VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ RŮST KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

SELECTIVE GROWTH OF METALLIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MICHAELA ŠIMÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2009

Abstrakt

Diplomová práce pojednává o studiu selektivního růstu tenkých vrstev kobaltu na Si(111) s tenkou vrstvou oxidu křemičitého na mřížkách, které byly vytvořeny metodou fokusovaného iontového svazku, a o růstu a morfologii tenké vrstvy železa rostoucí na substrátu Si/SiO_2 bez úpravy. Dále jsou zkoumány vrstvy a-C:H, vliv depozičních parametrů na jejich vlastnosti a poměr vazeb sp^2 a sp^3. Pro analýzu těchto vrstev jsou použity metody XPS, AFM a SEM.

Summary

The diploma thesis deals with selective growth of cobalt thin films on lattices created by focused ion beam on Si(111) substrates with thin film of silicon dioxide. Further, the growth and morphology of iron thin films growing on Si/SiO_2 substrate without modification was studied. In the last part, thin film of a-C:H, influence of preparation parameters on their growth and ratio of sp^2 and sp^3 bonds, was investigated. For analysis of those films XPS, AFM, and SEM metods were used.

Klíčová slova

kobalt, železo, křemík, SiO_2, tenká vrstva, DLC, a-C:H, AFM, XPS, SEM, morfologie, sp^2, sp^3

Keywords

cobalt, iron, silicon, SiO_2, thin film, DLC, a-C:H, AFM, XPS, SEM, morphology, sp^2, sp^3

ŠIMÍKOVÁ, M. *Selektivní růst kovových materiálů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 58 s. Vedoucí Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že diplomovou práci na téma **„Selektivní růst kovových materiálů“** jsem vypracovala samostatně pod 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.

Jsem si vědoma, že se na vytvořenou práci vztahují práva a povinnosti vyplývající z autorského zákona (zák. č. 121/2000 Sb.).

V Brně dne 28. 5. 2009 podpis

Poděkování:

Ráda bych poděkovala mému vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za důležité rady a odborné vedení při praktickém měření a tvorbě diplomové práce.

Také prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc. a prof. Johnu Sullivanovi za umožnění šestiměsíční stáže na Astonské univerzitě ve Velké Británii.

Velký dík patří mé rodině a přátelům, zejména rodičům za plnou podporu během mého studia.

Obsah

Úvod **3**

1 Struktura povrchu tenkých vrstev kovových materiálů a jejich růst na oxidovaných substrátech **5**

1.1 Struktura a rekonstrukce povrchů a tenkých vrstev 5
1.2 Růst tenkých vrstev 6
1.3 Křemíkový substrát 8
1.3.1 Křemík 8
1.3.2 Oxid křemičitý 9
1.4 Deponované kovy a jejich tenké vrstvy na substrátu 10
1.4.1 Kobalt 10
1.4.2 Železo 10

2 Metody používané pro studium povrchů a tenkých vrstev **12**

2.1 Rezonanční krystal 12
2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie 13
2.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) 15
2.4 Rastrovací sondová mikroskopie 17
2.5 Metoda FIB 20

3 Experimentální studium vlivu depozičních podmínek na tvorbu tenkých vrstev Co a Fe na SiO_2 **21**

3.1 Experimentální uspořádání 21
3.2 Kalibrace efúzních cel 22
3.2.1 Kalibrace efúzní cely s kobaltem 22
3.2.2 Kalibrace efúzní cely se železem 23
3.3 Růst kobaltových vrstev na SiO_2 substrátu 25
3.3.1 Vzorek a jeho příprava 25
3.3.2 Analýza vzorků 25
3.3.3 Příprava a depozice 25
3.3.4 Využití metody FIB pro přípravu mřížek 26
3.3.5 Vliv žíhání na strukturu mřížky FIBu 27
3.3.6 Vliv depozičních podmínek na růst Co na mřížkách FIB 30
3.4 Růst vrstev železa na SiO_2 substrátu 34
3.4.1 Vliv vzrůstající teploty na morfologii tenké vrstvy železa 34
3.4.2 Depozice železa za zvýšených teplot 36
3.5 Shrnutí 44

4 Charakteristika povrchu vrstev a-C:H získaných plasmovou depozicí metodami AFM a XPS **45**

4.1 Úvod 45
4.2 Teorie DLC vrstvy 45
4.3 Příprava a analýza a-C:H vrstvy 47
4.3.1 Příprava a čištění vzorku 47
4.3.2 Depozice 47
4.3.3 AFM studie povrchových vlastností 48
4.3.4 XPS studie a-C:H 50
4.3.5 AES studie a-C:H 53

