VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DEPOZICE POMOCÍ FOKUSOVANÉHO ELEKTRONOVÉHO SVAZKU

FOCUSED ELETRON BEAM INDUCED DEPOSITION

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. Karel Juřík

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2020



Zadání diplomové práce

Akademický rok:

2019/20

Číslo práce:	FCH-DIP1471/2019
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student:	Bc. Karel Juřík
Studijní program:	Spotřební chemie
Studijní obor:	Spotřební chemie
Vedoucí práce:	Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

Název diplomové práce:

Depozice pomocí fokusovaného elektronového svazku

Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma využití fokusovaného elektronového svazku při depozici materiálů.

2. Optimalizujte přípravu mikrostruktur pomocí fokusovaného elektronového svazku tak, aby bylo dosaženo vysoké čistoty finálního produktu.

3. Porovnejte různé podmínky depozice s ohledem na výslednou čistotu finálního produktu, diskutujte získané výsledky.

4. Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Karel Juřík student(ka) Ing. Jan Pospíšil, Ph.D. vedoucí práce

_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. děkan

V Brně dne 31.1.2020

Abstrakt: V rámci této práce byla provedena série depozic pomocí fokusovaného elektronového svazku z trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitého komplexu v prostředí vodních par. Byla sledována závislost čistoty připravených materiálů na urychlovacím napětí svazku a tlaku vodních par. Bylo dosaženo maximálního obsahu platiny $(27,2 \pm 0,4)$ at. % (při urychlovacím napětí 5 kV, proudu svazku 1600 pA a tlaku vodních par 100 Pa). Po následném dlouhodobém vystavení atmosférickým vlivům (světlu, vzdušné vlhkosti a kyslíku) tato hodnota vzrostla až na konečných $(39,2 \pm 2,1)$ at. %.

Abstract: Within this work, a set of depositions induced by focused electron beam was prepared. The depositions were prepared in the presence of water vapours from trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) precursor. The dependence of prepared materials purity on beam accelerating voltage and water vapour pressure was measured. The best platinum content was achieved at $(27,2 \pm 0,4)$ at. %, with beam accelerating voltage 5 kV, beam current 1600 pA and water vapour pressure 100 Pa. Due to subsequent long-term exposure to light, air humidity and air oxygen, the platinum content was increased to $(39,2 \pm 2,1)$ at. %.

Klíčová slova: FEBID, GIS, depozice indukovaná fokusovaným elektronovým svazkem, purifikace, trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitý komplex

Key words: FEBID, GIS, focused electron beam induced deposition, purification, trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)

JUŘÍK, Karel. *Depozice pomocí fokusovaného elektronového svazku*. Brno, 2020. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124001. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Jan Pospíšil.

Prohlášení: Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci na téma "Depozice pomocí fokusovaného elektronového svazku" vypracoval samostatně pod odborným vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

.....

Karel Juřík

Poděkování:

Děkuji panu Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D. za jeho cenné rady a vstřícnost při konzultacích a vedení této diplomové práce.

Děkuji také panu Ing. Jaroslavu Jirušovi, Ph.D. za jeho podporu při tvorbě experimentální části této práce a všem, kdo mi poskytli rady, pomoc a motivaci při experimentech a sepisování diplomové práce.

OBSAH

1	Úvod	d	7
2	Teor	etická část	8
	2.1	Historie depozice elektronovým svazkem	8
	2.2	Princip depozice fokusovaným elektronovým svazkem	8
	2.3	Deponované prvky a jejich prekurzory	10
	2.4	Purifikace depozitů připravených metodou FEBID	15
		2.4.1 Parametry elektronového svazku	16
		2.4.2 Teplota substrátu, tepelné ošetření depozic	18
		2.4.3 Následná purifikace pomocí elektronového svazku	19
		2.4.4 Purifikace pomocí reaktivních plynů	20
		2.4.5 Připouštění reaktivních plynů při depozici	24
		2.4.6 Použití laserů	26
		2.4.7 Další prekurzory	27
		2.4.8 Shrnutí výsledků pro depozici platinových struktur	29
	2.5	Využití depozitů připravených metodou FEBID/FIBID	31
	2.6	Instrumentace pro elektronovou depozici	32
		2.6.1 Rastrovací elektronový mikroskop (s režimem nízkého vakua)	33
		2.6.2 Fokusovaný iontový svazek	34
		2.6.3 Systém pro vstřikování plynů (GIS)	36
3	Expe	erimentální část	37
	3.1	Cíl práce	37
	3.2	Příprava instrumentace	37
	3.3	Příprava mikrostruktur	38
		3.3.1 Určení minimální tloušťky	39
		3.3.2 Purifikace pomocí vodních par	40
		3.3.3 Měření chemického složení	41
		3.3.4 Určování depoziční rychlosti	41
		3.3.5 Stárnutí depozitů	42
		3.3.6 Příprava dalších depozic	42

4	Výsledky a diskuze							
	4.1	Tloušťka struktur	. 43					
	4.2	Měření chemického složení	. 45					
	4.3	Tvar depozitů	. 48					
	4.4	Stárnutí depozitů	. 49					
5	Závě	r	. 52					
6	Použ	itá literatura	. 53					
7	Sezna	am symbolů a zkratek	. 60					

1 ÚVOD

Depozice fokusovaným elektronovým svazkem je metoda tvorby nanostruktur. Zpravidla je tato depozice prováděna pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Rozlišení výsledných nanostruktur se obvykle pohybuje v řádech desítek nanometrů. Tím se přibližuje rozlišení samotného mikroskopu, které dosahuje hodnoty okolo 1 nm, a také rozlišení struktur připravených pomocí elektronové litografie. Na rozdíl od elektronové litografie není před, ani po depozici třeba žádná specifická úprava vzorku. Není nutné provádět žádné "mokré" kroky, jako je například nanášení rezistu nebo jeho vyvolávání, a celý proces je značně jednodušší.

Kromě výše zmíněných výhod omezuje tuto metodu i několik nevýhod. Jednou z nich je nízká rychlost práce. Růst struktur je pomalý, navíc musí probíhat v sériovém režimu, což tuto metodu předurčuje spíše k experimentálnímu nasazení, například k tvorbě prototypů. Druhou zásadní nevýhodou je nízká čistota výsledných materiálů. Připravené struktury jsou zpravidla silně znečištěny uhlíkem, který pochází z používaných organických prekurzorů. U kovových depozitů nízká čistota navíc zapříčiňuje i nízkou vodivost.

Pro některé aplikace je vysoká čistota klíčová. Jako typický příklad je možno uvést úpravu mikroobvodů, a vytváření nových vodivých cest v těchto obvodech. Ve snaze o zvýšení čistoty bylo vyvinuto mnoho různých postupů purifikace. Purifikace byla prováděna pomocí vysoké teploty, vystavení již hotových struktur elektronovému svazku, reaktivním plynům (kyslík, vodík, vodní páry) nebo laserovému paprsku i kombinací výše uvedených metod. Za použití některých těchto technik bylo dosaženo i 100% čistoty výsledného materiálu, ovšem většinou za cenu přídavku dalšího kroku a zvýšení náročnosti procesu. Mnohdy se navíc jednalo o krok, který nebylo možné provádět v rastrovacím elektronovém mikroskopu, což sebou přinášelo další zvýšení náročnosti celého procesu. Objevily se i přístupy spočívající v úpravě samotné metodiky přípravy, které ale většinou nevedly k tak účinné purifikaci. Spolehlivé a opakovatelné dosažení vysoké čistoty struktur připravených pomocí této metody by znásobilo možnosti jejího použití a současně pomohlo k urychlení výzkumu v mnoha jiných vědních oblastech (např. mikroelektronice nebo plazmonice).

Depozity připravené z v současnosti nejpoužívanějšího prekurzoru, komplexu trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitého dosahují velmi nízké čistoty. Obsah platiny zpravidla nepřekračuje hodnotu 20 at. % [1]. Cílem práce je optimalizovat metodu depozice z tohoto prekurzoru tak, aby tato hodnota byla zvýšena.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie depozice elektronovým svazkem

Historie elektronové depozice provází historii celé elektronové mikroskopie od samotného jejího počátku. Dřívější elektronové mikroskopy používaly k čerpání svých komor olejové difúzní vývěvy. Vzhledem ke konstrukci mikroskopů se vždy malé množství olejových par z těchto vývěv dostalo do elektronového tubusu, do prostoru vzorku a adsorbovalo se na dostupné povrchy. Pokud byl povrch s adsorbovanou olejovou vrstvou vystaven elektronovému svazku, sekundární elektrony, které vznikly reakcí svazku s povrchem, rozštěpily vazby v oleji a přispěly ke vzniku tenké vrstvy, která již na vzorku trvale zůstala. Tento jev byl detailněji popsán Lariverem Stewartem již v roce 1934, který potvrdil, že po vystavení svazku částic vzniká tenká uhlíková vrstva. V této době ale byl tento jev považován pouze za překážku, která znepříjemňuje používání elektronového mikroskopu (resp. i jiných analytických zařízení), a se kterou je nutné se vždy co nejlépe vypořádat [2].

Až v šedesátých letech minulého století se začalo na tuto problematiku pohlížet jiným úhlem pohledu. Místo snahy eliminovat co nejvíce depozice na místech, které byly vystaveny elektronovému svazku, se naopak začalo uvažovat o záměrném využívání tohoto fenoménu. Záměrně byla elektronovému paprsku vystavována pouze určitá místa na vzorku, čímž na nich byly vytvářeny vrstvy materiálu. Taktéž se začaly objevovat snahy o záměrné depozice i dalších prvků. V roce 1960 Robert Christy provedl obdobný experiment se silikonovým olejem, a dosáhl tak depozice tenkých polymerních vrstev. V roce 1961 byl proveden první test s organokovovými sloučeninami (konkrétně se jednalo o tetramethylcín, tetrabutylcín a tetraethylolovo), čímž byly otevřeny dveře zcela novému technologickovědnímu oboru, jehož cílem bylo (a je) deponovat různé materiály pomocí svazků nabitých částic. Ovšem už v rámci tohoto experimentu bylo současně poukázáno na největší slabinu této techniky. Po depozici z výše uvedených materiálu byly obdrženy hnědé vrstvy, které měly velmi vysoký elektrický odpor. Toto bylo způsobeno tím, že se sloučeniny štěpily na různých místech, a kromě žádaného kovu (cínu nebo olova) docházelo současně i k depozici uhlíku [3, 4].

2.2 Princip depozice fokusovaným elektronovým svazkem

Přesný mechanismus depozice je i v současnosti stále předmětem mnoha výzkumů. Obecně lze ale konstatovat, že významnou roli hrají nízkoenergetické sekundární elektrony, které jsou emitovány z povrchu vzorku po jeho vystavení svazku primárních elektronů. Pokud jsou na povrchu v tento okamžik adsorbované vhodné molekuly, mohou je sekundární elektrony disociovat pomocí mechanismů, které jsou naznačeny níže. Molekula je poté rozložena na několik fragmentů, které jsou různě těkavé. Některé se okamžitě desorbují zpět do komory mikroskopu, zatímco jiné zůstanou na povrchu vzorku, viz Obrázek 1. Fragmenty, které zůstanou na povrchu vzorku, by v ideální situaci měly být tvořeny pouze požadovaným materiálem, zpravidla centrálním atomem molekuly, deponovaným kovem [5].



Obrázek 1: Schématické znázornění procesu FEBID. Převzato z [6] a upraveno.

Názorným příkladem může být prekurzor W(CO)₆, který po expozici elektronovým svazkem může uvolnit fragmenty CO, které se desorbují, a na povrchu vzorku zůstane struktura tvořena převážně wolframem. Tento příklad je značně zjednodušený a idealizovaný, některé prekurzory jsou mnohem složitější, navíc většinou nedochází k úplné disociaci a na povrchu tedy zůstávají i mnohem větší fragmenty původního prekurzoru [6].

Elektrony mohou zapříčinit rozpad molekuly pomocí čtyř základních mechanismů. Tyto mechanismy jsou přiblíženy rovnicemi níže. Konkrétně se jedná o disociační záchyt elektronu (1), disociační ionizaci (2), neutrální disociaci (3) a dipolární disociaci (4). Symbol "[#]" v rovnicích níže značí, že uvedené molekuly, či fragmenty se mohou nacházet ve vyšším vibračním anebo elektronovém stavu, zatímco symbol "^{*}" značí vyšší elektronový excitovaný stav. Symboly ε_1 a ε_2 popisují energii elektronu před, resp. po proběhnutí uvedeného procesu.

$$AB + e^{-} \rightarrow AB^{(\#)-} \rightarrow A^{(\#)-} + B^{(\#)}$$
 (1)

$$AB + e^{-} \rightarrow AB^{(\#)+} + 2e^{-} \rightarrow A^{(\#)+} + B^{(\#)} + 2e^{-}$$
 (2)

$$AB + e^{-}(\varepsilon_1) \rightarrow [AB]^* + e^{-}(\varepsilon_2; \varepsilon_2 < \varepsilon_1) \rightarrow A^{(\#)} + B^{(\#)}$$
(3)

$$AB + e^{-}(\varepsilon_1) \rightarrow [AB]^* + e^{-}(\varepsilon_2; \varepsilon_2 < \varepsilon_1) \rightarrow A^{(\#)+} + B^{(\#)-}$$
(4)

Disociační záchyt elektronu (1) je rezonanční proces, ve kterém je elektron zachycen molekulou, což má za následek vytvoření přechodného záporného iontu (tento iont se zpravidla objevuje v excitovaném elektronovém nebo vibračním stavu). Následně tento iont může zpětně uvolnit elektron (a molekula se vrátí do původního stavu) nebo disociovat na nové fragmenty. K tomuto mechanismu v největší míře přispívají elektrony s velmi nízkou energií. Srážkový průřez takové reakce pak má maximum při energiích přibližujících se 0 eV. Naopak maximální možná energie elektronu, který může tímto způsobem disociovat molekulu, odpovídá jejímu ionizačnímu potenciálu, protože následně již začne převládat disociační ionizace.

Disociační ionizace je dalším z mechanismů. Při průběhu procesu tak, jak je naznačeno v rovnici (2) dochází díky srážce molekuly s elektronem k odtržení jiného, vazebného elektronu molekuly, tedy k vytvoření kationtu. V závislosti na energii prvního elektronu před srážkou se kationt může nacházet v elektronově excitovaném, ale i vibračně excitovaném stavu. Pokud je tato energie vyšší než ionizační energie molekuly, může následně dojít k jejímu rozpadu. Takový proces tedy může proběhnout pouze od určité mezní energie elektronu (která závisí na konkrétní molekule, běžně se pohybuje okolo 10 eV), srážkový průřez se následně zvyšuje, až do hodnot energií v rozmezí přibližně 50–70 eV, načež následně pozvolně klesá (při vyšších energiích je doba interakce mezi molekulou a elektronem nižší a pravděpodobnost takového děje se snižuje).

Třetím mechanismem, jakým může probíhat štěpení prekurzorů při FEBID, je neutrální disociace (3). Tento proces probíhá díky excitaci molekuly do vyššího elektronově excitovaného stavu, a jejího následného rozpadu na dvě neutrální části. Stejně jako u disociační ionizace tento děj probíhá až od určité minimální energie elektronu (ϵ_1), na rozdíl od disociační ionizace je ale tato minimální energie o něco nižší (hraniční hodnota je taková, která může excitovat elektrony na vyšší energetické hladiny, tato hodnota se může pohybovat v okolí 3–4 eV). Společně s tím, jak je při excitaci pomocí elektronů s vyšší energií možné dosahovat vyšších energetických hladin, srážkový průřez této reakce narůstá. Pokud jsou excitovány elektrony z vazebných do antivazebných orbitalů, může dojít k rozpadu molekuly i bez tvorby přechodného excitovaného stavu.

Posledním základním mechanismem je dipolární disociace (4). Tento mechanismus je velice podobný neutrální disociaci, ale produktem jsou opačně nabité fragmenty, takže je nutné navíc překonat přitažlivé elektrostatické interakce mezi nimi. Minimální energie nutná pro rozpad molekuly tímto mechanismem bude tedy o něco vyšší, než při neutrální disociaci (ale je nižší, než pro disociační ionizaci).

V závislosti na energii elektronů, kterými bude fragmentace molekuly indukována, je tedy možné očekávat různé cesty, kterými tato fragmentace povede, stejně tak jako jiné produkty (záporně, či kladně nabité ionty a radikály). Je tedy možné předpokládat, že i vlastnosti výsledného depozitu, jako je např. jeho chemické složení se budou lišit. Při výzkumu tohoto fenoménu bylo již provedeno několik experimentů (ať již v plynné fázi, které přinesly přesné informace o interakci jednotlivých molekul a elektronů, nebo experimenty studující chování adsorbovaného prekurzoru, zpravidla v UHV podmínkách), které ale vždy přinesly pouze částečnou informaci. Bohužel, zatím nebyly provedeny experimenty, které by tento jev detailně zkoumaly *in situ*, tedy přímo za podmínek běžně nastávajících v rastrovacím elektronovém mikroskopu [5].

