第二章　基本理論

2-1 繞射強度

繞射點的強度(intensity)反映出表面週期性的強弱與參與繞射的原子數目。表面上薄膜成長的愈好，則參與繞射的原子數較多，繞射點的強度也就會愈亮；而不完整的成長，會降低原子間的相長干涉，使得繞射點變暗。由 LEED 繞射點的亮度分析可以估計出薄膜成長的大小與成長模式。

考慮彈性散射的電子，ϕ^0為入射的電子束，以平面波表示為：

$$\phi^0 = \phi_0 \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \qquad (2\text{-}1)$$

在空間中某一點偵測到的電子束合成波的波幅為：

$$\phi = (\phi_0 \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{R})\ fj(\overrightarrow{k_0}, \vec{k})\ \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0})\cdot\overrightarrow{Rj} \qquad (2\text{-}2)$$

其中，$\left|\overrightarrow{k_0}\right| = \left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda}$ 為入射波和散射波的波向量。Rj 為第 j 個原子距原點的距離，fj 為單一原子的散射因子。如果考慮所有的原子，則散射的合成波為：

$$\phi \propto \sum_{j} \mathrm{fj}(\overrightarrow{k_0}, \vec{k}) \exp[\mathrm{i}(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{Rj}] \qquad (2\text{-}3)$$

若散射來自於二維的週期性晶格，其中共有 N 個單位晶胞，每個單位晶胞內有 M 個原子。則 $\overrightarrow{R_j} = \overrightarrow{r_p} + \overrightarrow{r_m}$；$\overrightarrow{r_p}$ 為各晶胞中，原子在晶胞中的位置，而 $\overrightarrow{r_m}$ 為晶胞原點在晶體中之位置向量。如此上式可改寫為：

$$\phi \propto \sum_{m=0}^{N-1} \{ \sum_{p=0}^{M-1} f_p \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{r_p}] \} \cdot \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{r_m}] \qquad (2\text{-}4)$$

定義結構因子 $F(k_0,k)$ 為：

$$\mathrm{F}(\overrightarrow{k_0}, \vec{k}) \equiv \sum_{p=0}^{M-1} f_p \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{r_p}] \qquad (2\text{-}5)$$

則

$$\phi \propto \mathrm{F}(\overrightarrow{k_0}, \vec{k}) \cdot \sum_{m=0}^{N-1} \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{r_m}] \qquad (2\text{-}6)$$

設二維晶格中，沿主軸方向，$\overrightarrow{a_1}$，$\overrightarrow{a_2}$，分別有 N_1 與 N_2 個單位晶胞，晶胞總數 $N = N_1 \cdot N_2$，而 $\overrightarrow{r_m} = x_1 \overrightarrow{a_1} + x_2 + \overrightarrow{a_2}$，則

$$\sum_{m=0}^{N-1} \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{r_m}] = \prod_{j=1}^{2} \sum_{x_j=0}^{N_j-1} \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot x_j \overrightarrow{a_j}] \qquad (2\text{-}7)$$

令　$\beta = (\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot \overrightarrow{a_j}$，則

$$\sum_{x_j=0}^{N-1} \exp[i(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \cdot x_j \overrightarrow{a_j}] = \sum_{x_j=0}^{N-1} e^{ix_j\beta_j} = \frac{e^{iN_j\beta_j} - 1}{e^{i\beta_j} - 1}$$

代入(2-6)式得

$$\phi \propto \mathrm{F}(\overrightarrow{k_0}, \vec{k}) \cdot \prod_{j=1}^{2} \frac{e^{iN_j\beta_j} - 1}{e^{i\beta_j} - 1} \qquad (2\text{-}8)$$

因此，繞射點在空間分佈強度如下：

$$\mathrm{I} = |\varphi|^2 \propto \left|F(\vec{k} - \overrightarrow{k_0})\right|^2 \prod_{j=1}^{2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_j \beta_j}{\sin^2 \frac{1}{2} \beta_j} = \left|F(\vec{k} - \overrightarrow{k_0})\right|^2 \mathrm{J} \qquad (2\text{-}9)$$