4.4 Shrnutí 54

Závěr **55**

Literatura **57**

Úvod

Tenkovrstvé materiály a struktury jsou dnes neodmyslitelnou součástí obrovského množství technologických procesů a průmyslových aplikací. Zájem o tenké vrstvy a struktury narostl v druhé polovině 20. století hlavně díky intenzivnímu výzkumu nových materiálů a technologií. Tenkovrstvé systémy jsou základem mikroelektronických součástek, uplatňují se v optice, optoelektronice, ochraně povrchů proti vnějším vlivům, úpravě povrchových mechanických vlastností, v katalýze a pod. Potřeba zmenšování rozměrů součástek nebo nalézání nových materiálů pro tyto součástky za účelem zvýšení jejich výkonu v polovodičové elektronice vede k intenzivnímu výzkumu v mnoha oborech. Využití této nové technologie je spojeno s fyzikou povrchů a tenkých vrstev. Tento obor se nazývá nanotechnologie, kde při studiu rozměrů jednotlivých objektů se dostáváme na úroveň jednotek až stovek nanometrů. Neustálým zmenšování rozměrů objektů dochází k potřebě jejich stále většího množství, což si žádá nové přístupy k přípravě a teoretické analýze jevů, což otvírá nepřeberné množství směrů výzkumů.

Tato diplomová práce shrnuje čistě experimentální výzkum v oblasti nanotechnologie. Je tvořena dvěma projekty – Selektivním růstem kovových materiálů a studiem morfologie a-C:H, jednoho z druhu DLC (Diamond Like Carbon) vrstev, na povrchu křemíkového substrátu. První kapitola této diplomové práce popisuje základní vlastnosti povrchů a růst tenkých vrstev kovových materiálů (Co a Fe) na oxidovaném substrátu (SiO_2). V druhé kapitole jsou popsány analytické metody, které byly použity při zpracování experimentů pro tuto práci. Další kapitoly jsou již experimentální. První část třetí kapitoly popisuje, jak depoziční podmínky ovlivňují růst kobaltu a železa na oxidu křemíku. Druhá část pojednává o studiu růstu kobaltu na mřížkách substrátu oxidu křemíku vytvořeným fokusovaným iontovým svazkem a vlivu žíhání na tyto vzorky. To, jak vzrůstající teplota ovlivňuje tenké vrstvy železa, popisuje třetí část této kapitoly a poslední, čtvrtá, kapitola pojednává o tom, jak ovlivňují depoziční podmínky růst a vlastnosti amorfní vrtvy DLC. Na této práci bylo pracováno po dobu šestiměsíční stáže na Astonské universitě v Birminghamu ve Velké Británii.

1. Struktura povrchu tenkých vrstev kovových materiálů a jejich růst na oxidovaných substrátech

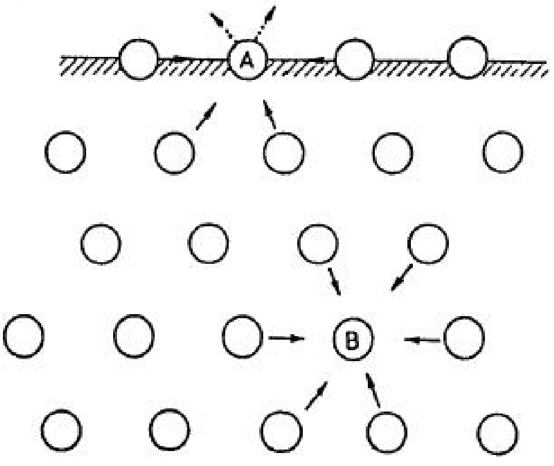
1.1. Struktura a rekonstrukce povrchů a tenkých vrstev

První kapitola této diplomové práce je teoretickým popisem studia struktury a růstu tenkých vrstev kovových materiálů (v tomto případě kobaltu a železa) na substrátu křemíku.

Tenkou vrstvu definujeme jako objekt, jehož jeden rozměr (tloušťka) je zanedbatelný vůči zbylým dvěma rozměrům. Za tenké vrstvy považujeme vrstvy o tloušťkách v rozpětí od několika desetin nanometrů až po několik mikrometrů. Vrstva připravená na povrchu substrátu je omezena dvěma rozhraními, přičemž rozhraní s vnějším prostředím můžeme nazývat povrchem.

Jak již bylo řečeno, tenká vrstva je ohraničena dvěma, co do vzdálenosti velmi blízkými rozhraními, což vysvětluje často specifické a od objemových odlišné vlastnosti tenkých vrstev. Vlastnosti tenkých vrstev závisejí na mnoha parametrech, z nichž vedle chemických a strukturních parametrů je nutno zmínit i interakci se substrátem (vytváření vazeb a přenos náboje) a okolním prostředím (např. adsorpce plynů na povrchu může hrát významnou roli). Pro správné studium povrchů pevných látek musí být vzorky umístěny ve vysokém vakuu, abychom zamezili kontaminaci povrchu částicemi z okolního prostředí, což by nám značně ovlivnilo výsledky experimentu [1].