2.3 Deponované prvky a jejich prekurzory

Obrázek 2 zobrazuje periodickou soustavu prvků s vyznačenými prvky, jejichž úspěšná depozice již byla zmíněna v literatuře. Nejčastější jsou depozice platiny, wolframu, uhlíku, případně kobaltu. Pro depozici jakéhokoliv prvku je nutná existence vhodného prekurzoru. Zásadní je požadavek na vhodnou tenzi par, která musí být dostatečně vysoká, aby bylo možné prekurzor dopravit do komory mikroskopu, ale současně by neměla přesáhnout určitou

mez, která by mohla být nebezpečná pro mikroskop. Naštěstí je možné pomocí změny konstrukce GIS, popř. jeho zahříváním/chlazením tento požadavek rozšířit tak, aby mu vyhovovalo mnohem více prekurzorů. Prekurzor by měl být navíc dlouhodobě stabilní, a neměl by podléhat rychlému rozkladu (a to ani za zvýšených teplot, pokud jsou tyto teploty nutné pro provedení kvalitní depozice). Taktéž je vhodné vybírat prekurzory takové, které s sebou nenesou žádné zvýšené riziko, nejsou např. vysoce toxické, nebo karcinogenní.

Н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
Κ	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	T1	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	F1	Mc	Lv	Ts	Og
, 																	_
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obrázek 2: Zvýrazněny jsou prvky, které již byly připraveny pomocí depozice fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem [7, 8, 9].

Výše popsaný princip depozice přináší další požadavek. Za běžných podmínek není možné štěpit vazby v prekurzoru selektivně a navíc, v závislosti na podmínkách, nemusí být všechny molekuly prekurzoru zcela dekomponovány. Z tohoto hlediska je tedy vhodné volit takové prekurzory, které obsahují co nejméně uhlíku (nebo jiných atomů, které by mohly tvořit nečistoty ve výsledných depozitech), popřípadě ho obsahují ve formě těkavých ligandů (například CO) [6].

Ligandy, které jsou vázány na centrální kov v molekule prekurzoru, by také v ideálním případě měly být monodentátní, což opět splňuje příklad, ligand CO. Pokud prekurzor obsahuje polydentátní ligandy, jsou vazby mezi těmito ligandy a centrálním kovem obtížně štěpitelné, což ve výsledku vede k inkorporaci fragmentů těchto molekul do výsledné depozice, a tedy i k snížení její čistoty [10].

Nejčastěji používaný prekurzor, který je považován za standard v oblasti depozic pomocí elektronového svazku, komplex trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitý (MeCpPtMe₃) je příkladem prekurzoru, u kterého nejsou výše zmíněné požadavky zcela naplněny. Nejen, že obsahuje velký poměr uhlíkových atomů k atomu kovu (C:Pt = 9:1), navíc je tvořen velkým polydentátním ligandem, viz Obrázek 3. Tato látka je známa pro svoje použití v CVD. Zde byla poprvé použita v roce 1989 a byla prekurzorem pro platinové vrstvy o vysoké čistotě (99 at. % platiny) [11]. Při použití jako prekurzor pro FEBID však nevykazuje tak dobré výsledky. Obsah platiny v depozitech vytvořených pomocí této metody zpravidla nepřesahuje 20 % (např. Botman a kol. studovali závislost čistoty depozitu na podmínkách přípravy a při standardním postupu bylo dosaženo maximálně 17,3 at. % platiny, viz část 2.4.1 [1]).



Obrázek 3: Trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitý komplex. Převzato z [12].

Platina je v tomto prekurzoru rovnoměrně vázaná na všech pět uhlíků cyklopentadienylového kruhu (viz Obrázek 4) a její odštěpení je tedy velice náročné. Ligand MeCp (methylcyklopentadienyl) obsahuje hned šest uhlíkových atomů, které jsou velice obtížně štěpitelné, ve většině případů zůstávají součástí výsledné depozice [13].



Obrázek 4: Molekulová struktura komplexu MeCpPtMe₃. Struktura byla vygenerována pomocí programu Mercury. Vodíky nejsou pro přehlednost zobrazeny [14].

U prekurzoru MeCpPtMe₃ dochází mechanismem disociačního záchytu elektronu převážně k přerušení jedné Pt-CH₃ vazby, a tedy ztrátě jednoho radikálu ·CH₃, zatímco pomocí disociační ionizace dochází ke ztrátě zpravidla dvou až tří CH₃ skupin, společně s několika dalšími atomy vodíku. V obou případech je tedy nejčastější produkt fragment, sestávající se mj. z cyklopentadienylového kruhu a platiny. Formace iontu Pt⁻ (v případě disociačního záchytu elektronu) nebo Pt⁺ (v případě disociační ionizace) probíhá pouze v minimální míře. Níže jsou uvedeny grafy získané analýzou produktů srážky molekul MeCpPtMe₃ v plynné fázi s elektrony o různé energii. Obrázek 5 zobrazuje grafy závislosti na energii elektronu, kterým byla tato disociace způsobena (energie v tomto grafu odpovídají disociačnímu záchytu elektronu). Obrázek 6 zobrazuje hmotnostní spektrum fragmentů pro srážku s elektrony o energii 100 eV (což odpovídá disociační ionizaci). V grafech je možné si povšimnout výrazné převahy zastoupení iontu MeCpPtMe₂⁻ pro disociační záchyt elektronu a píků, které odpovídají MeCpPt-nH a MeCpPtMe-nH pro disociační ionizaci [15].



Obrázek 5 Relativní zastoupení jednotlivých iontů, vzniklých jako výsledek disociačního záchytu elektronu u MeCpPtMe₃, v závislosti na energii dopadajícího elektronu. Převzato z [15].



Obrázek 6: Relativní zastoupení produktů disociační ionizace MeCpPtMe₃, při 100 eV. (a) zobrazuje kompletní spektrum, b)-d) zobrazují jeho vybrané části. Převzato z [15].

Další důkaz svědčící o neúplné disociaci molekul tohoto prekurzoru po srážce s elektrony přinesl Wnuk a kol. V jeho studii byla na zlatý substrát v UHV aparatuře adsorbována 3,16 nm silná vrstva prekurzoru MeCpPtMe₃, která byla následně po dobu 27 minut vystavena elektronům o energii 200 eV a celkovém proudu 20,6 µA. Před a po této expozici bylo pomocí XPS měřeno složení tenké vrstvy. Zatímco před elektronovou expozicí bylo složení filmu Pt:C 1:9,0, po expozici dosahovalo hodnoty 1:7,85. Tento pokles množství uhlíku v tenké vrstvě zobrazuje Obrázek 7 [13].



Obrázek 7: Složení filmu tvořeného MeCpPtMe₃ (před vystavení elektronům o energii 200 eV) a vytvořeného depozitu (po vystavení elektronům). Převzato z [13].

Pro úplnost je vhodné dodat, že oba dva výše zmíněné experimenty jsou značně zjednodušenou verzí depozice v elektronovém mikroskopu. Zatímco v těchto experimentech byla značná část podmínek dobře definována (energie elektronů, zbytková atmosféra atd.), v SEM nastávají podmínky, které není vždy možné zcela dokonale definovat a které mohou mít značný vliv na výslednou kvalitu a složení depozitů. Zejména se jedná o nečistoty ve vakuu mikroskopu, energetické rozložení generovaných SE elektronů a také fakt, že některé molekuly prekurzoru mohou být ve výsledné vrstvě "uvězněny", aniž by došlo k jejich disociaci, a naopak, jiné molekuly mohou být disociovány násobně, účastnit se několika po sobě následujících srážek s elektrony. I tak je ale možné použít výsledky těchto experimentů k utvoření základní představy o formování depozitu a jeho přibližném složení [13, 15].

Prekurzor MeCpPtMe₃ se také vyznačuje vhodným tlakem nasycených par. Jeho hodnotu, pokud je prekurzor v pevné fázi, je možné vypočíst pomocí rovnice (5), ve fázi kapalné poté pomocí rovnice (6) [16]. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 30–31 °C [12].

$$\ln(p_{vap}) = 26.1 - \frac{8.60 \cdot 10^3}{T(K)} \text{ (Torr)}$$
(5)

$$\ln(p_{vap}) = 15.3 - \frac{5.24 \cdot 10^3}{T(K)}$$
(Torr) (6)

V rámci rozsahu teplot, jakých je možno ve vyhřívaném zásobníku jednotky GIS dosáhnout, je možné nalézt vhodný tlak pro depozici z tohoto prekurzoru. Závislost uvedená v rovnicích (5) a (6) je znázorněna níže, viz Obrázek 8. Jako mezní teplota byla použita teplota tání tohoto komplexu. Pod touto teplotou vychází křivka z rovnice (5), nad poté z rovnice (6) [16, 17].



*Obrázek 8: Grafické znázornění závislosti tlaku nasycených par prekurzoru MeCpPtMe*₃ *podle rovnic* (5) *a* (6). *Rovnice přejaty z* [16].

Právě z důvodu omezeného množství ostatních prekurzorů a také kvůli svým výhodným vlastnostem, jako je vhodná tenze par, dobrá stabilita při skladování, či známost z procesu CVD, prekurzor MeCpPtMe₃ stále zůstává nejrozšířenějším prekurzorem platiny pro depozice fokusovaným elektronovým i iontovým svazkem.

Existuje množství dalších, rozmanitých prekurzorů. Mezi prekurzory, k nimž byl upřen velký zájem akademického světa (můžeme se s nimi setkat ve velkém množství publikovaných prací) patří mimo jiné W(CO)₆, WF₆, Fe(CO)₅, (CH₃)₂Au(tfac), (CH₃)₂Au(acac), Co₂(CO)₈, TEOS, [RhCl(PF₃)₂]₂ a prekurzory pro depozice uhlíku. Výraznějšího průmyslového nasazení se ovšem dočkaly pouze prekurzory uhlíku, MeCpPtMe₃, W(CO)₆ a Co₂(CO)₈. Výčet prací zabývající se různými prekurzory by byl příliš dlouhý, proto je v této práci upřena pozornost především na literaturu týkající se depozic platinových struktur, které se v průmyslovém měřítku vyskytují nejčastěji a kterým se věnuje i experimentální část [18].

2.4 Purifikace depozitů připravených metodou FEBID

Při snaze o zvyšování čistoty deponovaných materiálů je v zásadě možné se vydat dvěma různými cestami. První z nich je používání alternativních prekurzorů, které mají svou strukturu lépe optimalizovanou pro potřeby této metody. Tento přístup je zmíněn v části 2.4.7. Druhý přístup – o který byla snaha i v rámci této práce – spočívá naopak v zachování stávajících, již dobře zavedených prekurzorů a změny podmínek depozice (nastavením elektronového mikroskopu, změnou prostředí, v kterém se depozice vytváří atd.) tak, aby došlo k zvýšení čistoty a kvality výsledných depozic.

2.4.1 Parametry elektronového svazku

Již samotným nastavením elektronového svazku (a nastavením jeho rastrování) lze výrazně ovlivnit parametry depozice (např. rychlost depozice, nebo čistotu připravených struktur). Existuje několik základních parametrů elektronového svazku a rastrování. Parametry, s kterými je možné se setkat v mikroskopu TESCAN MIRA3, který byl použit k přípravě struktur v experimentální části, jsou:

- Energie svazku (resp. energie elektronů svazku) zpravidla se udává v keV, hodnota uvádí energii každého elektronu ve svazku. Tuto energii je možno precizně nastavit pomocí změny urychlovacího napětí. Je proto možné se setkat s vyjádřením této energie pomocí hodnoty urychlovacího napětí, jakým byly elektrony urychleny.
- Proud svazku udává množství elektronů, které na vzorek dopadnou za jednotku času.
- Dávka množství elektronů (náboj), jaký na vzorek celkově dopadl. Zpravidla se setkáváme s dávkou vztaženou na jednotku plochy, například C·m⁻². Dávku lze taktéž jednoduše vypočítat z proudu svazku, celkové doby trvání depozice a případně velikosti struktury.
- Dwell Time čas, po který svazek setrvává v jednom bodě.
- Exposure Pitch vzdálenost dvou nejbližších bodů, mezi kterými se svazek pohybuje.
- Spot Size velikost stopy svazku (zpravidla se jedná pouze o matematický model a předpokládanou velikost)
- Styl rastrování popisuje, jakým způsobem probíhá rastrování jednotlivých bodů.

V jiných systémech od jiných výrobců je možné se setkat s jiným pojmenováním těchto parametrů, jejich smysl však zůstává stejný.

Každý deponovaný obrazec je pomocí řídícího softwaru mikroskopu převeden na soubor bodů. Body určují jednotlivé pozice, ve kterých svazek setrvá po dobu určenou hodnotou Dwell Time. Pokud bychom tedy chtěli deponovat např. čtverec, řídící software náš úmysl převede na pravidelnou matici bodů, do kterých následně nasměruje elektronový svazek.

Vliv urychlovacího napětí a proudu svazku byl detailně zkoumán v práci autorů v čele s A. Botmanem. Ve všech případech byla deponována stejná struktura – obdélník velikosti $0.8 \times 8.5 \ \mu m^2$, stejně tak dwell time zůstal ve všech případech konstantní, a to 1 μ s. Celkový čas depozice byl měněn tak, aby výsledná dávka zůstala vždy stejná.

Složení depozitů bylo následně měřeno pomocí EDS. Výsledky je možné zhruba rozdělit do dvou kategorií, viz Obrázek 9. První z nich, s vysokým poměrem proudu svazku k jeho energii obsahuje depozity s vyšší čistotou (16 ± 2) at. % Pt, zatímco druhá, s nižším poměrem proudu k energii vykazuje nižší čistotu depozitů. Nižší čistota v druhé kategorii depozitů je pravděpodobně způsobena neúplnou disociací prekurzoru [1].



Obrázek 9: Relativní obsah platiny v závislosti na proudu a energii primárního svazku elektronů. Převzato z [1].

Výsledky byly následně interpretovány takto: z výše uvedených parametrů byla vypočtena výkonová hustota na povrchu vzorku. Tato hustota byla vypočtena jako součin energie svazku a jeho proudu, který byl podělen velikostí plochy, ze které bylo zpětně emitováno 90 % elektronů (tato plocha je závislá na energii svazku). Po této interpretaci byl trend ve složení depozitů ještě lépe viditelný (Obrázek 10). Pro hustoty nižší než cca 10 μ W· μ m² je obsah platiny na výkonové hustotě závislý (a roste s růstem její hodnoty), pro hustoty vyšší se obsah platiny stabilizuje na hodnotě přibližně 16 at. % [1].



Obrázek 10: Graf závislosti obsahu platiny v depozitu na výkonové hustotě na povrchu vzorku. Převzato z [1].

V práci autorů R. Langforda a kol. byl studován vliv změny energie svazku a dwell time na depozity. Bylo zjištěno, že na rezistivitu deponovaného materiálu nemají změny dwell time ani energie svazku žádný vliv. Byl taktéž zkoumán vliv na depoziční rychlost. Zatímco pro různé dwell time zůstala depoziční rychlost prakticky konstantní, pro zvyšující se urychlovací napětí klesala (viz Obrázek 11). Experiment s různým dwell time byl prováděn svazkem elektronů o energii 5 keV a proudu 144 pA. Zvolený proud byl pravděpodobně příliš nízký, aby došlo k lokálnímu nedostatku prekurzoru při depozici i při nejvyšších zkoumaných časech, čímž je možné vysvětlovat jak konstantní rychlost depozice, tak rezistivitu materiálu. Klesající rychlost depozice při změně urychlovacího napětí je přisuzována snižování výtěžku sekundárních elektronů pro vyšší energie svazku, viz Obrázek 12 [19].



Obrázek 11: Závislost rychlosti depozice na dwell time a urychlovacím napětí. Čtvercové datové body zobrazují závislost na dwell time (pravá a horní osa), trojúhelníkové na energii svazku (levá a dolní osa). Převzato z [19] a upraveno.

Obdobný trend závislosti rychlosti depozice na urychlovacím napětí lze najít i v jiných studiích. Podobné výsledky jsou uvedeny v práci Lipp a kol., která se navíc detailněji zabývala i původem této závislosti. V rámci této studie byl změřen výtěžek sekundárních elektronů z platiny a křemíku v orientaci (100), resp. závislost výtěžku na energii svazku (viz Obrázek 12). Z tohoto grafu je patrné zvyšování výtěžku sekundárních elektronů při nižších energiích primárního svazku. Tato závislost tedy může potvrzovat původ vyšší depoziční rychlosti při nižších energiích primárních svazku [20].



Obrázek 12: Závislost výtěžku sekundárních elektronů na energii svazku. Převzato z [20].

2.4.2 Teplota substrátu, tepelné ošetření depozic

Vlivem teploty substrátu na složení depozice se ve své práci zabýval Mulders a kol. V této práci bylo zkoumáno hned několik prekurzorů současně, a bylo zjištěno, že zatímco u některých prekurzorů je teplota substrátu významným faktorem, který ovlivňuje čistotu

výsledné depozice (například u W(CO)₆ došlo ke zvýšení obsahu W z 36,7 at. % při 25 °C až na 59,2 at. % při 280 °C), u prekurzoru MeCpPtMe₃ vliv nemá prakticky žádný (v rozsahu do 360 °C). Toto je způsobeno velmi neochotným štěpením vazby mezi MeCp ligandem a platinou [21].