干涉函數：

$$\mathrm{J} = \frac{\sin^2[\frac{1}{2} N_1 \overrightarrow{a_1} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0})]}{\sin^2[\frac{1}{2} \overrightarrow{a_1} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0})]} \cdot \frac{\sin^2[\frac{1}{2} N_2 \overrightarrow{a_2} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0})]}{\sin^2[\frac{1}{2} \overrightarrow{a_2} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0})]} \qquad (2\text{-}10)$$

當

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \overrightarrow{a_1} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) = h\pi \\ \frac{1}{2} \overrightarrow{a_2} \cdot (\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) = k\pi \end{cases} \qquad (2\text{-}11)$$

其中 h，k 均為整數時，具有建設性干涉效應，即在此條件之下，干涉函數值為 N^2。此為勞厄繞射條件(Laue condition of diffraction)，此時(2-9)式為：

$$\mathrm{I} \propto \left|F(\vec{k} - \overrightarrow{k_0})\right|^2 \mathrm{N}^2 \qquad (2\text{-}12)$$

若 h，k 任一數不為整數時，繞射強度均近於零即不產生繞射現象。若考慮 N=6 之一度空間的散射，我們可得函數之變化，如圖 2-1 所示。

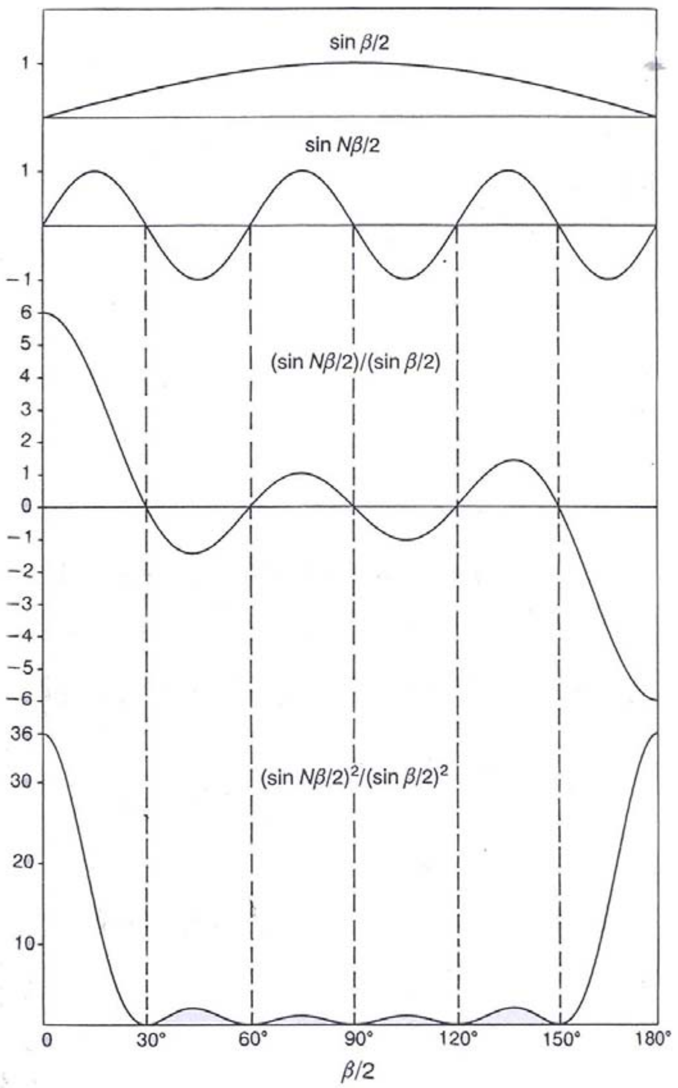


圖 2-1. 一度空間干涉函數在 N=6 時之情況

因此，從圖中我們可以了解：

1. 最高之繞射強度發生在 $\beta/2=h\pi$ ，h 為整數時。

2. 此最高繞射強度隨原子數目 M 增加而提高。

3. 最高繞射峰之寬度隨 M 增加而變窄。

2-2 儀器限制(Instrumental limitation)