Povrchy a rozhraní mají obecně jiné fyzikální vlastnosti než objemové materiály. Je to dáno jiným okolím povrchových atomů, které mají menší počet nejbližších sousedních atomů (tzv. koordinační číslo) v důsledku přerušení atomárních vazeb při vytváření povrchu nebo atomů na rozhraní, které mají za sousedy atomy jiného prvku (viz obr. 1.1). Povrch můžeme obecně chápat jako poruchu v periodicitě krystalové mříže. Povrchové vlastnosti jsou citlivé na mnoho parametrů. Jedním z nejvýznamnějších je chemické složení povrchu a krystalografické uspořádání povrchových atomů.

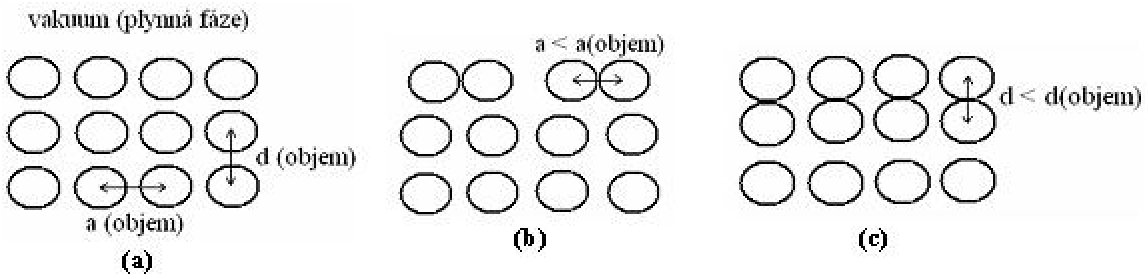


Obrázek 1.1: Síly, kterými atom působí na své okolí, když je na povrchu (A) a uvnitř (B) [2].

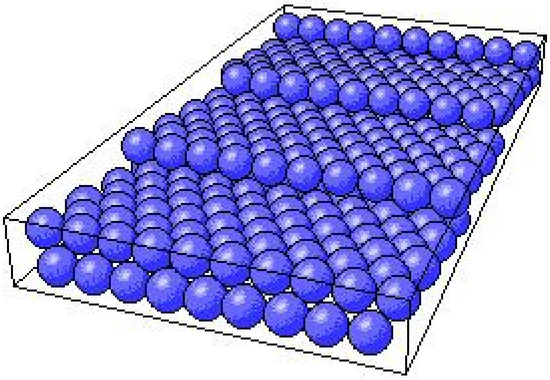
Výslednice sil působící na atomy na povrchu je nenulová, a proto dochází k jejich posunutí do nových pozic tak, aby dosáhly rovnovažné polohy. To nastává buď relaxací (obr. 1.2 (c)), při které se mění vzdálenost mezi atomovými rovinami, nebo rekonstrukcí (obr. 1.2 (b)), při které atomy ve vrchní vrstvě změní své polohy. Při změně podmínek, které působí na povrch (např. zvýšená teplota), může docházet ke vzniku teras (viz obr. 1.3), jejichž důvodem ke vzniku je minimalizace povrchové energie (atomy se snaží zaujmout místa pro ně s nejnižší energií).

Povrchová energie je definována jako energie potřebná k vytvoření jednotkové plochy libovolné orientace [1].

Pokud dochází k rekonstrukci povrchu, popisujeme vzniklou strukturu vzhledem k atomům z nižších vrstev, které tvoří objem substrátu. V případě rozdílů mezi mřížkovými parametry vrchní atomové vrstvy a substrátem, nazýváme tuto vzniklou povrchovou mřížku superstrukturou.



Obrázek 1.2: Schéma (a) základního povrchu, (b) rekonstrukce a (c) relaxace. Upraveno z [1].

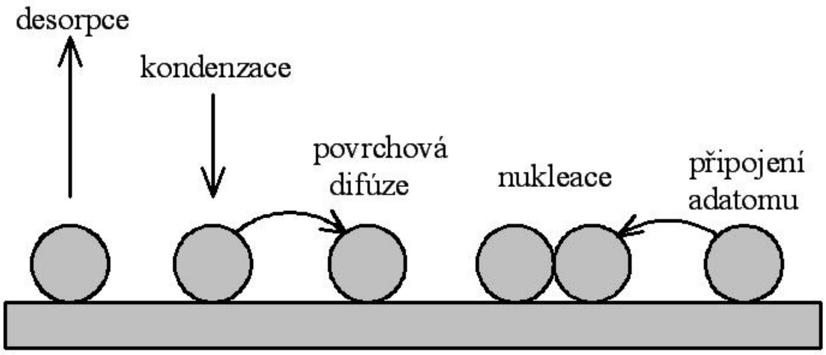


Obrázek 1.3: Terasy na povrchu [4].