Jiná varianta zvyšování čistoty depozic se naskýtá ve dvou-krokovém procesu. Zatímco v prvním kroku je připravena standardní FEBID struktura, v druhém kroku je tato struktura zahřívána na vysokou teplotu, což může mít pozitivní vliv na její parametry. Bylo zjištěno, že tento proces opravdu přináší zlepšení parametrů, ovšem až za velmi vysokých teplot [22], viz Obrázek 13.



Obrázek 13: Závislost rezistivity na teplotě následné purifikace. Převzato z [22] a upraveno.

2.4.3 Následná purifikace pomocí elektronového svazku

Další z možností je následné vystavení deponovaných struktur elektronovému svazku, již bez přítomnosti prekurzoru. Při vystavení platinových nanodrátů vysokoenergetickým (200 keV) elektronům v TEM došlo ke snížení obsahu uhlíku v těchto drátech a ke změně struktury z původně platinových krystalů, které byly rozprostřeny v uhlíkové matrici, až do polykrystalické platiny. Tato změna byla doprovázena zmenšením velikosti nanodrátů (tak, jak se zmenšoval jejich objem v důsledků snížení obsahu uhlíku), a tím bylo možné dosáhnout relativně nízkých rozměrů (5 nm) [23].

Obdobný efekt byl pozorován i v další studii. Kromě samotného měření složení byla taktéž depozic. purifikace měřena rezistivita Zatímco bez byla naměřena hodnota $(1,7 \pm 0,4) \times 10^7 \,\mu\Omega$ cm, po purifikaci rezistivita klesla až k $(5 \pm 0,4) \times 10^4 \,\mu\Omega$ cm. Účinnost purifikace byla závislá na tloušť ce depozice. Pro tlustší vrstvy se účinnost snižovala, což bylo připisováno nedostatečnému pronikání elektronů hlouběji do materiálu. Závislost rezistivity a obsahu platiny na tloušť ce deponované struktury zobrazuje Obrázek 14 (jedná se o hodnoty naměřené po 30 minutách purifikace elektronovým svazkem s urychlovacím napětím 5 kV, proudem 1600 pA, dwell time 1 µs a vzdálenosti dvou bodů 9 nm) [24].



Obrázek 14: Závislost rezistivity (čtvercové body, osa vlevo) a obsahu platiny (trojúhelníkové body, osa vpravo) na výšce Pt vrstvy po purifikaci. Převzato z [24].

I další práce se zabývala obdobným experimentem. Opět byly připraveny Pt struktury, které byly následně vystaveny elektronovému svazku o energii 5 keV a proudu 1600 pA, a byl zkoumán vliv této expozice na jejich vodivost. Kromě měření samotné rezistivity byla stanovena i její teplotní závislost. Obrázek 15 zobrazuje závislost normalizovaného proudu na teplotě (normalizováno při 260 K). V tomto grafu je názorně vidět přechod mezi polovodivým a vodivým chováním depozice. Zatímco rezistivita depozice, která nebyla nikterak vystavena purifikaci elektronovým svazkem (tečkovaná křivka) se vzrůstající teplotou výrazně klesá (což je jev typický pro polovodiče), u depozice, která byla elektronovým svazkem purifikována po dobu 7 hodin (čárkovaná křivka) naopak mírně roste, což je trend, který je možné běžně pozorovat u kovových materiálů [25].



Obrázek 15: Závislost konduktivity (konduktivita je normalizovaná pro hodnoty při 260 K) na teplotě pro různé doby následné expozice elektronovému svazku. Převzato z: [25].

2.4.4 Purifikace pomocí reaktivních plynů

V kapitole 2.4.1 diskutovaná práce Botmana a kol. se kromě parametrů samotné depozice zabývá i efektem následné purifikace pomocí vodíkových radikálů. Do prostoru vzorku byl připouštěn proud vodíku, který procházel skrz žhavené wolframové vlákno. Vlákno bylo

umístěno ve vzdálenosti 4 cm od vzorku tak, aby nedocházelo k příliš velkému přenosu tepla mezi vláknem a vzorkem, ale současně aby vodíkové radikály neměly dostatek času rekombinovat. Kvůli eliminaci přenosu tepla bylo navíc vlákno zapínáno střídavě, vždy jen na jednu minutu s přestávkou 30 minut. Tento proces byl opakován celkem desetkrát. I přes tyto opatření byla teplota substrátu zvýšena. Po celou dobu trvání experimentu ale nepřesáhla 150 °C. Depozity připravené svazkem s energií 5 keV a proudem 260 pA a měly tloušťku 300 nm. Obsah uhlíku v depozitu klesl z (81 ± 2) at. % na (65 ± 2) at. % a současně s tím došlo ke zvýšení vodivosti (viz Obrázek 23). Nebylo pozorováno žádné očividné poškození – tvorba vad, ani žádná deformace připravených struktur [1].

Další experiment od tohoto autora se zabýval post-purifikací struktur připravených z prekurzorů MeCpPtMe₃ a (CH₃)₂Au(acac). Připravené struktury byly vystaveny zvýšeným teplotám, společně s připouštěním různých plynů – dusíku (s obsahem 1 ppm kyslíku), vzduchu (přibližně 20 % kyslíku) a čistého kyslíku. V případě platinového prekurzoru docházelo k purifikaci jak při připouštění dusíku a vzduchu (viz Obrázek 16), tak při připouštění kyslíku (kdy bylo dosaženo přibližně 40 at. % Pt za teploty 200 °C a přibližně 70 at. % Pt za teploty 300 °C). Oproti tomu u zlatých struktur nedocházelo za přítomnosti dusíku či vzduchu k žádné významné změně ve složení materiálu, až v kyslíkové atmosféře byl obsah zlata zvýšen (na přibližně 25 at. % za teploty 25 °C a asi 60 at. % za teploty 60 °C). Zatímco u platinových struktur bylo dosaženo významného snížení rezistivity materiálu (o tři řády – viz Obrázek 23) u zlatých struktur byl pozorován jen mírný pokles z asi 1.9 × 10⁸ µΩ·cm bez purifikace na asi 2.2×10^7 µΩ·cm při purifikaci v kyslíku za teploty 400 °C [26].



Obrázek 16: Vliv parametrů purifikace na složení depozitů. Převzato z [26] a upraveno.

Proces purifikace pomocí kyslíku byl zkoumán detailněji. Bylo mimo jiné zjištěno, že je možné dosáhnout velmi čistých struktur (s rezistivitou 79,5 $\mu\Omega$ ·cm – tj. s rezistivitou přibližně osmkrát vyšší než u čisté platiny) i za nižších teplot (150 °C) a bez vystavení elektronovému svazku v průběhu purifikace, pokud je kyslík dodáván v pulzním režimu. Výsledky byly přisuzovány katalytickému působení Pt na organické zbytky [27].

Pro purifikaci depozitů je možné použít i vodní páry. Příkladem úspěšné purifikace pomocí vodních par je práce B. Geier a kol. V této práci byly deponovány struktury z prekurzoru MeCpPtMe₃, které byly následně přeneseny do environmentálního skenovacího elektronového mikroskopu (ESEM), ve kterém byly opět vystaveny elektronovému svazku za

současné přítomnosti vodních par. Autoři práce zde popisují dva různé režimy růstu (pojmenované elektrony-limitovaný a prekurzorem-limitovaný), které mají za následek rozdílnou charakteristiku výsledného depozitu. Zatímco v elektrony-limitovaném režimu depozit obsahuje množství neúplně disociovaných molekul, v prekurzorem-limitovaném režimu se jsou molekuly disociované a depozit se skládá především z polymerizovaného uhlíku. Depozity tedy byly připraveny za dvou různých podmínek, které měly navodit dva výše zmíněné režimy (proud 1600 pA a dwell time 100 μs vs. 25 pA a 1 μs). Po vyhodnocení chemického složení těchto depozitů bylo zjištěno, že vyšší čistoty dosahuje ten připravený za proudu 1600 pA (poměr píku C/Pt v EDS spektru je přibližně 1,3), než za proudu 25 pA (C/Pt je přibližně 2,0), viz Obrázek 17 [28].



Obrázek 17: Poměr výšek píků připadajících energií pro uhlík a platinu v EDS spektru, zobrazený v závislosti na délce purifikace. Převzato z [28].

Takto připravené depozity byly purifikovány v ESEM (enviromentální SEM), působením elektronového svazku s různým proudem, v prostředí vodních par o tlaku 10 a 100 Pa. Zatímco tlak vodních par neměl významný vliv na konečné složení depozitu, proud svazku, kterým byly tyto depozice purifikovány, význam měl. Se vzrůstajícím proudem purifikačního svazku rostla i výsledná čistota depozice. Viz Obrázek 17. Na ose x je vynesen čas, po který byl depozit purifikován, zatímco na ose y jsou vyneseny poměry výšek píků odpovídajících uhlíku a platině v EDS spektru. Různé datové řady odpovídají různým proudům svazku, kterým byl depozit purifikován. Horní graf zobrazuje situaci pro depozit připravený za prekurzorem-limitovaného režimu, dolní graf situaci pro elektrony-limitovaný režim. Z grafů je patrné, že zatímco počáteční složení je značně rozdílné, na výslednou čistotu po purifikaci nemá režim depozice významný vliv. Všechny tyto údaje byly získány pro depozity o tloušť ce pohybující se v rozmezí 60-75 nm. Při změně tloušť ky depozitů a zkoumání možnosti purifikace v závislosti na tloušťce bylo zjištěno, že výše popsaným postupem je možné plně purifikovat pouze tenkou povrchovou vrstvu depozitu (přibližně 45 nm), zatímco purifikace pod touto vrstvou již neprobíhá zcela a obsah uhlíku pozvolna narůstá. Obrázek 18 dokládá výše popsaný jev, je možné vidět TEM snímek, společně s obsahem uhlíku a kyslíku v depozitu, který byl původně 300 nm tlustý. Pouze částečná purifikace byla dána snížením množství elektronů, které do této hloubky doputovaly. Během této purifikace nebyl substrát nikterak externě zahříván [28].



Obrázek 18: TEM snímek (nahoře) a graf obsahu kyslíku a uhlíku v závislosti na poloze v depozitu, získaný pomocí EELS. Převzato z [28].

Mechanismus purifikace byl později zkoumán mnohem detailněji. Byla sledována desorpce prekurzoru (MeCpPtMe₃), či jeho fragmentů způsobená přímo dopadem elektronů, stejně tak jako následné uvolnění fragmentů z depozitu po zahřívání substrátu. Tyto uvolněné fragmenty byly následně analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie. Tyto jevy byly zkoumány jak u samotného prekurzoru, tak i u reakcí za přítomnosti vodních par. Bez přítomnosti vodních par dochází k uvolňování CH4 (jen a pouze) [29], což je v rozporu se zjištěným chováním prekurzoru v plynné fázi, kde bylo pozorováno uvolňování radikálu ·CH3 [15]. Tento rozpor je vysvětlován následnou reakcí radikálu ·CH3 s cyklopentadienylem, popř jiným ·CH3 radikálem, z kterého odštěpí vodík. Při vystavení depozitu elektronovému svazku za přítomnosti vodních par docházelo navíc k tvorbě CO. Na rozdíl od methanu, který se uvolňoval okamžitě po vystavení vzorku elektronům, docházelo při tvorbě CO k mírnému zpoždění. Autoři tento jev vysvětlují existencí přechodového stavu – v prvním kroku dochází k reakci vody s nenasycenými skupinami, které jsou obsaženy v neúplně disociovaném depozitu a následně až k odštěpení CO. I přes to, že k účinnému odstranění uhlíku z depozitu je třeba součinnosti vody i elektronového svazku, autoři taktéž zaznamenali samostatnou reakci mezi depozitem a vodou, byť v omezené míře [29].

Pro vhodnost použití vody jako purifikačního prvku pro depozity obsahující uhlík hovoří i výzkumy, které se přímo nedotýkají depozice platiny. Za příklad může sloužit práce Gardenera a Golovchenka, ve které použili led pro lokální odleptávání grafenu. Do speciálně upraveného SEM byl vložen vzorek sestávající se z oxidu křemičitého a tenké vrstvy grafenu. Tento vzorek byl zchlazen na teplotu přibližně -165 °C a pomocí připouštění vodních par na něm byla vytvořena 100–200 nm silná vrstva ledu. Následně byly některé oblasti na vzorku vystaveny elektronovému svazku. V těchto oblastech byla vrstva grafenu odstraněna, což bylo připsáno reakcí s fragmenty, které vznikly disociací molekul vody, které byly vystaveny elektronovému svazku [30].

2.4.5 Připouštění reaktivních plynů při depozici

Výše zmíněná purifikace pomocí reaktivních plynů v separátním kroku s sebou přináší zásadní slabinu. Jak již bylo uvedeno, plně je možné purifikovat pouze tenkou, povrchovou vrstvu depozitu. Pod touto vrstvou se obsah uhlíku opět zvyšuje [28]. Jedním z přístupů, kterými může být tato slabina odstraněna je použití sekvenční depozice. Pokud je do komory mikroskopu střídavě vpouštěn prekurzor a purifikační médium, dochází k depozici, která je následovaná fází purifikace. Takto, vrstvu po vrstvě, je možné připravit i silnější a při tom čisté struktury. Obrázek 19 zobrazuje výsledky této snahy. Deponované struktury byly vystaveny buď pouze elektronovému svazku (kulaté datové body) nebo pouze působení kyslíku (čtvercové body) nebo kombinaci obou zmíněných vlivů (trojúhelníkové body). Při kombinaci obou vlivů, v součinnosti se zvýšenou teplotou substrátu bylo dosaženo výsledků srovnatelných s čistou platinou. Tato sekvenční metoda s sebou ovšem přinesla další problémy. Zejména se jedná o pórovitost připravených struktur. Taktéž bylo mezi každou depozicí, a následnou purifikací pomocí připouštění kyslíku čekáno 20 minut, aby byly z komory odstraněny všechny zbytky prekurzoru, což značně prodlužovalo celý proces [31].



Obrázek 19: (a) Vliv různých metod purifikace na složení depozitu. (b) ve větší části je zobrazena téměř čistá struktura, která ovšem vykazuje vysokou pórovitost, zatímco v menší části je zobrazena struktura, která neprošla purifikací a je vysoce homogenní. Převzato z [31].

Zrychlení celého procesu by mohlo být provedeno pomocí depozice za současného připouštění druhého plynu. Současné připouštění kyslíku a prekurzoru bylo testováno za pomocí standardního FIB-SEM, který byl vybaven dvojicí GIS systémů, z nichž jeden sloužil pro přívod prekurzoru, zatímco druhý pro přívod kyslíku. GIS systémy byly vybaveny přídavným zařízením, které umožnilo oba plyny mixovat a vpouštět je do prostor vzorku současně. Bylo zjištěno, že čistota připravených depozitů silně závisí na poměru množství kyslíku a prekurzoru, které jsou přiváděny do prostor vzorku. Aby purifikace vůbec probíhala, musel být poměr toku kyslíku a prekurzoru platiny alespoň $1 \cdot 10^4$, a v takovém případě čistota rostla se zvyšujícím se proudem elektronového svazku (maximum dosahovala pro 26 nA), při dalším zvýšení poměru toků ve prospěch kyslíku (až na $3,5 \cdot 10^4$) již byla čistota nezávislá na proudu elektronového svazku, a bylo možná připravit struktury, které v EDS spektru vykazovaly obdobný poměr C/Pt píků jako čistá platina. V tomto případě bylo dosaženo rezistivity (60 ± 5) $\mu\Omega$ ·cm, což je hodnota asi šestkrát vyšší, než pro čistou platinu [32].

Kromě purifikace kyslíkem byla v obdobném nastavení testována i purifikace pomocí vodních par. Pro vpouštění prekurzoru Pt sloužil standardní GIS. Kromě něj byl mikroskop vybaven jehlovým ventilem, kterým mohly být do komory mikroskopu připouštěny vodní páry. Byla testována depozice jak pomocí elektronového, tak iontového svazku, a byl zkoumán vliv připouštění vodních par na jejich čistotu. V obou případech došlo ke snížení obsahu uhlíku v depozitu a zvýšení obsahu kyslíku a platiny. V případě elektronové depozice se jednalo o změnu složení uhlíku ze 70 at. % na 35 at. %, kyslíku z 10 at. % na 15 at. % a platiny z 15 at. % na 50 at. %. Před začátkem experimentu měl tlak v komoře mikroskopu hodnotu $1 \cdot 10^{-5}$ Pa, po otevření ventilu GIS a připouštění prekurzoru byla tato hodnota zvýšena na $6 \cdot 10^{-4}$ Pa a připouštěním vodních par byl tlak nastaven na hodnotu $8 \cdot 10^{-4}$ Pa [33].