由干涉函數我們知道繞射束的亮度分佈的寬度會隨 M 數目增加而減少，理論上，對一完美的表面來說，繞射亮點是非常小且清晰的一點，但是實際上，由於 LEED 儀器解析度上的限制，使得繞射亮點有寬度上的分佈。

LEED 繞射亮點的強度分佈 J(K)為晶體的繞射圖形 I(K)和儀器反應函數(instrumental response function, T(K))的迴旋(convolution)。在 LEED 系統中，instrumental response function T(K)的傅利葉轉換 t(x)的半寬度 tw 稱為轉移寬度(transfer width)。tw 是表面缺陷的平台寬度和島的大小的儀器限制(instrumental limitation)。tw 會隨著入射電子能量和電子槍的大小有關，一般的值大約是在 5~10 nm 的範圍，如入射電子束的亮點大小為 1 mm 樣品與螢光幕的距離為 70 mm 的話，tw 與入射電子能量的關係如圖 2-2。

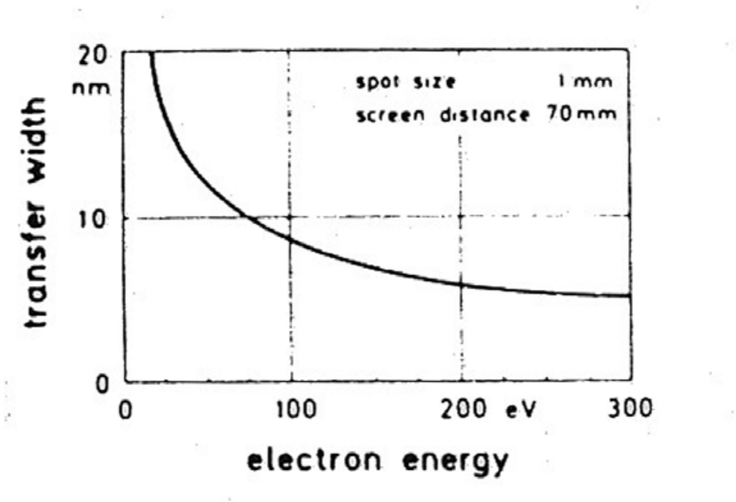


圖 2-2. 一般 LEED 系統中電子束寬度為 1mm 的 transfer width

tw 也可由公式求出，假設有一完美的表面，其 LEED 繞射亮點的半寬度 h_t 與繞射點間的距離 $\left|\overrightarrow{a^*}\right|$ 的比值等於實際空間原子間距離與 tw 的比值，即：

$$\frac{h_t}{a^*}=\frac{a}{t_w} \qquad (2\text{-}13)$$

如果有一具週期性的島狀結構(island)，其平均直徑為 d 在倒空間中，其繞射亮點的半寬度為 $h_d \sim 1/d$，因此，從實驗得到的半寬度 h_m，應該是：

$$h_m=\sqrt{h_d^{\,2}+h_t^{\,2}} \qquad (2\text{-}14)$$

所以，我們可以從繞射亮點的寬度求出直徑的最大值 d_{max}，不只是由 t_w，而是由半寬度的準確度(accuracy)來得到的：

$$\frac{\Delta h}{h} \sim \frac{h_m - h_t}{h_t} = \sqrt{h_d^{\,2} + h_t^{\,2}} - h_t \sim \frac{h_d^{\,2}}{2h_t^{\,2}} = \frac{t_w^{\,2}}{2D_{\max}^{\,2}}$$