1.2. Růst tenkých vrstev

Ke správnému studiu rozhraní mezi deponovanou tenkou vrstvou a substrátem je důležitý vhodný způsob přípravy tenké vrtsvy, zvláště pokud se jedná o růst epitaxní. Název epitaxez řeckého epi-taxis, což znamená uspořádaně na zavedl L. Royer v roce 1936. Jde o krystalický růst na (běžné) monokrystalické podložce. Při rozdílu mřížkových konstant větším než 15% růst (obvykle) přestává být epitaxní.

Princip růstu tenkých vrstev: Atomy či molekuly látky, kterou chceme deponovat na vhodný substrát, se dopraví k jeho povrchu, ten ovšem musí být atomárně čistý – zbaven oxidů a různých adsorbovaných látek – a atomárně hladký. Na povrchu dojde nejprve k fyzisorpci, pak na vhodných místech (daných principem minima energie) k chemisorpci jednotlivých atomů, k růstu atomárních vrstev a celé struktury [5].



Obrázek 1.4: Proces růstu tenké vrstvy. Upraveno z [1].

Způsob růstu vrstev lze popsat následujícími procesy (obr. 1.4). Kondenzace materiálu z plynné fáze je popsána počtem částic dopadajících za jednu sekundu na jeden m^2 [1]:

$$r = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \tag{1.1}$$

kde p je tlak par, m je hmotnost částic, k je Boltzmanova konstanta a T je teplota zdroje (v kelvinech). Jakmile částice zkondenzuje na povrchu, může buď difundovat po povrchu nebo může být opět vypařena z povrchu pryč. Doba, po kterou částice zůstává na povrchu během difúze, je dána vztahem [1]:

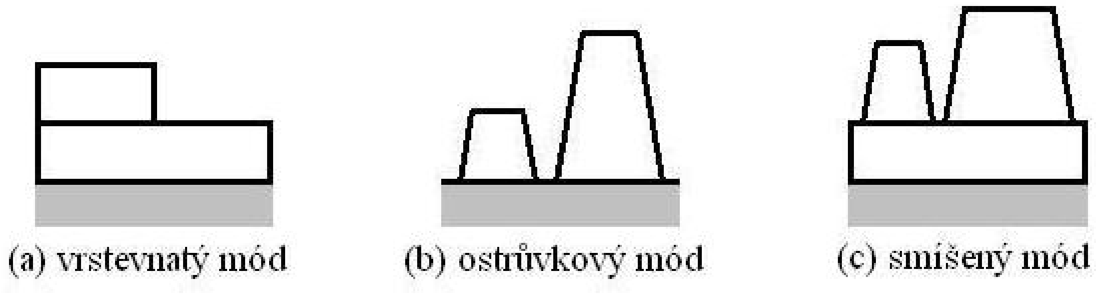
$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right), \tag{1.2}$$

kde ν je vibrační faktor kondenzované částice na povrchu (řádově 10^{13} s^{-1}), E_{des} je aktivační energie desorbce z povrchu a T je teplota substrátu. Atomy mající dostatek energie, difundují po povrchu, kde se mohou srážet s jinými pohybujícími se atomy a vytvářet tak zárodky nové vrstvy. Stane-li se tak, je již velmi nepravděpodobné, že dojde k desorbci těchto atomů. Nejpravděpodobnějšími místy ulpění těchto zárodků jsou okraje teras, nebo různá poškození povrchu, kde je vazebná energie větší než na rovném a hladkém povrchu. Vznik zárodků probíhá, dokud jejich hustota nedosáhne saturované koncentrace, což znamená, že další zárodky již nevznikají, pouze stávající rostou. Růstem těchto zárodků vznikají klastry, spojováním klastrů vznikají ostrůvky a po propojení všech ostrůvků vznikne na povrchu souvislá vrstva. Poté se již od atomárního popisu přechází na popis fenomenologický. Při tomto popisu rozlišujeme tři základní módy (obr. 1.5):

a) Vrstevnatý mód: V tomto módu je interakce mezi substrátem a atomy vznikající vrstvy silnější než interakce mezi sousedními atomy vrstvy. Každá nová vrstva začíná růst ve chvíli, kdy se dokončí růst předchozí vrstvy.

b) Ostrůvkový mód: V tomto módu je interakce mezi sousedními atomy vrstvy silnější než mezi substrátem a vznikající vrstvou. Růst vrstvy probíhá trojrozměrně ve formě tzv. ostrůvků.

c) Smíšený mód: Tento mód růstu je kombinací obou předcházejících. Interakce mezi atomy substrátu a atomy vznikající vrstvy jsou přibližně srovnatelné. Po vytvoření jedné nebo několika málo souvislých vrstev začínají na povrchu růst ostrůvky.