Dalším z příkladů úspěšného zvýšení čistoty depozice pomocí připouštění vodních par při depozici je i práce Shawrava a kol. Na rozdíl od většiny zde diskutovaných prací, tato práce se zabývá přípravou depozic zlata – z prekurzoru (CH₃)₂Au(tfac). V této práci byly použity 2 jednotky GIS, které byly otevřeny současně. První z nich obsahovala výše zmíněný prekurzor, a druhá do prostoru dodávala molekuly vody. I na tyto depozice měly molekuly vody pozitivní efekt. Zatímco typická čistota depozice z tohoto prekurzoru pohybuje v rozmezí 15-30 at. % Au, při připouštění vodních par byla čistota připravené depozice rapidně zvýšena. Při zvýšení tlaku vodních par dosahoval obsah zlata hodnot v rozmezí 81-91 at. % (při stanovení pomocí SEM-EDS). Tato závislost atomárního složení depozitu na celkovém tlaku v komoře je zobrazena v části e) obrázku níže (Obrázek 20). Celkový tlak je tvořen právě připouštěním Au prekurzoru a vodních par. První bod tohoto grafu odpovídá situaci bez připouštění vodních par. V částech a) a b) tohoto obrázku je možno vidět nastavení experimentu - použití jedné, resp. dvou jednotek GIS, a taktéž je možno vidět vložené volt-ampérové charakteristiky připravených materiálů. Zatímco pro materiál s vysokým obsahem uhlíku vykazuje VA charakteristika spíše polovodivý charakter, pro materiál s vyšším obsahem kovu vykazuje lineární závislost. Této změny charakteru VA křivky lze využít k předběžnému hodnocení čistoty depozitu [34].



Obrázek 20: a) nastavení experimentu bez připouštění vodních par, b) s připouštěním vodních par, c) struktura připravená bez připouštění vodních par, d) s připouštěním vodních par, e) atomární složení získané pomocí metody SEM-EDS v závislosti na tlaku v komoře. Převzato z [34].

2.4.6 Použití laserů

Jednou z variant, jak je možné použít laserový paprsek ke zvýšení čistoty depozice je jeho použití k lokálnímu ohřevu substrátu a následné desorpci některých méně těkavých produktů disociace prekurzoru elektronovým svazkem. Tato desorpce je ovšem nejúčinnější pouze ve vrstvě produktů na povrchu vzorku. V rámci této snahy byla zavedena metoda, pojmenovaná LAEBID, která využívá synchronizace laseru s elektronovým svazkem. Po každém průchodu elektronového svazku (a tedy vytvoření jedné vrstvy depozitu) byl tento depozit vystaven laserovému pulzu. Pokud byla depozice indukována elektronovým svazkem s nízkým proudem (0,4 nA), obsah platiny v depozici bez použití laseru byl asi 16 at. %, za použití laseru bylo po optimalizaci dosaženo asi 28 at. %. Při depozici pomocí svazku s vysokým proudem (6,3 nA) byla čistota asi 20 at. %, která byla za použití a optimalizace laserových pulsů zvýšena na cca 36 at. % [35].



Obrázek 21: Obsah platiny v depozitu jako funkce délky laserového pulzu. Plná a čárkovaná čára zobrazují obsah platiny v depozitu bez použití laseru. Převzato z [35].

Kromě zvýšení čistoty depozitů došlo i ke zlepšení jejich elektrické vodivosti [35]. Obdobně, zvýšení čistoty a vodivosti depozitů bylo zaznamenáno i při použití laserového svazku společně s depozicí prekurzoru W(CO)₆ [36].

Laser nemusí být využit pouze k desorpci produktů disociace při samotné depozici, ale je ho možné využít i následně, v druhém, purifikačním kroku. Tento přístup byl použit v další práci, kde byl depozit vystaven proudu kyslíku, a současně i pulsnímu laseru (s vlnovou délkou 915 nm). Složení původně připravených depozitů z prekurzoru MeCpPtMe₃ bylo odhadováno na PtC₅, zatímco po optimalizaci podmínek bylo možné pomocí laserových pulsů dosáhnout čisté platiny (resp. obsah nečistot byl nižší, než detekční limity použitého EDS spektrometru). Vzhledem k poměrně vysoké výkonové hustotě tohoto laseru (165 kW·cm⁻²) je možné předpokládat, že i zde byla reakce uhlíkové matrice s kyslíkem pravděpodobně způsobena lokálním zvýšením teploty substrátu (s možným přispěním fotochemicky indukované reakce) [37].

V obdobném experimentu byl kyslík nahrazen argonem s malým obsahem (4 %) vodíku. I v této studii došlo k úspěšné purifikaci deponovaných struktur. Autoři této studie ovšem tuto úspěšnou purifikaci nepřisuzují přímo argonu, či vodíku, ale popisují mechanismus, v rámci kterého je pomocí proudu těchto plynů zvýšena mobilita molekul vody, které byly adsorbovány na povrchu vzorku ze zbytkového vakua v mikroskopu. Voda je fototermicky štěpena na reaktivní radikály (·H, ·O, ·OH...). Reakcí těchto radikálů s deponovaným materiálem dojde k jeho úspěšné purifikaci, až na čistou platinu [38].

2.4.7 Další prekurzory

Zatímco většina výše uvedených prací spočívala převážně ve změně metodiky přípravy struktur, v této kapitole budou uvedeny práce s odlišným přístupem. Metodika přípravy zůstala stejná (nebo byla upravena jen nepatrně), ale došlo ke změně prekurzoru. Jak již bylo několikrát uvedeno výše v této práci, prekurzory obsahující organické ligandy nejsou příliš vhodné z důvodu nízké čistoty výsledných produktů. Proto neustále existuje snaha o syntézu a testování jiných látek, které by vedly k lepším výsledkům.

Za typický příklad výše uvedené snahy může být považováno použití *cis*-Pt(CO)₂Cl₂ jako prekurzoru (mimochodem, i tento prekurzor byl již dříve používán v CVD [39]). Tento prekurzor nejen že ve své struktuře obsahuje méně atomů uhlíku než molekula MeCpPtMe₃, ale navíc obsahuje pouze monodentátní ligandy – CO a Cl. Je tedy možné předpokládat mnohem snadnější odštěpení těchto ligandů, především v porovnání s MeCp, a ve výsledku i vyšší čistotu produktu. V závislosti na nastavení podmínek experimentu se výzkumníkům podařilo připravit vrstvy složené z PtCl₂, u kterých pomocí dalšího zvyšování dávky elektronů docházelo i k desorpci Cl. V ideálním případě by tedy tento prekurzor mohl být použit i k přípravě čistých platinových struktur. V rámci tohoto experimentu nebyl použit běžný SEM resp. FIB-SEM systém, nýbrž UHV aparatura a Augerův spektrometr, takže výsledky nemusí být přenositelné do ostatních depozičních systému, které se svými vlastnostmi mohou lišit [10].

Příkladem látky, která by mohla sloužit jako prekurzor pro platinové depozice a ve své molekule neobsahuje žádné atomy uhlíku je cisplatina (*cis*-PtCl₂(NH₃)₂). Oproti předchozímu

příkladu je zde navíc prospěšná přítomnost skupin NH₃ v molekule. Tyto skupiny totiž po vystavení elektronovému svazku vytvářejí mj. vodíkové radikály, které reagují s chlorem obsaženým v prekurzoru za tvorby HCl a výrazně tak přispívají k výsledné čistotě depozitu. Pomocí tohoto prekurzoru již bylo dosaženo depozice čisté platiny, ovšem opět za použití speciální aparatury. Použití cisplatiny přímo ve FIB-SEM systémech není (mj. i kvůli jejímu nízkému tlaku nasycených par) rozšířeno [40].

Dalším prekurzorem, který neobsahuje žádné atomy uhlíku je Pt(PF₃)₄. Tento prekurzor byl navíc v minulosti relativně dobře prozkoumán a je obdobně jako MeCpPtMe3 již dlouhou dobu znám pro svoje použití v CVD [41]. Tento prekurzor sice neobsahuje žádné atomy uhlíku, místo něj ovšem ve své molekule obsahuje hned čtyři atomy fosforu. Díky použití v CVD je opět dobře známý tlak nasycených par tohoto prekurzoru. Je poměrně vysoký (5,33 kPa za pokojové teploty - pro porovnání: jedná se o tlak asi sedmsetpadesátkrát vyšší, než v případě MeCpPtMe3), což může znepříjemňovat jeho použití. Pro používání tohoto prekurzoru je tedy nutné systém vstřikování plynů vybavit chladícím nebo omezujícím prvkem (např. aperturou) [42]. Použití tohoto prekurzoru v rastrovacím elektronovém mikroskopu bylo dokumentováno v roce 2006. V rámci tohoto výzkumu byla připravena série depozitů pomocí elektronového svazku o různých proudech. Při použití vysokých proudů bylo dosaženo dobrých výsledků. Při proudu svazku 41 nA bylo atomární složení depozitu, měřené pomocí WDS, stanoveno na 82,6 % platiny, 13,2 % fosforu, 4,14 % fluoru a malého množství ostatních nečistot. Stejně tak rezistivita materiálu byla dobrá. Při proudu 41 nA bylo dosaženo rezistivity 33 $\mu\Omega$ ·cm a při proudu 13 nA dokonce 26 $\mu\Omega$ ·cm, což je hodnota pouze dvaapůlkrát vyšší, než je rezistivita čisté platiny. Při použití nižších proudů svazků (v rozmezí od 0,6 do 3 nA) již tak dobrých výsledků dosaženo nebylo. Všechny depozice byly provedeny s urychlovacím napětím 10 kV [43].

Kvalita depozic připravených z prekurzoru Pt(PF₃)₄ byla dále zkoumána i za nižších proudů (se zvyšujícím se proudem svazku roste i jeho velikost, čímž se snižuje maximální možné rozlišení připravených struktur). Bylo použito urychlovací napětí 10 kV a proud cca 1,1 nA. Tlak v komoře mikroskopu byl v průběhu experimentu udržován přibližně na hodnotě $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Připravené struktury byly následně přemístěny na varnou desku, kde byly zahřívány na teplotu 100 nebo 200 °C v proudu dusíku. Varná deska nebyla v tomto experimentu zcela izolována od okolní atmosféry, takže se u povrchu vzorku kromě dusíku vyskytovalo i malé množství kyslíku. Po tomto zahřívání bylo pozorováno smršťování depozic (viz Obrázek 22), snížení obsahu fosforu a snížení rezistivity materiálu. Rezistivita byla po zahřívání na 200 °C (které probíhalo po dobu 30 minut) snížena 1,6–9,9×, a to v závislosti na různých podmínkách depozice [44]. Kyslík v depozitech připravených z prekurzoru Pt(PF₃)₄ pomáhá odstraňovat fosfor, a tím zvyšuje obsah platiny i vodivost depozitu [45].



Obrázek 22: Smršťování deponovaných struktur vlivem úbytku obsahu uhlíku. (A) zobrazuje strukturu před zahříváním, zatímco (B) a (C) po jejím zahřívání na teplotu 100 °C, respektive 200 °C. Převzato z [44] a upraveno.

2.4.8 Shrnutí výsledků pro depozici platinových struktur

V této práci již několikrát citovaném článku se kromě popisu přípravy jednotlivých struktur objevuje i vzájemné srovnání jejich vodivostí (resp. rezistivity). Obrázek 23 znázorňuje rezistivitu materiálů připravených za různých podmínek. Je zřejmé, že vodivost roste s rostoucím obsahem platiny v depozitu. Tento fakt je oboustranně důležitý. Pro některá použití je nutná dobrá vodivost materiálu, a je tedy potřeba vyvíjet lepší a účinnější purifikační techniky. Současně s tím je možné využít vodivost (resp. rezistivitu) materiálu jako vodítko pro určení čistoty připravených depozic [1].



Obrázek 23: Vodivost depozitů v závislosti na podmínkách jejich přípravy a purifikace. Pakliže není uvedeno jinak, jedná se o depozity připravené z prekurzoru MeCpPtMe₃. Depozice zobrazená bodem ,,depozice purifikovány kyslíkem" byla připravena při teplotě 300 °C. Pro porovnání je uvedena i vodivost čisté platiny. Převzato z [1] a upraveno.

Na následujících řádcích jsou shrnuty základní informace, které byly vybrány z literatury uvedené výše a které popisují relevantní poznatky o samotném procesu přípravy depozic a jejich purifikaci:

- Již samotné nastavení podmínek v průběhu depozice má vliv na výsledné složení a vodivost depozitu, ale pouze v omezeném rozsahu (přibližně do 20 at. % Pt). Z podmínek je nejvýznamnější proudová hustota sekundárních elektronů emitovaných vzorkem, které mají vhodnou energii k rozkladu molekul prekurzoru. Tato proudová hustota elektronů je závislá na proudu primárního svazku, velikosti interakčního objemu a na výtěžku sekundární emise [1, 18, 20].
- Se zvyšující se čistotou kovového depozitu roste i jeho vodivost. Velmi přibližně lze jednu vlastnost odvozovat z hodnoty druhé. Jedná se o pouhé přiblížení, protože vodivost záleží nejen na složení, ale i na vnitřní struktuře depozitu. Vnitřní struktura ale taktéž závisí na podmínkách přípravy [1, 25, 28].
- Rozdíly v čistotě (či struktuře) depozitu lze odvozovat nejen z absolutní hodnoty vodivosti, ale i z jejího charakteru, který přechází od polovodivého až ke kovovému. Toto je možné odhalit jak pomocí měření teplotní závislosti vodivosti, tak pomocí měření VA charakteristik [25, 34].
- MeCp je na rozdíl od jiných ligandů velice stabilní. Lze jej proto jen velice ztěžka odštěpit. Mj. to znamená, že k úspěšné teplem inicializované purifikaci depozic z tohoto prekurzoru je třeba vysokých teplot (přibližně nad 300 °C) [21, 22, 31].
- Purifikace je zpravidla doprovázena změnou objemu depozitu (což je dáno chybějícím uhlíkem). Nejen že tato změna může sloužit jako ukazatel úspěšnosti purifikace, ale může mít pozitivní (zmenšování velikosti objektů tj. zlepšování rozlišení), nebo negativní (vznik pórů a defektů) vliv na strukturu [23, 31, 44].
- Zlepšení parametrů depozitu je dosaženo při jeho následném vystavení elektronovému svazku. Ještě většího zlepšení je dosaženo při současném připouštění jiného plynu (H₂, O₂, H₂O). Purifikace je však účinná jen v tenké vrstvě na povrchu vzorku (cca 45 nm). Elektrony, mají omezenou schopnost pronikat hlouběji do materiálu. Toto lze překonat třemi přístupy: 1) omezit se na tvorbu struktur s dostatečně malými rozměry, 2) sekvenčně opakovat depoziční a purifikační krok, pro každou tenkou vrstvu zvláště, 3) připouštět purifikační médium již při samotné depozici [1, 26, 27, 28, 31, 32, 33].
- Nastavením parametrů dle prvního bodu lze dosáhnout dvou krajních režimů tvorby depozitů. Jeden je omezený počtem elektronů, které způsobují disociaci molekul, a druhý je omezený počtem dostupných molekul prekurzoru. Odlišné složení či struktura depozitu způsobená těmito režimy však nemá vliv na purifikovatelnost depozitu [1, 28].
- Při návrhu nových prekurzorů je výhodné vybírat takové molekuly, které při svém štěpení uvolňují těkavé fragmenty, které mohou být snadno odstraněny, v ideálním případě by tyto produkty štěpení měly být schopny reagovat s nežádoucími, méně těkavými fragmenty, které zůstanou deponované na substrátu. Taktéž je nutné brát v potaz, že molekuly obsahující polydentátní ligandy jdou zpravidla hůře disociovat [5, 10, 40].

2.5 Využití depozitů připravených metodou FEBID/FIBID

Vzhledem k nízké čistotě materiálů, které jsou touto metodou připravovány, se v mnoha případech jejich aplikace omezily na oblasti, v kterých nejsou požadovány specifické materiálové vlastnosti. Typickým příkladem je oprava litografických masek. Se zmenšujícími se rozměry objektů, které jsou vyráběny pomocí UV-litografie, se zmenšují i rozměry masek, které jsou pro ozařování používané. Pro opravy defektů v těchto maskách se metoda FEBID stala téměř standardem [17, 46].

Některé aplikace však vyžadují vysokou vodivost a čistotu materiálu. Rozšíření používání metody FEBID v těchto oblastech je znemožněno složením materiálu, i jeho vnitřní strukturou (krystaly Pt v uhlíkové matrici, PtC_x). Jedná se například o úpravy mikro, či nano elektronických obvodů, nebo přípravu plazmonických struktur. Pokud by byla vyřešena otázka čistoty, tj. byla vytvořena metodika purifikace, která by vedla k čisté (nebo téměř čisté) platině, a která by současně výrazně neprodlužovala, nekomplikovala nebo neprodražovala celý proces, mohlo by dojít k výraznému rozšíření Pt nanostruktur připravených pomocí metody FEBID i do těchto oblastí [17, 47].

V některých případech může být složení materiálu ve formě PtC_x naopak přínosné. Jedním z těchto případů je i využití PtC_x depozitů (z prekurzoru MeCpPtMe₃) jako senzor vlhkosti. Transport náboje v tomto materiálu, který sestává z malých Pt zrn o velikosti asi 2–3 nm, které jsou rozmístěny v uhlíkové matrici, je způsoben tunelovým efektem a probíhá v tzv. přeskokovém režimu. Případná fyzisorpce molekul vody na povrchu změní pravděpodobnost přeskoku a tím i vodivost materiálu. Na tomto principu tedy mohou být vytvořeny senzory vlhkosti. Tyto senzory selektivně odpovídají na polární molekuly (H₂O), aniž by byly ovlivněny nepolárními plyny (O₂, CO₂, N₂) [48].