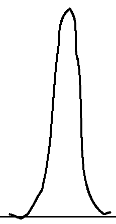
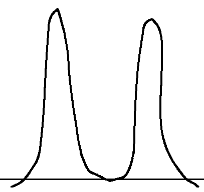
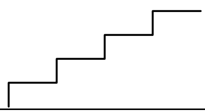
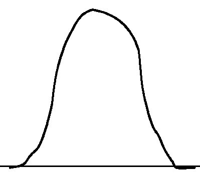
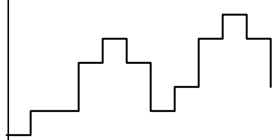
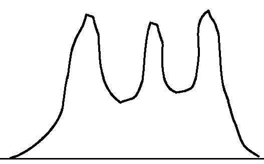
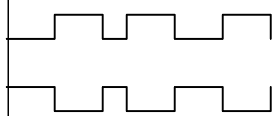
或

$$\frac{D_{\max}}{t_w} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\Delta h}{h}}} \qquad (2\text{-}15)$$

如果 $\frac{\Delta h}{h}=0.1$，則 $D_{max} \cong 2t_w$，也就是 D_{max} 約在 10-20 nm 的範圍內。

對於來自材料表面上定量與定性的訊息，低能量電子繞射(LEED)一直是一種廣用的表面分析技術。由觀察 LEED 螢光幕上亮點的排列方式，可以做定性的結構分析；作 LEED 的繞射亮點的亮度分佈(spot profile)，可反映出基底中單位晶胞和覆蓋層的大小和形狀；LEED 繞射亮點的強度反映出每一晶格對應的原子數目以及原子間距離的大小。若測量某些繞射點強度與入射電子能量的關係，也就是 I(E)圖，可與理論計算相配合，估計出原子間或平面間的距離。

要做一表面缺陷結構的定量分析工作，就要利用繞射點間的距離 D 或半寬波高(the full width at half maximum)。這些參數可以做平台或島寬度的大小或距離的直接計算。島或階梯的高度可由繞射亮點的形狀與電子能量的關係估計出。圖 2-3 中為各種表面缺陷的亮度分佈訊息：

Spot shap	Spot profile	Surface structure	
			ideal surface
			regular steps
			random steps
			regular size or regular distance

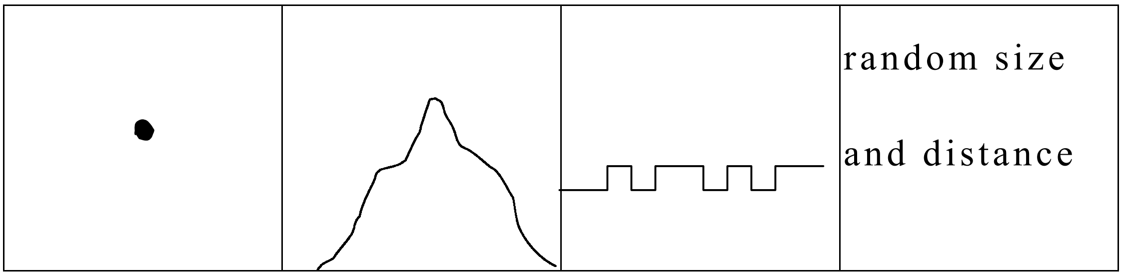


圖 2-3. 各種晶體表面的缺陷結構之 LEED 繞射亮點形狀

對於低能量電子繞射而言，因訊號的來源是反向的彈性散射電子，此電子只來自表面很淺的深度，若以 100eV 電子為例，電子的逃離深度(escape depth)約 5 埃，因此反商晶格空間在表面垂直方向的形狀效應(shape effect)很強。