Obrázek 1.5: Módy růstu tenkých vrstev. Upraveno z [1].

Pro přípravu a vznik velmi tenkých vrstev jsou důležité správné podmínky. Velký vliv na růst tenkých vrstev mají následující parametry:

a) Tlak : Základní podmínkou pro udržení čistoty vzorku a pro správnou deposici tenkých vrstev na substrát je potřeba velmi vysokého vakua (Ultra High Vacuum), což je tlak nižší než 10^{-7} Pa v aparatuře během přípravy tenké vrstvy.

b) Teplota: Teplota substrátu je důležitým parametrem, kterým lze značně ovlivnit průběh vzniku tenké vrstvy. Teplota ovšem nemá vliv pouze na růst, ale již na samotný vznik zárodků. Čím je teplota vyšší, tím je difúze atomů po povrchu větší a také roste počet atomů tvořících stabilní zárodek. S klesající teplotou roste počet zárodků, zatímco s rostoucí teplotou roste stupeň aglomerace (atomy se spíše připojují ke stávajícím, než aby vytvářely nové zárodky).

c) Povrch substrátu: Pokud je substrát atomárně hladký, mají atomy na povrchu velkou pohyblivost. S rostoucí drsností pohyblivost klesá (objevují se na povrchu místa s větší energií, které zachytávají difundující atomy).

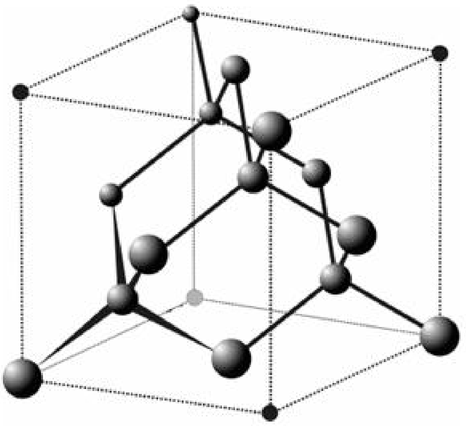
1.3. Křemíkový substrát

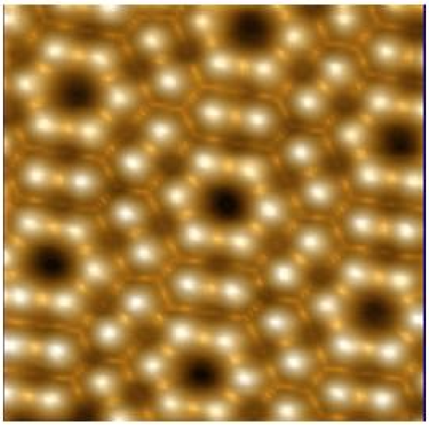
1.3.1. Křemík

Křemík (Si) je poměrně tvrdý polokov s vysokou afinitou ke kyslíku, který se hojně vyskytuje v zemské kůře a slouží jako základní materiál pro výrobu polovodičových součástek. Elementární křemík je na vzduchu neomezeně stálý, v okolní přírodě se s ním však setkáváme prakticky pouze ve formě sloučenin, v nichž se vyskytuje pouze v mocenství Si^{+4}. Křemík krystalizuje v diamantové struktuře (plošně centrované kubické soustavě s dvouatomovou bází) (viz obr. 1.6). Mřížková konstanta křemíku je 543 pm a vzdálenost nejbližších sousedních atomů je 235,2 pm. Je odolný vůči většině minerálních kyselin s výjimkou kyseliny fluorovodíkové (HF) a kyseliny dusičné (HNO_3), velmi snadno se však rozpouští v zásaditých roztocích (např. v hydroxidu draselném).

V současné době se pro výrobu extrémě čistého křemíku používá chemická metoda, tzv. Siemensova, čímž vzniká polykrystalický křemík, který typicky obsahuje nečistoty v řádu jednotek ppb (1 : 1 000 000 000). Jelikož pro výrobu většiny polovodičových součástek je polykrystalický křemík nepoužitelný, používá se křemík monokrystalický. Obvyklou metodou pro jeho výrobu je řízená krystalizace z taveniny, nazývaná Czochralského proces. Při tomto postupu je do křemíkové taveniny vložen zárodečný krystal vysoce čistého křemíku. Tento krystal se přitom otáčí a pulzuje podle předem přesně definovaného programu, přičemž teplota taveniny je také velmi pečlivě sledována a řízena. Celý proces probíhá v nádobách z velmi čistého křemene v inertní atmosféře argonu. Na zárodečném krystalu se pak vylučují další vrstvy mimořádně čistého křemíku, výsledný produkt (křemíkový ingot) pak může mít až 400 mm v průměru a délku do

2 m, tvořen je přitom jediným krystalem. Vyrobený ingot se po ochlazení řeže na tenké plátky, wafery (typicky 0,5 mm), leští a je použit jako výchozí surovina pro výrobu polovodičových součástek [7].