Strukturu a princip transportu náboje v tomto materiálu je možné využít mnoha dalšími směry. Pomocí depozice z prekurzoru MeCpPtMe₃ byl připraven jednoelektronový tranzistor. Tento tranzistor se sestává ze zlatých, litograficky připravených elektrod, mezi nimiž je metodou FEBID připravena malá částice PtC_x, viz Obrázek 24 [49].



Obrázek 24: SEM snímek jednoelektronového tranzistoru. "Tečka" uprostřed byla připravena metodou FEBID. Přivedením napětí na řídící elektrody ($G_1 a G_2$) je řízeno množství proudu, které protéká mezi elektrodami S a D. Převzato z [49] a upraveno.

Bylo zjištěno, že pro uvedenou aplikaci nevyhovuje přímo deponovaný materiál, ale je nutné zvýšit vodivost mezi jednotlivými Pt zrny. Toho bylo dosaženo dalším vystavením částice elektronovému svazku. Na základě změny struktury materiálu došlo i ke změně chování (elektrických vlastností) částice. Byly použity dvě různé dávky elektronů (3 resp. 1 μ C· μ m⁻²) a pro každou dávku pak tranzistor vykazoval jiné chování [49].

Další oblastí, kde je možné využít vnitřní strukturu materiálu je měření mechanických změn v materiálu. Konkrétní příklad využití je zobrazen níže (Obrázek 25). Jedná se o vodivou strukturu, která je se substrátem spojena pouze na svých koncích. Toto spojení je realizováno pomocí materiálu připraveného metodou FEBID z Pt prekurzoru. Při vychýlení struktury (zde způsobené pomocí AFM hrotu) dochází k oddalování, nebo přibližování jednotlivých Pt zrn, čímž roste, resp. klesá rezistivita materiálu. Po optimalizaci geometrie struktury by bylo možné obdobný senzor využívat k libovolnému měření mechanického napětí nebo změn tvaru na úrovni nanometrů, či mikrometrů. Obdobně jako v předchozím případě i zde vykazovaly deponované struktury příliš vysokou rezistivitu, proto je bylo nutné vystavit dalšímu působení elektronového svazku tak, aby se jejich vodivost zvýšila [50].



Obrázek 25: Využití Pt struktur pro měření velikosti vychýlení mikroskopických struktur. Vlevo – schéma zapojení. Pt materiál připravený metodou FEBID je označený "NGR". Vpravo nahoře (a) je zobrazena zavilost vychýlení struktury na čase (pomocí AFM hrotu), a vpravo dole (b) odezva naměřené rezistivity. Převzato z [50] a upraveno.

Ve dvou výše uvedených příkladech byl materiál (tak jak byl deponován) nevhodný pro dané použití. Materiál musel být upraven (pomocí dalšího vystavení elektronovému svazku) tak, aby byla zvýšena jeho vodivost [49, 50]. Pro některé aplikace není nezbytné dosáhnout čisté platiny, ba naopak je výhodné mít možnost kontrolovat a operativně měnit složení a vodivost materiálu. Úspěšná metoda purifikace by tedy měla být laditelná pro potřeby jednotlivých aplikací.

2.6 Instrumentace pro elektronovou depozici

Níže v této kapitole je rozebrána instrumentace, která se běžně používá pro tvorbu struktur metodou FEBID. Jak již název napovídá, klíčovým prvkem je elektronový svazek (proto je tato metoda nejčastěji prováděna v rastrovacím elektronovém mikroskopu). Pro úspěšnou depozici postačuje mikroskop rozšířit o zařízení pro vystřikování plynů (GIS – gas injection systém), které do něj přivede prekurzor.

I když je GIS zařízení zcela dostačující, v drtivě většině případů se můžeme setkat s kombinovaným zařízením FIB-SEM, které v sobě integruje právě rastrovací elektronový mikroskop společně s fokusovaným iontovým svazkem, což násobně rozšiřuje možnosti takového zařízení (kromě FEBID, tedy depozice pomocí elektronového svazku existuje příbuzná metoda FIBID, která k depozici používá právě fokusovaný iontový svazek).

2.6.1 Rastrovací elektronový mikroskop (s režimem nízkého vakua)

Rastrovací elektronový mikroskop (neboli SEM) se skládá z elektronového zdroje, tubusu, ve kterém je formován elektronový svazek, komory, kde je umístěn vzorek a množství dalších podpůrných systémů (systém vytváření a kontroly vakua, uživatelského rozhraní atd.).

Důležitější prvkem elektronového mikroskopu je zdroj elektronů. Zdroje je možné rozdělit do dvou základních kategorií – termoemisní a autoemisní. Zatímco v termoemisním zdroji jsou elektrony uvolňovány z vlákna na základě jeho vysoké teploty (2000–2800 K), z autoemisního zdroje jsou extrahovány pomocí silného elektrostatického pole, v kterém je zdroj umístěn. I autoemisní zdroj může být zahříván, aby se snížilo napětí potřebné k extrakci elektronů, ale na mnohem nižší teplotu než zdroj termoemisní (např. 1800 K). Autoemisní zdroj poskytuje řádově menší velikost zdroje elektronů, a proto i příslušně vyšší rozlišení mikroskopu.

Elektronový svazek produkovaný zdrojem je v tubusu mikroskopu fokusován soustavou elektromagnetických nebo elektrostatických čoček. V tubusu mikroskopu jsou taktéž umístěny rastrovací cívky, které svazek postupně vychylují na různá místa vzorku.

Vzorek je umístěn v komoře mikroskopu. Po dopadu primárního svazku (z tubusu) na vzorek dojde k odrazu elektronů primárního svazku (BSE – neboli zpětně odražené elektrony) nebo k uvolnění elektronů ze vzorku (SE – sekundární elektrony, tyto elektrony jsou zodpovědné za rozklad prekurzoru a tvorbu depozic). Elektrony následně dopadají na detektor, kde je jejich množství zaznamenáno. Pomocí rastrovacích cívek se svazek posouvá do dalšího bodu vzorku (v pravidelném rastru – odtud český název rastrovací elektronů, z jednotlivých bodů je následně konstruován obraz. Kromě elektronů jsou ze vzorku emitovány také rentgenové fotony, jejichž energie odpovídá energetické vzdálenosti jednotlivých hladin v atomech, a jsou tedy specifické pro každý prvek. Detekcí těchto fotonů a analýzou jejich energie (vlnové délky) můžeme zjistit i složení vzorku. Pokud dochází k rozkladu signálu na jednotlivé vlnové délky, které jsou následně detekovány, hovoří se o WDS, pokud k rozkladu nedochází a je použit speciální detektor, který poskytuje informaci o energii fotonů, hovoří se o EDS [51].

Elektronovým svazkem není nutné pohybovat vždy v pravidelném rastru. Rastrovací cívky jsou schopné navést svazek do jakéhokoliv bodu vzorku a správným nastavením jejich řídící jednotky je tedy možné svazkem libovolně manipulovat. Kromě pohybu se svazkem je možné jej také zatmívat, a tím dočasně přerušit jeho interakci se substrátem. Tohoto je využíváno právě při depozicích svazku, kdy je možné deponovat jakýkoliv obrazec, který je požadován. Dokonce je možné sekvenčním skenováním vytvářet 3D struktury (byť je v tomto případě

nutné brát v potaz celou řadu parametrů – kromě výše zmíněných i například zahřívání substrátu, různě rychlou difúzi při různé výšce depozitů, proudění prekurzoru atd.) [52].

Pro bezchybný chod mikroskopu je nutné v prostoru elektronového zdroje, tubusu i komory udržovat různé úrovně vakua. V komoře stačí dosahovat úrovně vysokého vakua (10⁻³ až 10⁻⁴ Pa), zatímco autoemisní zdroj vyžaduje ultravysoké vakuum (10⁻⁷ až 10⁻⁸ Pa). Proto je mikroskop vybaven systémem různých vývěv, které typicky zahrnují rotační, turbomolekulární a iontové vývěvy. Tyto vývěvy zajištují požadovaný tlak v patřičných částech mikroskopu. Existují taktéž mikroskopy, které disponují módem, v kterém je možné v komoře mikroskopu snížit úroveň vakua na hodnoty zpravidla v rozsahu 1–10³ Pa. Při použití takto vysokých tlaků je nutné omezit průtok plynu mezi komorou a ostatními částmi mikroskopu, k čemuž slouží omezující clona (apertura), která se vkládá do objektivu mikroskopu. V případě připouštění prekurzoru pomocí GIS dochází pouze k lokálnímu zvýšení tlaku v těsném okolí vzorku, celkový tlak v komoře se výrazně nezmění. Za běžných podmínek tedy při depozici není nutné aperturu do objektivu vkládat [17, 51, 53].

2.6.2 Fokusovaný iontový svazek

Tubus FIB (focused ion beam – fokusovaný iontový svazek) je v principu podobný SEM. Svazek je ale tvořen ionty, což umožňuje získat jiný typ kontrastu. Především je však možné pomocí iontového svazku upravovat vzorek: řezat jej, lokálně odleptávat nebo deponovat nové struktury. Iontové svazky je taktéž možné použít i k lokální amorfizaci materiálů nebo k implantaci iontů [54, 55]. Iontový svazek se zpravidla integruje společně s elektronovým mikroskopem do jednoho zařízení. [56, 57].

Existuje několik různých zdrojů iontů, které se ve FIB využívají. V experimentální části této práce jsou použity zařízení se zdrojem typu LMIS nebo plazmovým ECR (elektronová cyklotronová rezonance) zdrojem iontů, které jsou níže blíže popsány.

Zdroj typu LMIS se sestává z wolframového hrotu a zásobníku dalšího kovu, který má nízkou teplotu tání. Průchodem elektrického proudu se wolframový hrot zahřívá, až do okamžiku, kdy se druhý kov stane kapalný. Poté je v okolí hrotu vytvořeno silné elektrické pole, které zapříčiní vznik Taylorova kužele, a vytrhávání jednotlivých iontů z jeho hrotu. Tyto ionty jsou následně urychlovány a fokusovány na vzorek. Nejčastěji se používají ionty galia, a to především z důvodu nízké teploty tání, a současně nízké tenze par. Ale je možné použít i jiné ionty z jiných materiálů, jako je například zlato, germanium, křemík, bismut, či indium (pro úplný výčet iontů viz Obrázek 26) [54].

Н																	He
Li	Be											В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ι	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	F1	Mc	Lv	Ts	Og

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Obrázek 26: Periodická tabulka s vyznačenými prvky, které již byly využity (mnohdy pouze experimentálně) ve FIB. Barevně jsou zvýrazněny ty prvky, které byly využity ve zdroji typu LMIS, tučně jsou zvýrazněny prvky, které byly využity ve zdrojích jiné konstrukce [57, 58].

Plazmový ECR zdroj iontů pracuje na odlišném principu. Nejdůležitější součástí takového zařízení je rezonátor – dutina, která je naplněna plynem, který má být ionizován. V této dutině je umístěna anténa, která vytváří proměnlivé elektrické pole. Toto pole kmitá s vysokou frekvencí, což následně ionizuje molekuly plynu, které se v dutině nachází. Takto ionizované molekuly jsou skrz malou aperturu z dutiny extrahovány pomocí stejnosměrného elektrického pole a urychlovány směrem na vzorek. Pro tvorbu plazmatu se nejčastěji využívá xenon – vzhledem k tomu, že se jedná o atomární plyn, nedochází ke ztrátám energie ve vibračních a rotačních hladinách. Navíc mají atomy xenonu relativně vysokou hmotnost (např. oproti galiu), což je prospěšné pro rychlost odprašování obráběného materiálu. S pomocí plazmového zdroje je možné dosáhnout relativně nízkého rozlišení i za použití velkých proudů, viz Obrázek 27. Pro nižší proudy je možné dosáhnout lepšího rozlišení s pomocí LMIS zdroje [59].



Obrázek 27: Srovnání rozlišení různých typů iontových svazků. Převzato z [59].

2.6.3 Systém pro vstřikování plynů (GIS)

Pro úspěšně provedenou depozici je nutné mít na povrchu vzorku adsorbovanou látku (prekurzor), která bude obsahovat požadovaný prvek. Aby k absorpci v dostatečné míře došlo, je nutné mít v daném místě nad povrchem vzorku vysoký parciální tlak této látky. Pokud by ale byl takto vysoký tlak v celém prostoru mikroskopu, elektrony by byly značně rozptylovány. Z tohoto důvodu je nutné vytvořit zvýšený tlak lokálně, pouze v omezeném prostoru okolo místa interakce elektronového (nebo iontového) svazku a vzorku.

Zařízení, jehož primárním účelem je přivádět do prostoru vzorku prekurzor výše zmíněným způsobem se nazývá systém vstřikování plynů, GIS. Toto zařízení se skládá ze zásobníku prekurzoru (zásobník je zpravidla umístěn vně komory mikroskopu), dále vedením, které dopravuje látku dovnitř mikroskopu a nastavitelné trysky, která látku směřuje na vzorek. Prekurzor v zásobníku je zpravidla v pevném nebo kapalném skupenství, zásobník je obklopen Peltierovým článkem, nebo topnými tělesy, a nastavením teploty zásobníku se reguluje množství látky, která se vypaří, a tedy i množství par, které následně doputují do mikroskopu.

Nedílnou součástí je i ovládání mechaniky celého systému, které má za úkol v případě potřeby přiblížit jehlu k povrchu vzorku, a naopak ji oddálit, pokud dojde k ukončení depozice, tak aby se se vzorkem dalo dále pracovat, bez obav z možné kolize. Tento pohyb může být prováděn pomocí elektromotorů, nebo stlačeného vzduchu. Stejně tak jako FIB, může i GIS být integrován do ovládacího systému mikroskopu, a může být v případě potřeby synchronizován s činností mikroskopu (např. automatické uzavření ventilu zásobníku po dokončení depozice) [17].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl práce

Cílem práce bylo připravit platinové struktury o velikosti v řádů nanometrů či mikrometrů z komplexu trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitého (MeCpPtMe₃) pomocí depozice indukované fokusovaným elektronovým svazkem. Hlavní cíl spočíval v optimalizaci procesu depozice, ústící v dosažení co nejvyšší čistoty (tj. co nejvyššího obsahu Pt a naopak nejmenšího obsahu nečistot, zejména uhlíku, který tvoří největší část znečištění).

Kromě samotného hlediska čistoty byla brána v potaz i náročnost celého procesu. Žádný z kroků, který by byl prováděn navíc (oproti standardní depozici) by neměl postup příliš komplikovat, protože to by omezilo případné rozšíření této metodiky.

Po studiu výsledků, které byly publikovány v literatuře, a s přihlédnutím k požadavku na jednoduchost procesu byla zvolena varianta purifikace pomocí vodních par. Tato varianta byla zvolena proto, že bylo možné využít stávající, dostupné instrumentace (ESEM – enviromentální mikroskop), která umožňovala jednoduše a opakovatelně připouštět vodní páry do komory mikroskopu, přímo z ovládacího software.

3.2 Příprava instrumentace

Pro depozici a purifikaci struktur byl upraven mikroskop TESCAN MIRA3 (Obrázek 28). Tento mikroskop je vybaven režimem nízkého vakua, společně s diferenciálním čerpáním komory a tubusu (což umožňuje plynule měnit tlak plynu v komoře mikroskopu, v rozmezí 1–2000 Pa). V tomto rozsahu je možné do mikroskopu připouštět jak dusík, tak vodní páry.

Na tento mikroskop byl instalování systém vstřikování plynů MonoGIS od společnosti Orsay Physics, se zásobníkem obsahujícím prekurzor MeCpPtMe₃. Řídící software mikroskopu byl upraven tak, aby umožňoval současné otevření ventilu GIS i s aktivním režimem nízkého vakua (tato varianta je běžně z bezpečnostních důvodů zakázána).

Tento typ komory mikroskopu není běžně využíván pro práci s GIS. Z tohoto důvodu bylo nutné použít kombinaci několika přírub, které umožňovaly instalaci jednotky GIS. Jemné bylo provedeno pomocí centrovacího systému jednotky GIS. doladění polohy V horizontálním směru bylo centrování provedeno vzhledem k elektronovému svazku (tak aby osa GIS protínala optickou osu elektronového svazku), a ve vertikálním směru bylo centrování nastaveno na maximální hodnotu tak, aby se jehla GIS co nejvíce přiblížila k objektivu mikroskopu. Konec jehly GIS (resp. její horní část) byl od osy elektronového svazku horizontálně vzdálen asi 150 µm. Vertikální vzdálenost mezi vzorkem a jehlou GIS byla minimální (řádově desítky µm). Vzorek byl po malých krocích posouván blíže objektivu, a jakmile došlo ke kontaktu vzorku s jehlou GIS, což mohlo být zjištěno pomocí nepatrného vychýlení jehly nebo pomocí náhlé změny kontrastu (dotykem jehly byl uzemněn povrch vzorku v blízkém okolí), byla jeho poloha nepatrně snížena – tak, aby se vzorek a jehla již dále nedotýkali. Minimální pracovní vzdálenost (tj. vzdálenost mezi objektivem a vzorkem) při kontaktu s jehlou GIS poté byla přibližně 13 mm.

