό της σχετικής έντασης υπολογίσαμε την τιμή  $I_1/I_2$ . Οι ανακλάσεις (111)/(1-11) και (101)/(011) δείχνουν μια ξεκάθαρη τάση μείωσης της σχετικής έντασης με την μείωση της θερμοκρασίας. Από την άλλη, οι ανακλάσεις (021)/(102) και (022)/(202) παρουσιάζουν μια αύξηση της σχετικής έντασης με την μείωση της θερμοκρασίας.

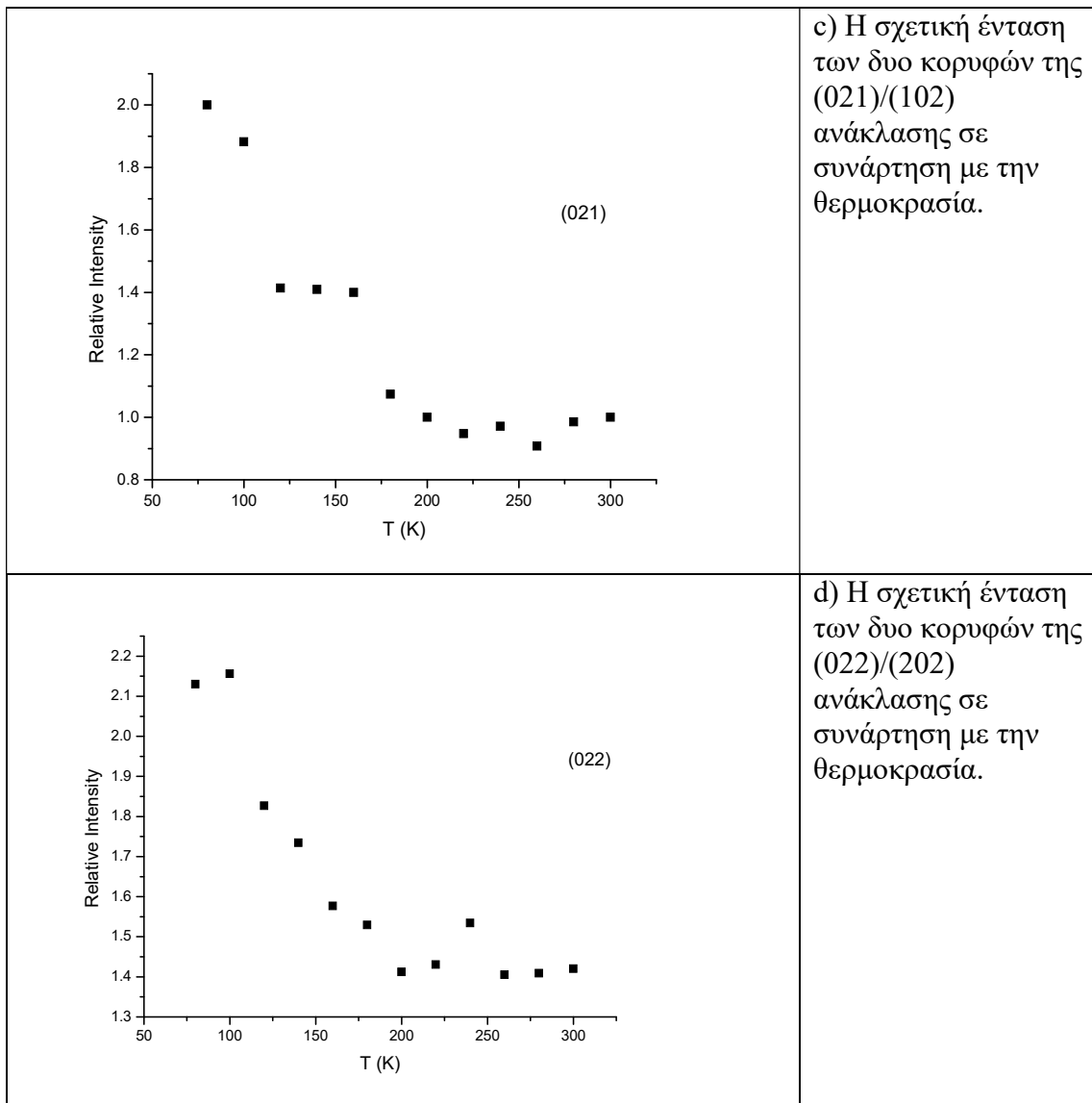




a) Η σχετική ένταση των δυο κορυφών της (111)/(1-11) ανάκλασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



b) Η σχετική ένταση των δυο κορυφών της (101)/(011) ανάκλασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 6.30