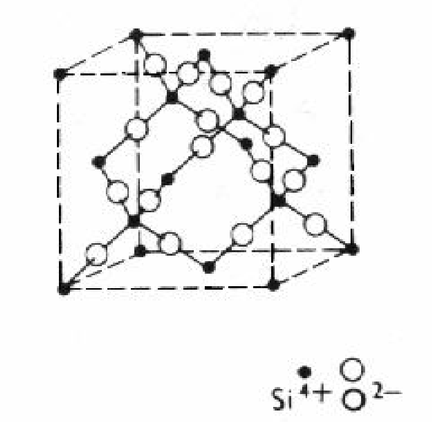


Obrázek 1.6: Elementární buňka diamantové struktury Si a povrch Si(111) 7x7 z STM [6].

1.3.2. Oxid křemičitý

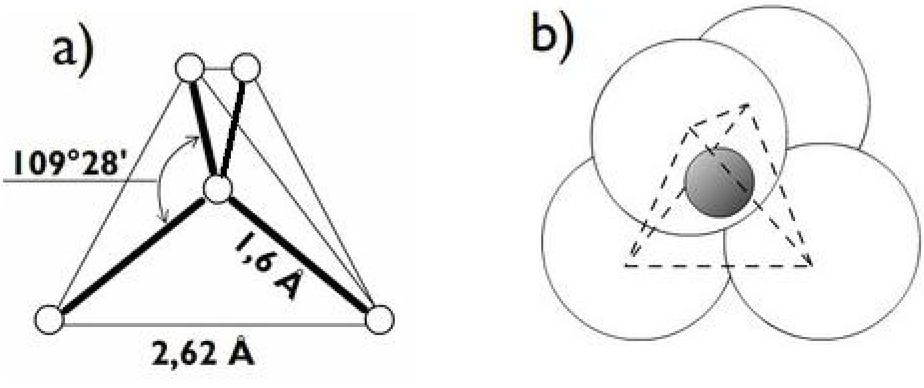
Bezesporu nejvýznamnějším zástupcem je křemen, chemicky oxid křemičitý SiO_2, který tvoří nejméně 22 fází a dvanáct polymorfních forem. Díky této rozmanitosti a velkému praktickému významu patří tento oxid mezi nejstudovanější látky. Oxid křemičitý je velmi odolný vůči kyselinám (s výjimkou HF) a piezoelektrických vlastností křemene se využívá v krystalových oscilátorech a filtrech v převodnících a snímačích [7].

Krystalický SiO_2 tvoří několik polymorfních modifikací v závislosti na teplotě a tlaku při krystalizaci, např.: křemen, trydimit nebo kristobalit (obr. 1.7).



Obrázek 1.7: Kristobalit, kubická modifikace SiO_2 [8].

Krystalografické výzkumy struktury silikátů (kam patří SiO_2) prokázaly, že jejich základní stavební jednotkou je trojrozměrný pravidelný křemíko-kyslíkový tetraedr $[SiO_4]^{4-}$ (viz obr. 1.8), který je tvořen malým centrálním atomem křemíku, jenž je obklopen čtyřmi velkými atomy kyslíku, nacházejícími se ve vrcholech tetraedru, kde atomy křemíku a kyslíku jsou v této struktuře přítomny v poměru 1:2. Tyto tetraedry mohou ve struktuře silikátů existovat jako samostatné strukturní jednotky nebo se mohou vzájemně spojovat do složitějších útvarů, přičemž ke spojení tetraedrů dochází sdílením jednoho kyslíkového atomu dvěma sousedními tetraedry (dva sousední tetraedry jsou spojeny rohem, nikdy ne hranou nebo plochou) [9].



Obrázek 1.8: (a) Schematické znázornění tetraedru [SiO_4], (b) schematické znázornění téhož tetraedru s reálným poměrem ve velikosti atomů (atom křemíku je skryt v „dutině“ mezi relativně velkými atomy kyslíku) [9].