Do objektivu mikroskopu byla vložena clona, která oddělovala prostor komory mikroskopu a tubusu, a tím umožňovala zvýšit tlak v komoře při současném udržení dobrého vakua v tubusu mikroskopu. Clona byla umístěna na pracovní vzdálenost 0 mm, délka dráhy letu elektronů v prostředí vodních par byla tedy opět 13 mm.

Bylo vyzkoušeno několik teplot zásobníku GIS načež byla zvolena teplota 45 °C. Při této teplotě byl tlak v komoře mikroskopu přibližně $3 \cdot 10^{-3}$ Pa, což je hodnota o něco vyšší, než je běžná hodnota pracovního tlaku, ale stále bezpečná pro mikroskop (teplota zásobníku v tomto typu GIS je zpravidla nastavena na mnohem vyšší teplotu. GIS ale zpravidla bývá připojen k mikroskopu s komorou o větším objemu a vakuovým systémem s vyšší čerpací rychlostí – zde tedy mohlo být dosaženo vyššího tlaku v komoře mikroskopu i za použití nižší teploty zásobníku).



Obrázek 28: Experimentální SEM TESCAN MIRA3, který byl upraven pro experimenty s purifikací. Vlevo nahoře je možné si povšimnout jednotky MonoGIS. Z mikroskopu jsou odstraněny kryty.

3.3 Příprava mikrostruktur

Na základě poznatků z literatury a předchozích zkušeností bylo použito následujících výchozích parametrů: energie elektronů 5 keV, proud svazku 1600 pA, dwell time 0,01 µs, exposure pitch 3 nm. Všechny depozice byly připravovány na úlomek křemíkového salámku (tento vzorek byl vybrán, aby co nejlépe simuloval případné reálné substráty, kde by tato technologie mohla být aplikovaná – křemíkové čipy), který byl připevněn na standardní držák vzorků pro elektronový mikroskop pomocí stříbrné pasty, viz Obrázek 29.



Obrázek 29: Substrát, na který byly depozice připravovány – úlomek křemíkového salámku.

3.3.1 Určení minimální tloušťky

Na začátek bylo provedeno několik depozic, které měly za úkol ověřit minimální rozměry vhodné k analýze složení pomocí EDS. Byly deponovány depozice za podmínek uvedených v předchozích odstavcích, byly měněny laterární rozměry depozice a celkový čas přípravy. Následně byla u těchto depozic orientačně změřena jejich tloušťka (orientační měření probíhalo pomocí pouhého naklonění stolku se vzorkem, zobrazení depozice pod úhlem, a odečtení rozměru – odečtená hodnota byla automaticky přepočítána v závislosti na úhlu naklonění pomocí ovládacího software mikroskopu – viz Obrázek 30).



Obrázek 30: Ukázka orientačního odečtu tloušťky depozitu.

Takto změřené depozice byly analyzovány pomocí EDS. Byl sledován tvar spektra a složení, které bylo vyhodnoceno pomocí řídícího software EDS detektoru. Příliš vysoký pík pro energii 1,74 keV (viz Obrázek 31) znamenal, že elektrony buď pronikají celou depozicí

(v případě příliš nízké tloušťky) nebo jsou rozptýleny ven z depozitu (v případě příliš malé struktury) a část signálu je přijímána ze substrátu. Tento signál pak mohl snižovat přesnost jak samotného měření, tak především následný výpočet prvkového složení.



Obrázek 31: Příklad spektra příliš tenké struktury. Pík odpovídající křemíku (odpovídající energii 1,74 keV na ose x) zdaleka převyšuje všechny ostatní píky. Vyhodnocování takového spektra je poté značně nepřesné.

Bylo zjištěno, že depozice by měly mít rozměry alespoň $3 \times 3 \ \mu m^2$ a tloušťku alespoň cca l µm (jednalo se o přibližný odhad, schopnost elektronů pronikat materiálem se liší v závislosti na složení materiálu, v případě úspěšné purifikace by se tedy lišily i minimální potřebné rozměry). Ani při použití těchto rozměrů se však nepodařilo zcela potlačit pík odpovídající křemíku. Tento pík zůstal (byť s velmi malou intenzitou) ve všech spektrech, stejně tak, jako byl jeho obsah vypočten v prvkovém složení depozitu (většinou v desetinách, případně nižších jednotkách procent).

3.3.2 Purifikace pomocí vodních par

Byla vytvořena jedna depozice za běžných podmínek – ve vakuu, následně řada dalších, při kterých byly do komory připouštěny vodní páry o různém tlaku. U každé z depozic bylo následně určeno prvkové složení pomocí EDS a změřena tloušťka. Pomocí měření tloušťky byla operativně zvyšována doba depozice, tak aby vždy bylo dosaženo požadované tloušťky. Takto bylo pokračováno až do tlaku 200 Pa, kde již byl růst depozice natolik pomalý, že nemělo smysl dále pokračovat. Celý proces byl opakován i pro vyšší energie elektronů: 10 keV (kde byl tlak zvyšován do hodnoty 100 Pa) a 30 keV (zde již docházelo k mírnějšímu poklesu rychlosti depozice, proto bylo opět pokračováno až do 200 Pa). Vzhledem k tomu, že se vzrůstající energií primárních elektronů klesá výtěžnost sekundárních elektronů a současně roste stabilita svazku, byl pro vyšší energie mírně zvýšen proud svazku. Pro 10 keV a 30 keV byl nastaven na hodnotu 3300 pA. Pro depozice při 30 keV byla použita experimentální apertura, která byla umístěna na pracovní vzdálenosti 5 mm. Ostatní parametry byly ponechány konstantní.

3.3.3 Měření chemického složení

Pro měření byla použita metoda EDS (energiově-disperzní rentgenová (X-ray) spektroskopie). Byl použit FIB-SEM systém TESCAN Solaris X, vybavený EDS detektorem X-Max^N 150 od firmy Oxford Instruments. Měření bylo prováděno v režimu "Point&ID", tedy v režimu, kdy se v prvním kroku vytvoří SEM obraz, na němž je následně možno vybrat oblasti, z kterých budou sbírána data pro spektroskopickou analýzu.

Vyhodnocení atomárního složení proběhlo automaticky, pomocí obslužného programu AZtec, a z vyhodnocených dat byl následně vyjmut křemík (jehož atomární podíl byl zpravidla vyhodnocen na hodnoty menší, jak 2 %) a podíl ostatních prvků byl přepočítán tak, aby součet jejich atomárních procent dohromady dával hodnotu 100 %. Pro každou depozici se měření několikrát opakovalo náhodně na různých místech poblíž středu (nikdy neprobíhalo opakovaně na stejném místě – samotné měření by mohlo na povrchu depozitu vytvořit vrstvu uhlíku – způsobenou kontaminací vakua v mikroskopu a ovlivnit tak výsledky).

3.3.4 Určování depoziční rychlosti

Pro měření tloušťky byl použit FIB-SEM systém TESCAN Solaris. Tento systém se skládá ze SEM a galiového FIB. Galiový iontový svazek může poskytovat lepší rozlišení a možnosti preciznější úpravy vzorku než xenonový svazek, viz Obrázek 27. Vzorek byl umístěn na stolek a byl nakloněn tak, že povrch vzorku svíral s osou FIB úhel 90°. Následně byla část depozitu pomocí fokusovaného iontového svazku odprášena a ze zbývající části byla odečtena její výška, viz Obrázek 32. Podobně jako v případě orientačního měření pro určení vhodné tloušťky depozic i zde byla pomocí ovládacího software mikroskopu provedena geometrická transformace obrazu tak, aby rozměry ploch kolmých na vzorek odpovídaly rozměrům těchto ploch, kdyby byly zobrazeny pod pravým úhlem, a byla odečtena jejich výška (iontový a elektronový svazek svírají úhel 55°, pokud je tedy vzorek umístěn kolmo k iontovému svazku, svírá se svazkem elektronový právě tento úhel, který je třeba kompenzovat). Na rozdíl od orientačního měření je pomocí tohoto postupu možné poměrně přesně odečítat tloušťku struktury, protože je dobře viditelné rozhraní mezi substrátem a samotnou depozicí.



Obrázek 32: Postup měření výšky depozitu připraveného pomocí svazku s energií 5 keV a za tlaku vodních par 10 Pa.

U všech depozitů byla taktéž zaznamenávána celková doba jejich přípravy. Následně byla z naměřené výšky a doby vypočtena rychlost růstu depozice. Pro úplnost byla vypočtena jak rychlost vztahující se k rychlosti nárůstu výšky těchto konkrétních depozitů (tj. s rozměry $3\times3 \ \mu\text{m}^2$), označena jako Výšková rychlost, tak i rychlost vztahující se k nárůstu jednotky objemu (označena jako Objemová rychlost).

3.3.5 Stárnutí depozitů

Pro zjištění stability složení připravených struktur byly výše uvedené depozity vystaveny po dobu několika (pěti až šesti) měsíců působení běžného prostředí, působení atmosféry (zejména kyslíku a vzdušné vlhkosti), ale také světla. Po uplynutí tohoto časového úseku byl pomocí EDS změřen vývoj v jejich chemickém složení.

3.3.6 Příprava dalších depozic.

Kromě výše uvedených řad depozic, kde byl měněn tlak vodních par v komoře mikroskopu, bylo připraveno i několik dalších depozic, kde byly měněny další parametry. Konkrétně se jednalo o teplotu substrátu (kromě teploty okolí byla vytvořena jedna depozice na substrát o teplotě 50 °C), proud svazku (byl testován vliv nižšího proudu svazku u vyšších urychlovacích napětí) a změna dwell time. U těchto depozic bylo taktéž analyzováno jejich prvkové složení. U žádné z těchto depozic nebyl prokázán pozitivní vliv na složení výsledného materiálu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Tloušťka struktur

Do níže uvedené tabulky (Tabulka 1) jsou zaneseny všechny naměřené a vypočtené hodnoty. Pro každé urychlovací napětí je uvedena celková výška depozice, poté doba, po kterou byla struktura vytvářena, a následně vypočtená rychlost depozice (která byla přepočtena jak vzhledem k nárůstu výšky této konkrétní struktury $(3 \times 3 \ \mu m^2)$, tak k deponovanému objemu). Stanovené hodnoty rychlosti růstu výšky depozitu v závislosti na tlaku vodních par byly taktéž vyneseny do grafu, viz Obrázek 33. První sloupec naměřených hodnot (resp. datové body umístěné v hodnotě 0 Pa v grafu níže) uvádí výsledky pro depozity připravené bez připouštění vodních par. Tlak vodních par v komoře mikroskopu ale nebyl nulový, protože se ve vakuu vyskytovalo malé, zbytkové množství vzdušné vlhkosti. Tlak vodních par byl v tomto případě odhadnut na hodnotu 1·10⁻⁴ Pa.

	Tlak vodních par (Pa)	~10-4	10	50	100	200
	Výška (µm)	3,657	1,593	0,2851	0,520	0,176
5 I-V	Doba (min)	90	70	80	240	480
JKV	Výšková rychlost (nm/min)	40,633	22,757	3,563	2,167	0,367
	Objemová rychlost (µm ³ /min)	0,366	0,205	0,032	0,020	0,003
	Výška (µm)	2,131	3,819	1,045	1,171	
101-17	Doba (min)	70	180	190	540	
10 K V	Výšková rychlost (nm/min)	30,443	21,217	5,500	2,169	
	Objemová rychlost (µm ³ /min)	0,274	0,191	0,050	0,020	
	Výška (µm)	2,065	1,936	3,139	5,022	4,339
20 I-V	Doba (min)	120	120	300	540	600
30 K V	Výšková rychlost (nm/min)	17,208	16,133	10,463	9,300	7,232
	Objemová rychlost (µm ³ /min)	0,155	0,145	0,094	0,084	0,065

Tabulka 1: Naměřené a vypočtené hodnoty rychlosti depozice.

¹ Původní depozice vytvořená pomocí svazku s energií 5 keV a za tlaku 50 Pa byla při měření tloušťky zničena (na tomto původním vzorku bylo změřeno prvkové složení depositu). Následně byla připravena nová depozice, která sloužila pouze pro stanovení depozičních rychlostí.



Obrázek 33: Graf závislosti rychlosti depozice na tlaku vodních par pro různá urychlovací napětí.

Ze získaných dat je patrné, že se vzrůstajícím tlakem vodních par v komoře mikroskopu se snižuje rychlost depozice. Tento pokles je strmější pro nižší urychlovací napětí. Vyšší strmost způsobuje další trend, který je z grafu patrný. Zatímco pro depozici ve vakuu nebo za velmi nízkých tlaků se rychlost se vzrůstajícím urychlovacím napětím snižuje (a to i přes vyšší proud svazku pro urychlovací napětí 10 kV a 30 kV), pro vyšší tlaky vodních par (50 Pa a vyšší) je trend opačný.

V případě připouštění vodních par je možné předpokládat snížení rychlosti depozice především z několika důvodů. Prvním, pozitivním důvodem je snížení objemu depozice z důvodu chybějícího uhlíku, který byl zoxidován a v podobě těkavých fragmentů odešel z povrchu do prostoru komory. Intenzita tohoto jevu bude úměrná zvyšující se čistotě depozitů, a pokud bychom nebrali v úvahu ostatní jevy, mohl by být využit k hrubému odhadu čistoty depozice.

Dalším parametrem je povrchová adsorpce molekul prekurzoru. Je možné předpokládat, že na povrchu vzorku je omezený počet adsorpčních míst, a pokud bude do komory mikroskopu kromě prekurzoru zaveden další plyn, dojde k rozdělení adsorpčních míst mezi molekuly prekurzoru a ostatní molekuly.

Třetím a pravděpodobně nejvýraznějším parametrem bude rozptyl elektronů na molekulách plynu. Zatímco ve vysokém vakuu lze předpokládat, že na vzorek dopadnou všechny elektrony, které jsou extrahovány z elektronové trysky, při připuštění plynu do komory bude část elektronů rozptýlena, a na vzorek nedopadne. Je možné předpokládat, že tento jev bude mnohem intenzivnější pro elektrony s nízkou energií. Stejně tak lze předpokládat, že bude docházet ke srážkám molekul prekurzoru s molekulami vody. Tento jev bude opět intenzivnější se vzrůstajícím tlakem vodních par. Některé molekuly prekurzoru tedy ani nedosáhnou povrchu vzorku.

Z výše popsaných důvodů je tedy možné usuzovat, že se zvyšujícím se tlakem vodních par v komoře a se zvyšující se čistotou výsledného materiálu bude docházet ke snižování rychlosti

depozice. Stejně tak je možné předpokládat, že pro depozice ve vakuu se bude rychlost zvyšovat se snižujícím se urychlovacím napětím. Toto je způsobeno větším výtěžkem sekundárních elektronů, viz Obrázek 12. Pro depozice za vyšších tlaků vodních par převáží vliv rozptylu elektronů na molekulách vody, který bude intenzivnější právě pro nižší urychlovací napětí. Všechny výše uvedené premisy jsou v souladu s výsledkem experimentu.

Pro případné široké nasazení této metody je ale nutné, aby snížení rychlosti nebylo příliš markantní, protože ve stejném poměru bude docházet i ke zvyšování časové náročnosti a nákladů. Výsledky bohužel naznačují, že pro širší nasazení nemá smysl uvažovat použití vodních par o vyšších tlacích (řádově stovky Pa) v kombinaci s nízkými urychlovacími napětími. I z tohoto důvodu již nebyla připravena depozice při urychlovacím napětí 10 kV a tlaku vodních par 200 Pa.

Na druhou stranu, příležitosti pro další optimalizace stále existují. V rámci této práce byla při depozicích použita geometrie s pracovní vzdáleností (vzdálenosti mezi koncem objektivu a vzorkem) okolo 13 mm. Je zřejmé, že takto velká vzdálenost musí vést k velkému rozptylu elektronů. Pokud by se v budoucnu podařilo tuto vzdálenost snížit (např. změnou umístění nebo náklonu portu, v kterém je GIS nainstalován), mohlo by být dosaženo uspokojivých rychlostí i pro nižší urychlovací napětí. Tato změna by však vyžadovala zásah do samotné konstrukce mikroskopu, a pravděpodobně by bylo nutné nově navrhnout a vyrobit některé jeho součásti.

4.2 Měření chemického složení

Obrázek 34 zobrazuje příklad dvou naměřených spekter pro depozice připravené pomocí svazku s energií 5 keV. Pro depozici připravenou v prostředí vodních par o tlaku 100 Pa je mnohem nižší pík pro energii fotonu 0,277 keV – což odpovídá uhlíku, a naopak byly u této depozice naměřeny mnohem vyšší píky pro energie fotonu 0,523 keV, resp. 2,048 keV – což odpovídá kyslíku, resp. platině. I bez dalšího vyhodnocování by tedy bylo možné tato spektra použít k předběžnému porovnání složení dvou odlišných depozitů.



Obrázek 34: Porovnání dvou naměřených a normalizovaných EDS spekter pro depozice připravené pomocí svazku s energií 5 keV a pro tlak vodních par 0 a 100 Pa.