## Κεφάλαιο 7

Σε αυτό το κεφάλαιο θα συνοψίσουμε τα βασικά συμπεράσματα που προτείνουμε με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Καταρχάς με βάση τα πειράματα χαρακτηρισμού που κάνανε φάνηκε ότι το υμένιο είναι επιταξιακό, σχετικά καλής ποιότητας, το οποίο με πολύ καλή προσέγγιση μπορούμε να πούμε ότι είναι κυβικό (αφού  $a^{\perp} = a^{\parallel}$ ). Με βάση τις rocking curve και τα reciprocal space maps φαίνεται ότι στο υμένιο υπάρχει έντονη mosaicity στην διεύθυνση κάθετα στο επίπεδο (out of plane), η οποία σχετίζεται με αποκλίσεις, δηλαδή υπάρχουν περιοχές του υμενίου που έχουν μια σχετική κλίση η μια με την άλλη καθώς κινούμαστε κατά βάθος. Από την άλλη, η διεύθυνση παράλληλα στο επίπεδο (in plane) φαίνεται να έχει μια κατανομή του  $d$  και όχι τόσο περιστροφές μέσα στο επίπεδο (twists) των περιοχών του υμενίου. Στο πείραμα σε γεωμετρία grazing incidence, λόγω της μικρής γωνίας πρόσπτωσης αλλά και λόγω της μεγάλης έντασης της ακτινοβολίας του σύγχροτρον (που σου δίνει την δυνατότητα να μετρήσεις μικρές και περιορισμένες σε έκταση δομές), είδαμε ότι η μορφή του υμενίου έχει και άλλα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά, πέρα από αυτά που παρατηρήσαμε στα πειράματα χαρακτηρισμού του υμενίου. Καταρχάς φαίνεται ότι συναρτήσει του βάθους από την επιφάνεια υπάρχει μια τεράστια διαφοροποίηση της μορφής του περιθλασιγράμματος. Παρατηρούμε ότι κοντά στην επιφάνεια του υμενίου πρέπει να υπάρχουν domains διαστάσεων λίγων nm, τα οποία έχουν μια κατανομή σχετικών προσανατολισμών με το υπόστρωμα, σχηματίζοντας έτσι ένα είδος δαχτυλίδι, το οποίο αποτελείται από πολλά spots. Κάθε ένα από αυτά τα spots προέρχεται από έναν ξεχωριστό domain. Επιπλέον το γεγονός ότι τα κύρια spots που φαίνονται να είναι διπλά μάλλον οφείλεται σε γεωμετρικό σφάλμα

Στις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών δεν ήταν δυνατόν να εντοπίσουμε την αλλαγή φάσης στους 282 K, καθώς υπάρχει κάποια απόκλιση μεταξύ της ονομαστικής τιμής της θερμοκρασίας και της πραγματικής τιμής της και επομένως δεν έχουμε αρκετά σημεία με θερμοκρασία μεγαλύτερη των 282 K για να προσδιορίσουμε με ακρίβεια την όποια αλλαγή. Παρόλα αυτά, από την αλλαγή της θέσης των κορυφών με την θερμοκρασία παρατηρούμε την ύπαρξη ανωμαλιών στην περιοχή των 190K και των 90K. Το γεγονός ότι αυτές οι ανωμαλίες δεν παρουσιάζονται σε όλες τις ανακλάσεις (επί παραδείγματι στην (111)/(1-11)), είναι ένδειξη ότι δεν πρέπει να οφείλονται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα, αλλά αντιστοιχούν σε κάποιες νέες αλλαγές φάσης του υλικού. Είναι χαρακτηριστικό ότι η ανωμαλία στους 90K είναι πολύ πιο απότομη από αυτή στους 190K. Το γεγονός ότι στους 90K έχει υποστεί αλλαγή φάσης και το υπόστρωμα (η θερμοκρασία μετάβασης από την κυβική στην τετραγωνική δομή για το STO είναι 110K) κάνει την συμπεριφορά του υμενίου ακόμα πιο πολύπλοκη και δεν αποκλείεται η ανωμαλία που παρατηρούμε να είναι μια 'εξαναγκασμένη' αλλαγή φάσης του υμενίου λόγω του υποστρώματος.