2-3　繞射球之繪造

繞射球又稱 EwaId 球(Ewald sphere)，乃由 Ewald 氏首先提出之一種分析繞射現象的工具。由 Brag's 繞射原理：

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2-16}$$

其中 d 是繞射平面間的距離、θ 是入射電子與平面的夾角、λ 是電子波長、n 是整數。在反商晶格空間中，Brag's

繞射的形式為：

$$\overrightarrow{K'} - \overrightarrow{K} = \overrightarrow{G_{hkl}} \qquad (2\text{-}17)$$

其中$\overrightarrow{K'}$是散射電子的波數(wave number，等於 $2\pi/\lambda$)、$\overrightarrow{K}$是入射電子的波數、$\overrightarrow{G_{hkl}}$是反商晶格的位移向量。上式就是繞射之必要條件，滿足這個條件時就會有繞射點沿$\overrightarrow{K'}$方向射出進入螢幕。要使用或了解這公式的最好方法是使用 Ewald Sphere 圖，如圖 2-4 先繪造與晶體對應之倒晶格。以任何一點為原點，繪一向量$\overrightarrow{K}$，再以其末點 C 為球心，$|\overrightarrow{K}|$為半徑，繪一繞射球。如此繞射球與倒晶格任一點 P 相交，則 **CP**=$\overrightarrow{K'}$為一可能之繞射向量。

繞射球為一分析晶體繞射之有力工具。對於不合 Bragg 繞射條件與有缺陷之晶體的繞射分析有很大的幫助。

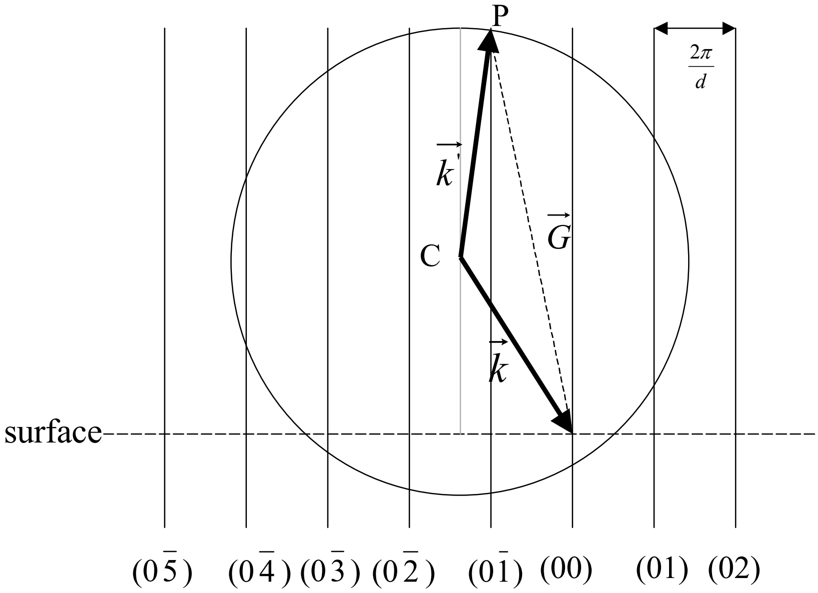


圖 2-4. Ewald sphere construction

2-4 結晶與非結晶

固體有結晶與非晶(amorphous)兩類。非晶類固體(或稱玻璃質)實際上也可視作超冷液體(supercooled liquid)。主要是因為在冷卻的速度太快，使得原子或分子無足夠的時間有次序地排列起來。非晶體之物理性質及機械性質異於結晶體，有其特殊之應用領域。

結晶體中的原子或分子是以一種規律形式排列起來，此種規律性包含週期及對稱關係。若結晶材料任何部份之原子或分子排列完全一致，稱為單晶(single crystal)。如果排列終止於某個三度空間範圍，此一範圍為一單晶顆粒，稱為晶粒(grain)，而晶粒與晶粒間邊界，稱為晶粒邊界(grain boundary)。在真實晶體中，還可能因原子空位或間隙插入原子而改變局部的規律性，任何改變原子排列之規律性的組織，均稱為缺陷結構(defect structure)。