Z výsledků vyhodnocení prvkového složení z EDS spekter (pomocí software AZtec od firmy Oxford Instruments) byl vypočten jejich průměr a směrodatné odchylky a tyto údaje byly vyneseny do grafů, které jsou zobrazeny níže (Obrázek 35, Obrázek 36 a Obrázek 37). Obdobně, jako u výsledků měření tloušťky, i v grafech prvkového složení značí "nulový" tlak v grafu hodnotu zbytkového množství vodních par, přibližně $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.



Obrázek 35: Graf závislosti obsahu platiny v depozitu na tlaku vodních par.



Obrázek 36: Graf závislosti obsahu uhlíku v depozitu na tlaku vodních par.



Obrázek 37: Graf závislosti obsahu kyslíku v depozitu na tlaku vodních par.

Kromě hodnot vynesených v grafu bylo dále změřeno složení depozitu při urychlovacím napětí 30 kV a tlaku vodních par 200 Pa, které je: $(75,1 \pm 0,9)$ at. % uhlíku, $(19,5 \pm 0,7)$ at. % platiny a $(5,4 \pm 0,3)$ at. % kyslíku. Oproti depozici připravené za tlaku 100 Pa hodnoty zůstaly téměř konstantní.

Z grafů je patrné, že se chemické složení s narůstajícím tlakem mění. Při depozicích s elektrony s urychlovacím napětím 5 kV můžeme pozorovat nejstrmější nárůst obsahu platiny, přičemž bylo dosaženo maximální hodnoty $(27,2 \pm 0,4)$ at. %, a naopak velice strmý pokles obsahu uhlíku. Toto poukazuje na částečnou purifikaci. Současně tak můžeme sledovat nárůst hodnoty obsahu kyslíku v depozitu, což je vysvětlitelné jedním z možných mechanismů purifikace, kterým je oxidace organických zbytků, či uhlíku v depozitu. Pokud ovšem tato purifikace proběhne pouze částečně, dojde k částečné oxidaci, a zatímco se obsah

uhlíku výrazně nezmění, naopak vzroste obsah kyslíku (což může mít negativní dopad na výslednou vodivost). Z vývoje trendu se ve většině datových řad vymyká čistota depozitu, který byl připravený při tlaku 10 Pa, který vykazuje nižší chemickou čistotu než depozice připravená ve vakuu. Toto může být způsobeno rozptylem elektronů na molekulách vody (zatímco při depozici ve vakuu je rozptyl minimální), a tedy i nižším množstvím elektronů, které dopadnou na vzorek. Jak již bylo prokázáno, nižší výkonová hustota svazku má za následek neúplnou disociaci molekul prekurzoru, a tedy i nižší čistotu výsledného depozitu [1]. Je tedy možné, že za tohoto tlaku převážil tento negativní vliv snížení proudu nad příspěvkem zvýšení čistoty pomocí vodních par, který pravděpodobně není při tlaku 10 Pa příliš výrazný.

Je patrné, že pro vyšší tlaky vodních par čistota připravených depozitů klesá. Tento jev by mohl být vysvětlen následující hypotézou. Rozptyl elektronů na molekulách vodních par je intenzivnější pro vyšší tlaky vodních par a pro nižší urychlovací napětí. Současně s rostoucím napětím ale roste i interakční objem, a tedy i velikost oblasti, ze které jsou emitovány sekundární elektrony (jak dokládají zjištění popsaná v kapitole 4.3). Zatímco nižší rozptyl přispívá k vyšší proudové hustotě, větší interakční objem naopak způsobuje její snížení. Na základě toho, který z těchto efektů převáží, se pak vyvíjí konečná hodnota proudové hustoty. V literatuře zmiňovaná výkonová hustota je obdobná veličina, jedná se o součin urychlovacího napětí a proudové hustoty. Obdobná hranice se tedy pravděpodobně nachází i u procesu depozice za přítomnosti vodních par, a se zvolenými parametry se nacházíme v oblasti lineární závislosti čistoty na výkonové hustotě [1]. Pokud se výkonová hustota se zvyšujícím se urychlovacím napětím snižuje, pak je očekávat i snižování účinnosti purifikace. Byla vytvořena depozice s energií svazku 30 keV a s proudem 130 pA, při tlaku vodních par 100 Pa. Tato depozice obsahovala $(13,6 \pm 0,7)$ at. % platiny, což je nejnižší dosažený výsledek. Tímto je potvrzeno snížení čistoty připraveného materiálu při poklesu výkonové hustoty. Je pravděpodobné, že se zvyšujícím se urychlovacím napětí výkonová hustota klesá a dominantní je zvětšování interakčního objemu.

4.3 Tvar depozitů

Pro nízká urychlovací napětí byl tvar připravených struktur pravidelný a odpovídal rozměrům, které byly při depozici zadány (s výjimkou případného mírného driftu, který byl způsoben nabíjením). Pro vyšší urychlovací napětí 30 kV byly výsledné rozměry depozitů o něco větší, navíc s méně pravidelným tvarem. Viz Obrázek 38 a Obrázek 32 pro porovnání. Tento jev byl pravděpodobně způsoben větším interakčním objemem při urychlovacím napětí 30 kV. Intenzita tohoto jevu se s měnícím tlakem vodních par výrazně neměnila.



Obrázek 38: Depozice připravená pomocí svazku, který byl urychlený napětím 30 kV a za tlaku vodních par 100 Pa.

4.4 Stárnutí depozitů

Měření chemického složení bylo opakováno přibližně pět měsíců po přípravě vzorků. Opět byly změřeny jejich EDS spektra (kromě depozitu připraveného svazkem s energií 5 keV a za tlaku 50 Pa – ten byl zničen při snaze o odprášení jeho části pro měření tloušťky).

Pro každou depozici bylo opět naměřeno několik spekter, z každého spektra bylo vypočteno prvkové složení a průměr těchto naměřených hodnot byl vynesen do grafů, které jsou uvedeny níže (Obrázek 39, Obrázek 40 a Obrázek 41).



Obrázek 39: Závislost obsahu platiny na tlaku vodních par, po dlouhodobém vystavení působení atmosférických vlivů.



Obrázek 40: Závislost obsahu uhlíku na tlaku vodních par, po dlouhodobém vystavení působení atmosférických vlivů.



Obrázek 41: Závislost obsahu kyslíku na tlaku vodních par, po dlouhodobém vystavení působení atmosférických vlivů.

Z naměřených hodnot je možné vyčíst obdobné trendy, jako pro hodnoty naměřené těsně po přípravě každé z depozic. Překvapivé je však zjištění, že zatímco ve složení nepurifikovaných depozitů došlo pouze k nárůstu obsahu kyslíku na úkor ostatních prvků, u depozic připravených v prostředí vodních par byl naměřen i nárůst obsahu platiny.

Například pro urychlovací napětí 5 kV a depozici ve vakuu došlo k nárůstu kyslíku z $(2,0 \pm 0,2)$ at. % na $(8,3 \pm 1,4)$ at. %, zatímco poklesl naměřený obsah platiny, z $(17,8 \pm 1,8)$ at. % na $(13,7 \pm 1,7)$ at. %, i uhlíku – z $(80,2 \pm 2,0)$ at. % na $(78,0 \pm 2,1)$ at. %. Zatímco pro depozici připravenou za stejného urychlovacího napětí, ale v prostředí vodních par o tlaku 100 Pa došlo nejen k nárůstu obsahu kyslíku z $(11,0 \pm 0,2)$ at. %

na $(13,6 \pm 0,6)$ at. % ale i platiny z $(27,2 \pm 0,4)$ at. % na $(39,2 \pm 2,1)$ at. %. Současně došlo k poklesu obsahu uhlíku z $(61,7 \pm 0,3)$ at. % na $(47,3 \pm 1,9)$ at. %. Mírné odchylky v naměřeném složení depozitu mohou být způsobeny chybou výpočtu atomárního složení z EDS spekter. Ovšem většinu změn je možné pozorovat již ze samotného porovnání EDS spekter – viz Obrázek 42 na kterém je zobrazen příklad, kde je možné pozorovat snížení množství detekovaných fotonů odpovídající uhlíku (pík pro hodnotu energie 0,277 keV), v depozitu připraveného svazkem s energií 5 kV a při tlaku vodních par 100 Pa.



Obrázek 42: Porovnání naměřených a normalizovaných spekter před a po procesu stárnutí, pro depozit připravený svazkem s energií 5 kV a za tlaku vodních par 100 Pa.

Tento jev by bylo možné vysvětlit hned několika různými způsoby. Zatímco u depozic, které byly připraveny v režimu vysokého vakua, došlo k jejich částečné oxidaci (tj. uhlík zůstal součástí depozice, ovšem v oxidovaném stavu), u depozic připravených za přítomnosti vodních par došlo k úplné oxidaci části uhlíku. Voda (nebo její fragmenty) totiž mohla být zachycena uvnitř depozitů a mohla tedy s uhlíkem postupně dále reagovat. Současně již při samotné depozici v prostředí vodních par mohlo dojít ke tvorbě těkavých produktů, které ale v depozitu byly uvězněny dalšími vrstvami materiálu. Tyto produkty tedy postupně difundovaly k povrchu a následně se uvolňovaly.

Výše popsaným principem může být složení depozic v průběhu času zlepšeno, ovšem je nutné brát tuto možnou, samovolnou změnu složení na zřetel, obzvláště v případě, že by depozice měly sloužit v aplikaci, kde je klíčové jejich přesné a stabilní složení (např. v teoretické části zmiňované senzory nebo tranzistory, viz kapitola 2.5). Pro detailní pochopení těchto jevů by bylo potřeba dalšího výzkumu.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo optimalizovat přípravu struktur pomocí fokusovaného elektronového svazku tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší čistoty. Jako prekurzor, jehož depozice byly optimalizovány, byl zvolen komplex trimethyl(methylcyklopentadienyl)platičitý. Jedná se o nejčastěji využívaný prekurzor, který ale vykazuje neuspokojivou čistotu depozitů. Zvýšení čistoty právě u tohoto prekurzoru by nejspíše bylo využito i v průmyslovém sektoru.

V teoretické části práce je stručně uvedena metoda depozice fokusovaným elektronovým svazkem, jsou nastíněny její principy a popsána základní potřebná instrumentace. Dále jsou popsány nejvýznamnější přístupy k purifikaci depozitů připravených touto metodou, což tvoří stěžejní část teoretické části. Na základě poznatků z literatury uvedené v kapitole 2.4 bylo k naplnění cílů přistoupeno pomocí depozice v přítomnosti vodních par o nízkém tlaku.

Variací parametrů (zejména urychlovací napětí a tlak vodních par) byly připraveny depozice s obsahem platiny v rozsahu od $(13,6 \pm 0,7)$ at. % do $(27,2 \pm 0,4)$ at. %. Nejvyšší čistoty bylo dosaženo při urychlovacím napětí 5 kV. Při tomto urychlovacím napětí došlo ke zvýšení čistoty z $(17,8 \pm 1,8)$ at. % Pt (pro depozice připravené bez připouštěni vodních par) na $(27,2 \pm 0,4)$ at. % (při tlaku vodních par 100 Pa). Taktéž byl studován vliv přítomnosti atmosféry na čistotu depozitů. Po pěti měsících došlo ke zvýšení obsahu platiny až na $(39,2 \pm 2,1)$ at. % (pro 5 kV a 100 Pa vodních par). Pro porovnání: v publikaci zabývající se depozicí v přítomnosti vodních par bylo dosaženo složení 50 at. % platiny, 15 at. % kyslíku a 35 at. % uhlíku [33].

Kromě samotné čistoty byl taktéž studován vliv parametrů přípravy na rychlost růstu depozic. Rychlost růstu se snižovala se zvyšujícím se tlakem vodních par. Pro nízké tlaky vodních par rychlost klesala se zvyšujícím se urychlovacím napětím, zatímco pro vyšší tlaky byl trend přesně opačný. Nejvyšší rychlosti 0,366 μ m³·min⁻¹ bylo dosaženo při urychlovacím napětí 5 kV a bez přítomnosti vodních par, zatímco nejnižší rychlosti 0,003 μ m³·min⁻¹ bylo dosaženo při urychlovacím napětí 5 kV a nejvyšším testovaném tlaku vodních par (100 Pa).

I přestože změnou parametrů přípravy byla čistota připravených materiálů zvýšena, pro úspěšné nasazení této metody v širším měřítku je třeba ještě další optimalizace. Za podmínek, kdy docházelo k nejúčinnější purifikaci, došlo k výraznému poklesu depoziční rychlosti, a naopak za podmínek, kdy byl pokles akceptovatelný (při urychlovacím napětí 30 kV), nedocházelo k dostatečně účinné purifikaci. Možnosti optimalizace existují (např. změnou polohy portu, v kterém je GIS umístěn), ovšem vyžadují zásah do samotné konstrukce mikroskopu. Takový zásah by také umožnil použití i vyšších tlaků vodních par, což by mohlo vést ještě k dalšímu zvýšení čistoty připravených materiálů.

V práci byl taktéž popsán vývoj složení depozitu po jeho dlouhodobém vystavení působení atmosféry. U depozitů, kde purifikace probíhala účinně (především pro 5 kV a 100 Pa), došlo k snížení obsahu uhlíku a k dalšímu zvýšení obsahu platiny. Tento na první pohled příznivý jev ovšem může být překážkou v použití těchto materiálů v aplikacích, kde je nutné zabezpečit dlouhodobou stabilitu.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- BOTMAN, A., M. HESSELBERTH a J.J.L. MULDERS. Improving the conductivity of platinum-containing nano-structures created by electron-beam-induced deposition. Microelectronic Engineering. 2008, 85(5-6), 1139-1142. DOI: 10.1016/j.mee.2007.12.036. ISSN 01679317. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931707008076
- STEWART, R. Lariviere. Insulating Films Formed Under Electron and Ion Bombardment. Physical Review. 1934, 45(7), 488-490. DOI: 10.1103/PhysRev.45.488.
 ISSN 0031-899X. Dostupné také z: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.45.488
- [3] CHRISTY, Robert W. Formation of Thin Polymer Films by Electron Bombardment. Journal of Applied Physics. 1960, 31(9), 1680-1683. DOI: 10.1063/1.1735915. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1735915
- [4] BAKER, Allen G. a William C. MORRIS. Deposition of Metallic Films by Electron Impact Decomposition of Organometallic Vapors. Review of Scientific Instruments. 1961, 32(4), 458-458. DOI: 10.1063/1.1717408. ISSN 0034-6748. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1717408
- [5] THORMAN, Rachel M, Ragesh KUMAR T. P., D Howard FAIRBROTHER a Oddur INGÓLFSSON. The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors. Beilstein Journal of Nanotechnology. 2015, 6, 1904-1926. DOI: 10.3762/bjnano.6.194. ISSN 2190-4286. Dostupné také z: https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/6/194
- [6] UTKE, Ivo, Patrik HOFFMANN a John MELNGAILIS. Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. 2008, 26(4). DOI: 10.1116/1.2955728. ISSN 10711023. Dostupné také z:

http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/26/4/10.1116/1.2955728

- BOTMAN, A, J J L MULDERS a C W HAGEN. Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective. Nanotechnology. 2009, 20(37). DOI: 10.1088/0957-4484/20/37/372001. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=37/a=372001?key=crossref.2bd95c8409cc88a300c5f6e6132fc9c2
- [8] HUTH, Michael, Fabrizio PORRATI, Peter GRUSZKA a Sven BARTH. Temperature-Dependent Growth Characteristics of Nb- and CoFe-Based Nanostructures by Direct-Write Using Focused Electron Beam-Induced Deposition. Micromachines. 2020, 11(1). DOI: 10.3390/mi11010028. ISSN 2072-666X. Dostupné také z: https://www.mdpi.com/2072-666X/11/1/28
- [9] HUTH, M., F. PORRATI a O.V. DOBROVOLSKIY. Focused electron beam induced deposition meets materials science. Microelectronic Engineering. 2018, 185-186, 9-28. DOI: 10.1016/j.mee.2017.10.012. ISSN 01679317. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931717303532

- [10] SPENCER, Julie A., Yung-Chien WU, Lisa MCELWEE-WHITE a D. Howard FAIRBROTHER. Electron Induced Surface Reactions of cis -Pt(CO) 2 Cl 2: A Route to Focused Electron Beam Induced Deposition of Pure Pt Nanostructures. Journal of the American Chemical Society. 2016, 138(29), 9172-9182. DOI: 10.1021/jacs.6b04156. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b04156
- [11] XUE, Ziling, M. Jane STROUSE, David K. SHUH, Carolyn B. KNOBLER, Herbert D. KAESZ, Robert F. HICKS a R. Stanley WILLIAMS. Characterization of (methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum and low-temperature organometallic chemical vapor deposition of platinum metal. Journal of the American Chemical Society. 1989, 111(24), 8779-8784. DOI: 10.1021/ja00206a002. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00206a002
- [12] Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV). Merck [online]. [cit. 2019-12-06]. Dostupné z:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/645605?lang=en®ion=CZ