1.4. Deponované kovy a jejich tenké vrstvy na substrátu

1.4.1. Kobalt

Kobalt, chemická značka Co, je namodralý, feromagnetický, polymorfní kov. Je velmi pevný, svou tvrdostí a pevností předčí i ocel. Kobalt se vyskytuje ve dvou modifikacích označovaných jako Co α a Co β. Modifikace α je stabilní za pokojové teploty s mřížkou s těsným hexagonálním uspořádáním a po překročení teploty 417 °C dochází ke změně mřížky na plošně centrovanou kubickou mřížku, nazývanou modifikací β, přičemž přeměna mezi modifikacemi je malá. Po překročení teploty 1000 °C (Curieova teplota pro kobalt) kobalt ztrácí své feromagnetické vlastnosti.

Kobalt patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-orbitalu. Vyskytuje se především ve sloučeninách v mocenství Co^{+2} a Co^{+3}. V kompaktním stavu je kobalt vůči vzduchu i vodě stabilní, má větší odolnost proti korozi než železo. V jemně rozptýleném stavu je kobalt stejně jako železo pyroforický (je samozápalný na vzduchu). Ve zředěných kyselinách (např.: HCl, H_2SO_4, nebo H_2NO_4), se rozpouští, ale velmi neochotně a pomalu. V koncentrované kyselině dusičné se kobalt, stejně jako železo, pouze pasivuje [10].

Struktuře kov – oxid – polovodič (např. Fe – SiO_2 – Si), jsou dnes zkoumány především pro své využití v mikroelektronice. Ve studii [11] bylo zmíněno, že kobalt na SiO_2 vytváří pouze jednotlivé ostrůvky nebo shluky ostrůvků na nahodilých místech, tzn. nevzniká souvislá vrstva (jako u deposice na čistý křemík). Tato studie uvádí teplotu depozice 400 °C pro vznik zmíněných ostrůvků, pro nižší teploty dochází na oxidu k přechodu mezi souvislou vrstvou a jednotlivými ostrůvky a pro vyšší teploty kobalt neulpívá na povrchu.

1.4.2. Železo

Železo, chemická značka Fe, je nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi. Je poměrně měkké, světle šedé až bílé a feromagnetické s malou odolností proti korozi. Vyskytuje se ve čtyřech krystalografických modifikacích a to v závislosti na teplotě. Železo, modifikace α, je ferromagnetické do teploty 768 °C – tzv. Curieova teplota – kdy tuto vlastnost ztrácí. Následující modifikace železa, která je již nemagnetická, se nazývá modifikace β a obě tyto modifikace, α i β, mají krystalickou mřížku krychlovou prostorově středěnou. Od teploty 912 °C dochází ke změně krystalové mřížky na krychlově plošně středěnou a je nazývána modifikací γ. Po překročení teploty 1392 °C až do teploty tavení (1538 °C – 1811K) železo opět nabývá

krychlové mřížky prostorově středěné a je označováno jako modifikace δ. Díky těmto změnám v krystalografickém uspořádání mřížky železo mění svůj objem. Při přeměně z modifikace Fe β $\rightarrow$ Fe γ se objem zmenšuje (díky těsnějšímu uspořádání) a při přeměně modifikace Fe $\gamma \rightarrow$ Fe δ se opět zvětší.

Železo patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-orbitalu. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Fe^{+2} a Fe^{+3}. Chemicky je elementární železo značně nestálé a reaktivní. Velmi snadno se rozpouští působením minerálních kyselin (např.: HCl, H_2SO_4, nebo H_2NO_4). Významnou vlastností atomového jádra železa je skutečnost, že se vyznačuje nejvyšší vazebnou energií ze všech známých prvků [10].

2. Metody používané pro studium povrchů a tenkých vrstev

2.1. Rezonanční krystal

Pomocí rezonančního krystalu (Quartz Crystal Mikrobalance)(obr. 2.1) lze měřit tloušťka vrstev deponovaných in-situ, kde krystalový rezonátor registruje změnu hmotnosti pomocí piezokrystalu, která stanoví množství zachycené látky. Ve většině případů je používán rezonátor z α modifikace křemene SiO_2 (vysoká pevnost, chemická odolnost, malá teplotní roztažnost). Hlavní součástí rezonátorů je destička vyříznutá z krystalu a následně opracována do přesného tvaru. Na povrch jsou naneseny kovové elektrody s vývody, jejichž správnou úpravou dosáhneme toho, že po zapojení do elektrického obvodu oscilátoru se piezoelektrický rezonátor rozkmitá na rezonančním kmitočtu a tento kmitočet s přesností udržuje. Pokud na krystal dopadne deponovaná látka, v důsledku čehož se změní hmotnost kmitající soustavy, dojde k posunu rezonanční frekvence podle vztahu [12]:

$$\Delta f = -\frac{f^2 \Delta m}{C \rho_f A}, \tag{2.1}$$

kde A je plocha krystalu, ρ_f je hustota deponované látky, $C = 1656$ Hz·m je frekvenční konstanta krystalu, f je rezonanční frekvence krystalu a Δm je změna hmotnosti piezokrystalu, tedy hmotnost nadeponované vrstvy. Tloušťka vrstvy je pak dána vztahem [12]:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{A \rho_f}. \tag{2.2}$$