Τα εύρη των κορυφών είναι, όπως είπαμε, αρκετά πιο δύσκολο να ερμηνευτούν και από την στιγμή που δεν έχουν σαφώς διαχωρισμένες κορυφές σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών δεν μπορούμε να εξάγουμε κάποιο άμεσο συμπέρασμα από αυτά. Η αλλαγή των σχετικών εντάσεων μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι, λόγω της φυσικής συρρίκνωσης του δείγματος κατά την ψύξη, υπάρχουν μικρές αλλαγές στην της προβολής της δέσμης πάνω στο δείγμα και σε συνδυασμό με την γεωμετρία του κάθε κρυσταλλογραφικού επιπέδου αυτή η αλλαγή μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης ή σε μείωσή της.

## Βιβλιογραφία

- [1] J.L Spalek: Emergent Phenomena Near Selected Phase Transitions. Shoenberg Laboratory for Quantum Matter Cavendish Laboratory and Jesus College Cambridge (2012)
- [2] S. Kamba D. Nuzhnyy P. Vanek: Magnetodielectric effect and optic soft mode behavior in quantum paraelectric EuTiO<sub>3</sub> ceramics. EPL journal, 80(2007)
- [3] A.Bussmann-Holder J. Köhler R.K Kremer J.M Law: Analogies of structural instabilities in EuTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>
- [4] V.Goian, S.Kamba , O.Pacherova. Antiferrodistortive phase transition in EuTiO<sub>3</sub>. Physical Review B 86 , 054112 (2012)
- [5] Konstantin Z. Rushchanskii, Nicola A. Spaldin and Marjana Lezaic. First Principle predictions of oxygen octahedral rotations in perovskite structure EuTiO<sub>3</sub>. Physical Review B 85 104109 (2012)
- [6] P. Parisiades, E.Liarokapis, A.Bussmann-Holder J. Köhler. Pressure Temperature phase diagram of multiferroic EuTiO<sub>3</sub>. Physical Review B 92 , 064102 (2015)
- [7] A. Bussmann-Holder, K. Roleder, B. Stuhlhofer, G. Logvenov, I. Lazar, A. Soszyński, J. Koperski, A. Simon, J. Köhler . Transparent EuTiO<sub>3</sub> films: a novel two-dimensional magneto-optical device for light modulation.
- [8] D.Keith Bowen and Brian K. Tanner. High Resolution X-ray Diffraction and Topography. Taylor & Francis publications
- [9] R.W.James, The optical principles of the diffraction of the X-rays. Ox Bow Press, Connecticut, 1982
- [10] A. Authier, Advances in structure research and diffraction methods, Vol 3, Brill&Mason, 1970 p.1
- [11] A. Authier, X-ray and neutron dynamical diffraction: theory and applications, Plenum Press, New York, 1997
- [12] B.W.Batterman & H.Cole, Rev. Mod. Phys, 36,681, 1966
- [13] M.Hart, characterization of crystal growth defects in X-ray methods, Plenum Press, New York, 1980
- [14] L. Vegard, Z.Physik, 5, 17, 1921
- [15] P.B Hirsch, 'Mosaic structure', Chapter 6 in Progress in metal physics, Pergamon, New York, 1956
- [16] V.M. Kaganer, R. Kohler, M. Schmidbauer, R.Opitz & B.Jenischen, Phys Rev B. 55, 1973
- [17] J.W.Lee, D.K. Bowen & J.P. Salerno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 91, 193-8, 1987
- [18] A. Iida & K. Kohra, Phys. Stat. Sol. 51, 533-42, 1979
- [19] M. Wormington, Bebe Scientific Instruments, private communication.
- [20] R.Maty, Rev. Sci. Instrum. 63, 5591, 1992