- [13] WNUK, Joshua D., Justin M. GORHAM, Samantha G. ROSENBERG, Willem F. VAN DORP, Theodore E. MADEY, Cornelis W. HAGEN a D. Howard FAIRBROTHER. Electron Induced Surface Reactions of the Organometallic Precursor Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV). The Journal of Physical Chemistry C. 2009, 113(6), 2487-2496. DOI: 10.1021/jp807824c. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp807824c
- [14] (Trimethyl)methylcyclopentadienylplatinum(IV) 94442-22-5 Catalog of Chemical Suppliers. ChemExper [online]. Brussels Belgium: ChemExper, 2020 [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/94442-22-5+TrimethylmethylcyclopentadienylplatinumIV.html?fbclid=IwAR1w1IQ9ZNphnil4km 6t2JfCrM9kWp2uOsJAIQjGysj4IreWusp9fyjVma4
- [15] ENGMANN, Sarah, Michal STANO, Štefan MATEJČÍK a Oddur INGÓLFSSON. Gas phase low energy electron induced decomposition of the focused electron beam induced deposition (FEBID) precursor trimethyl (methylcyclopentadienyl) platinum(iv) (MeCpPtMe3). Physical Chemistry Chemical Physics. 2012, 14(42). DOI: 10.1039/c2cp42637d. ISSN 1463-9076. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cp42637d
- [16] XUE, Ziling, Hareesh THRIDANDAM, Herbert D. KAESZ a Robert F. HICKS. Organometallic chemical vapor deposition of platinum. Reaction kinetics and vapor pressures of precursors. Chemistry of Materials. 1992, 4(1), 162-166. DOI: 10.1021/cm00019a032. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00019a032
- [17] UTKE, Ivo, Stanislav MOSHKALEV a Phillip RUSSELL. Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications. New York: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-019-9734-214.
- [18] VAN DORP, W. F. a C. W. HAGEN. A critical literature review of focused electron beam induced deposition. Journal of Applied Physics. 2008, 104(8). DOI: 10.1063/1.2977587. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2977587

- [19] LANGFORD, R.M., T.-X. WANG a D. OZKAYA. Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt. Microelectronic Engineering. 2007, 84(5-8), 784-788.
 DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.055. ISSN 01679317. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931707000317
- [20] LIPP, S., L. FREY, C. LEHRER, E. DEMM, S. PAUTHNER a H. RYSSEL. A comparison of focused ion beam and electron beam induced deposition processes. Microelectronics Reliability. 1996, 36(11-12), 1779-1782. DOI: 10.1016/0026-2714(96)00196-5. ISSN 00262714. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0026271496001965
- [21] MULDERS, J J L, L M BELOVA a A RIAZANOVA. Electron beam induced deposition at elevated temperatures: compositional changes and purity improvement. Nanotechnology. 2011, 22(5). DOI: 10.1088/0957-4484/22/5/055302. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/22/5/055302
- [22] GOPAL, Vidyut, Velimir R. RADMILOVIC, Chiara DARAIO, Sungho JIN, Peidong YANG a Eric A. STACH. Rapid Prototyping of Site-Specific Nanocontacts by Electron and Ion Beam Assisted Direct-Write Nanolithography. Nano Letters. 2004, 4(11), 2059-2063. DOI: 10.1021/nl0492133. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl0492133
- [23] FRABBONI, S., G. C. GAZZADI, L. FELISARI a A. SPESSOT. Fabrication by electron beam induced deposition and transmission electron microscopic characterization of sub-10-nm freestanding Pt nanowires. Applied Physics Letters. 2006, 88(21). DOI: 10.1063/1.2206996. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2206996
- [24] PLANK, Harald, Gerald KOTHLEITNER, Ferdinand HOFER, Stephan G. MICHELITSCH, Christian GSPAN, Andreas HOHENAU a Joachim KRENN. Optimization of postgrowth electron-beam curing for focused electron-beam-induced Pt deposits. 2011, 29(5). DOI: 10.1116/1.3622314. ISSN 2166-2746. Dostupné také z: http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.3622314
- [25] PORRATI, F., R. SACHSER, C. H. SCHWALB, A. S. FRANGAKIS a M. HUTH. Tuning the electrical conductivity of Pt-containing granular metals by postgrowth electron irradiation. Journal of Applied Physics. 2011, 109(6). DOI: 10.1063/1.3559773. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3559773
- [26] BOTMAN, A, J J L MULDERS, R WEEMAES a S MENTINK. Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition. Nanotechnology. 2006, 17(15), 3779-3785. DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/028. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/17/15/028
- [27] SACHSER, Roland, Heiko REITH, Daniel HUZEL, Marcel WINHOLD a Michael HUTH. Catalytic Purification of Directly Written Nanostructured Pt Microelectrodes. 2014, 6(18), 15868-15874. DOI: 10.1021/am503407y. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am503407y

- [28] GEIER, Barbara, Christian GSPAN, Robert WINKLER, et al. Rapid and Highly Compact Purification for Focused Electron Beam Induced Deposits: A Low Temperature Approach Using Electron Stimulated H 2 O Reactions. The Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118(25), 14009-14016. DOI: 10.1021/jp503442b. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp503442b
- [29] WARNEKE, Ziyan, Markus ROHDENBURG, Jonas WARNEKE, Janina KOPYRA a Petra SWIDEREK. Electron-driven and thermal chemistry during water-assisted purification of platinum nanomaterials generated by electron beam induced deposition. Beilstein Journal of Nanotechnology. 2018, 9, 77-90. DOI: 10.3762/bjnano.9.10. ISSN 2190-4286. Dostupné také z: https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/9/10
- [30] GARDENER, Jules A a J A GOLOVCHENKO. Ice-assisted electron beam lithography of graphene. Nanotechnology. 2012, 23(18). DOI: 10.1088/0957-4484/23/18/185302. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=18/a=185302?key=crossref.399c25642bb9a3ea2c780a73b9f9d8b3
- [31] MEHENDALE, S, J J L MULDERS a P H F TROMPENAARS. A new sequential EBID process for the creation of pure Pt structures from MeCpPtMe 3. Nanotechnology. 2013, 24(14). DOI: 10.1088/0957-4484/24/14/145303. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/14/145303
- [32] VILLAMOR, E, F CASANOVA, P H F a J J L MULDERS. Embedded purification for electron beam induced Pt deposition using MeCpPtMe 3. Nanotechnology. 2015, 26(9).
 DOI: 10.1088/0957-4484/26/9/095303. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/9/095303
- [33] LANGFORD, Richard M, Dogan OZKAYA, J SHERIDAN a Richard CHATER. Effects of Water Vapour on Electron and Ion Beam Deposited Platinum. Microscopy and Microanalysis. 2004, 10(S02), 1122-1123. DOI: 10.1017/S1431927604883417. ISSN 1431-9276. Dostupné také z: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927604883417/type/journal_art
- icle
 [34] SHAWRAV, Mostafa M., Philipp TAUS, Heinz D. WANZENBOECK, M.
 SCHINNERL, M. STÖGER-POLLACH, S. SCHWARZ, A. STEIGER-THIRSFELD a Emmerich BERTAGNOLLI. Highly conductive and pure gold nanostructures grown by electron beam induced deposition. Scientific Reports. 2016, 6(1). DOI: 10.1038/srep34003. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: http://www.nature.com/articles/srep34003
- [35] ROBERTS, Nicholas A., Jason D. FOWLKES, Gregory A. MAGEL a Philip D. RACK. Enhanced material purity and resolution via synchronized laser assisted electron beam induced deposition of platinum. Nanoscale. 2013, 5(1), 408-415. DOI: 10.1039/C2NR33014H. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C2NR33014H

 [36] ROBERTS, Nicholas A, Carlos M GONZALEZ, Jason D FOWLKES a Philip D RACK. Enhanced by-product desorption via laser assisted electron beam induced deposition of W(CO)6 with improved conductivity and resolution. Nanotechnology. 2013, 24(41). DOI: 10.1088/0957-4484/24/41/415301. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/ 0957-

4484/24/i=41/a=415301?key=crossref.87a5f3144aa8cbd1591ea6379edacdb2

- [37] STANFORD, Michael G., Brett B. LEWIS, Joo Hyon NOH, Jason D. FOWLKES, Nicholas A. ROBERTS, Harald PLANK a Philip D. RACK. Purification of Nanoscale Electron-Beam-Induced Platinum Deposits via a Pulsed Laser-Induced Oxidation Reaction. 2014, 6(23), 21256-21263. DOI: 10.1021/am506246z. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am506246z
- [38] STANFORD, Michael G., Brett B. LEWIS, Joo Hyon NOH, Jason D. FOWLKES a Philip D. RACK. Inert Gas Enhanced Laser-Assisted Purification of Platinum Electron-Beam-Induced Deposits. 2015, 7(35), 19579-19588. DOI: 10.1021/acsami.5b02488. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b02488
- [39] RAND, Myron J. Chemical Vapor Deposition of Thin-Film Platinum. Journal of The Electrochemical Society. 1973, 120(5). DOI: 10.1149/1.2403534. ISSN 00134651. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2403534
- [40] ROHDENBURG, Markus, Petra MARTINOVIĆ, Kai AHLENHOFF, Sascha KOCH, Daniel EMMRICH, Armin GÖLZHÄUSER a Petra SWIDEREK. Cisplatin as a Potential Platinum Focused Electron Beam Induced Deposition Precursor: NH 3 Ligands Enhance the Electron-Induced Removal of Chlorine. The Journal of Physical Chemistry C. 2019, 123(35), 21774-21787. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05756. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b05756
- [41] ZHANG, Rong a Paul B. COMITA. Deposition of platinum from Pt(PF3)4 on atomically clean platinum surfaces. Chemical Physics Letters. 1992, 200(3), 297-302. DOI: 10.1016/0009-2614(92)80014-3. ISSN 00092614. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261492800143
- [42] HAMMILL, Cynthia L., Ronald J. CLARK, Charles W. ROSS, Alan G. MARSHALL a James SCHMUTZ. Synthesis and Characterization of the Platinum Cluster Complex Pt4(PF3)8. Inorganic Chemistry. 1997, 36(26), 5973-5977. DOI: 10.1021/ic970590a. ISSN 0020-1669. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic970590a
- [43] BARRY, John D., Matthew ERVIN, Jay MOLSTAD, Alma WICKENDEN, Todd BRINTLINGER, Patrik HOFFMAN a John MEINGAILIS. Electron beam induced deposition of low resistivity platinum from Pt(PF[sub 3])[sub 4]. 2006, 24(6). DOI: 10.1116/1.2395962. ISSN 10711023. Dostupné také z: http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/24/6/10.1116/1.2395962
- [44] ERVIN, Matthew H., Daniel CHANG, Barbara NICHOLS, Alma WICKENDEN, John BARRY a John MELNGAILIS. Annealing of electron beam induced deposits of platinum from Pt(PF[sub 3])[sub 4]. 2007, 25(6). DOI: 10.1116/1.2806978. ISSN 10711023. Dostupné také z:

http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/25/6/10.1116/1.2806978

- [45] WANG, S., Y.-M. SUN, Q. WANG a J. M. WHITE. Electron-beam induced initial growth of platinum films using Pt(PF[sub 3])[sub 4]. 2004, 22(4). DOI: 10.1116/1.1761266. ISSN 0734211X. Dostupné také z: http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/22/4/10.1116/1.1761266
- [46] ACKMANN, Paul W., Naoya HAYASHI, K. EDINGER, et al. Bringing mask repair to the next level. 2014-10-17, 92350R-. DOI: 10.1117/12.2072474. Dostupné také z: http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2072474
- [47] WINKLER, Robert, Franz-Philipp SCHMIDT, Ulrich HASELMANN, Jason D.
 FOWLKES, Brett B. LEWIS, Gerald KOTHLEITNER, Philip D. RACK a Harald PLANK. Direct-Write 3D Nanoprinting of Plasmonic Structures. 2017, 9(9), 8233-8240.
 DOI: 10.1021/acsami.6b13062. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13062
- [48] KOLB, Florian, Kerstin SCHMOLTNER, Michael HUTH, Andreas HOHENAU, Joachim KRENN, Andreas KLUG, Emil J W LIST a Harald PLANK. Variable tunneling barriers in FEBID based PtC metal-matrix nanocomposites as a transducing element for humidity sensing. Nanotechnology. 2013, 24(30). DOI: 10.1088/0957-4484/24/30/305501. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=30/a=305501?key=crossref.e908797c3851d86a58cd09abf9adb6fb
- [49] PRIMA, Giorgia Di, Roland SACHSER, Piet TROMPENAARS, Hans MULDERS a Michael HUTH. Direct-write single electron transistors by focused electron beam induced deposition. Nano Futures. 2019, 3(2). DOI: 10.1088/2399-1984/ab151c. ISSN 2399-1984. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2399-1984/ab151c
- [50] MOCZAŁA, M., K. KWOKA, T. PIASECKI, P. KUNICKI, A. SIERAKOWSKI a T. GOTSZALK. Fabrication and characterization of micromechanical bridges with strain sensors deposited using focused electron beam induced technology. Microelectronic Engineering. 2017, 176, 111-115. DOI: 10.1016/j.mee.2017.03.009. ISSN 01679317. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931717301090
- [51] GOLDSTEIN, Joseph. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. ISBN 978-0-306-47292-3.
- [52] FOWLKES, Jason D., Robert WINKLER, Brett B. LEWIS, Michael G. STANFORD, Harald PLANK a Philip D. RACK. Simulation-Guided 3D Nanomanufacturing via Focused Electron Beam Induced Deposition. ACS Nano. 2016, 10(6), 6163-6172. DOI: 10.1021/acsnano.6b02108. ISSN 1936-0851. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b02108
- [53] WERGIN, William P. Biological electron microscopy: Theory, Techniques, and Troubleshooting by Michael J. Dykstra Plenum Press, New York (1992) ISBN 0-306-442779; 360 pages, illustrated, \$49.50. Scanning. 1993, 15(4), 243-243. DOI: 10.1002/sca.4950150411. ISSN 01610457. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/sca.4950150411
- [54] BRUCHHAUS, L., P. MAZAROV, L. BISCHOFF, J. GIERAK, A. D. WIECK a H. HÖVEL. Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: A review. Applied Physics Reviews. 2017, 4(1). DOI: 10.1063/1.4972262. ISSN 1931-9401. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4972262

- [55] WANG, Zhiming M. FIB nanostructures. Cham: Springer, [2013]. ISBN 978-3-319-02873-6.
- [56] SUDRAUD, P. Focused-ion-beam milling, scanning-electron microscopy, and focused-droplet deposition in a single microcircuit surgery tool. 6(1). DOI: 10.1116/1.584012.
 ISSN 0734211X. Dostupné také z: http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/6/1/10.1116/1.584012
- [57] VAN LEER, Brandon a Mikhail DUTKA. Latest Developments in Multiple Ion Species Plasma FIB Technology. Microscopy and Microanalysis. 2019, 25(S2), 570-571. DOI: 10.1017/S1431927619003581. ISSN 1431-9276. Dostupné také z: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927619003581/type/journal_art icle
- [58] BISCHOFF, Lothar, Paul MAZAROV, Lars BRUCHHAUS a Jacques GIERAK. Liquid metal alloy ion sources—An alternative for focussed ion beam technology. Applied Physics Reviews. 2016, 3(2). DOI: 10.1063/1.4947095. ISSN 1931-9401. Dostupné také z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4947095
- [59] HRNČÍŘ, T., F. LOPOUR, M. ZADRAŽIL, A. DELLOBE, O. SALORD a P. SUDRAUD. Novel plasma FIB/SEM for high speed failure analysis and real time imaging of large volume removal. In: Conference Proceedings from the 38th International Symposium for Testing and Failure Analysis. Phoenix, AZ: ASM International, 2012, s. 26-29. ISBN 978-1-61503-979-1. ISSN 1-61503-979-1.

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

acac - acetyl acetonate - acetylacetonát

BSE - backscattered electron - zpětně odražený elektron

ECR - electron cyclotron resonance - elektronová cyklotronová rezonance

EDX/EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy – energiově-disperzní rentgenová spektroskopie

EELS - electron energy loss spectroscopy - spektroskopie energiové ztráty elektronů

FEBID – focused electron beam induced deposition – depozice pomocí fokusovaného elektronového svazku

FIB - focused ion beam - fokusovaný iontový svazek

FIBID – focused ion beam induced deposition – depozice pomocí fokusovaného iontového svazku

GIS - gas injection system - systém pro vstřikování plynu

LAEBID – laser assisted electron beam induced deposition – laserem astistovaná depozice pomocí elektronového svazku

SE - secondary electron - sekundární elektron

SEM – scanning electron microscope – rastrovací elektronový mikroskop

tfac - trifluoroacetyl acetonate - trifluoroacetylacetonát

TEM - transmision electrom microscope - transmisní elektronový mikroskop

TEOS - Tetraethyl orthosilicate - tetraethyl ortosilikát

UHV – ultra high vakuum – ultra vysoké vakuum

VA - volt-ampérová

WD-working distance-pracovní vzdálenost

WDX/WDS – wavelenght-dispersive X-ray spectroscopy – vlnově-délková-disperzní rentgenová spektroskopie

XPS - x-ray photoelectron spectroscopy - rentgenová fotoelektronová spektroskopie