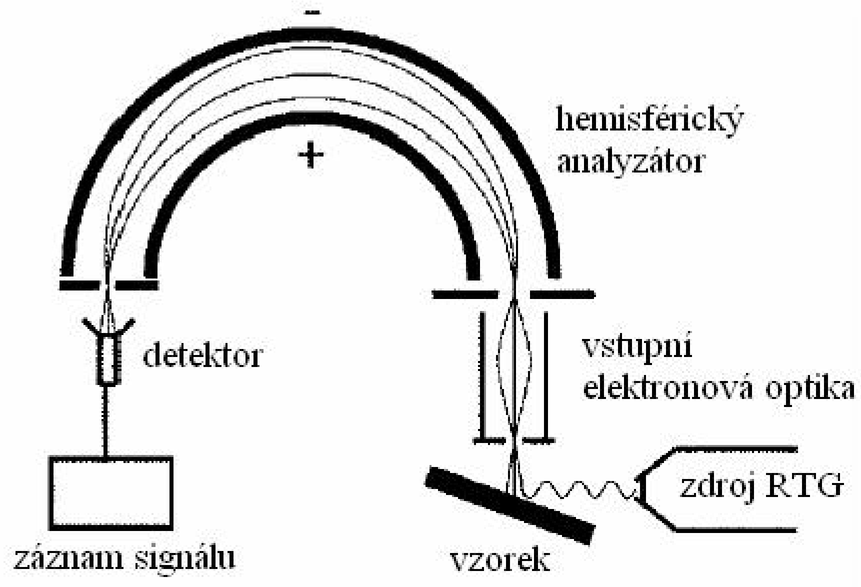
Vztah (2.1) je ovšem pouze přiblížením, protože se zanedbává rozdíl elastických vlastností napařené vrstvy a piezokrystalu. Také jako potencionální zdroj chyb musíme brát v úvahu závislost změny frekvence Δf na teplotě, neboť během depozice dochází k ohřívání krystalu. Při nižších teplotách (-70 °C – 150 °C) je závislost nulová, ovšem mimo tento interval se již teplotní závislost projevuje značně. Proto je nutné rezonanční krystal v průběhu měření chladit vodou.

Obrázek 2.1: Fotografie typického rezonančního krystalu a jeho elektrody (vlevo: přední elektroda, vpravo: zadní elektroda).

2.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) patří v součastnosti mezi nejrozšířenější metodu studia povrchů a velmi tenkých vrstev. Tato metoda dokáže získat informace nejen o chemickém složení povrchu vrstev, ale dokáže také určit, v jakých chemických vazbách jsou zjištěné prvky umístěny.

Tato metoda (viz obr. 2.2) je založena na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vlivem jeho ozáření primárními fotony. Základními součástmi jsou tedy zdroj fotonů a energiový analyzátor. Jako zdroj se používá rentgenka nejčastěji vybavená dvěma anodami – Mg a Al. Ty jsou bombardovány elektrony s energiemi mezi 10 až 15 kV a emitují intenzivní čáry K_α o energiích 1253,6 eV s pološířkou 0,7 eV pro Mg a 1486,6 eV s pološířkou 0,85 eV pro Al. Energiový analyzátor pracuje jako energiový filtr, kde se elektrony pohybují v elektrostatickém poli a systémem projdou pouze elektrony o dané energii. Tento hemisférický analyzátor, v němž se elektrony pohybují v radiálním poli mezi dvěma soustřednými sférickými elektrodami, je doplněn vstupní optikou, která zajisťuje brždění nebo urychlování elektronů, pokud analyzátor pracuje v tzv. modu konstantní průletové energie [13].



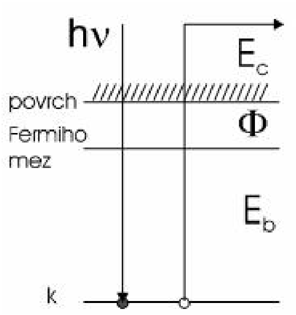
Obrázek 2.2: Schematický nákres aparatury používané při XPS.

Základem je tedy proces fotoelektronové emise. Ze samotného principu vyplývá, že musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků (velmi vysokého vakua) nezbytných pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů a zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy fotoelektronů pro jejich pohyb v systému vzorek – detektor.

Intenzita fotoelektronového toku je funkcí energie emitovaných elektronů (tato závislost se nazývá elektronové spektrum), která závisí především na vazebné energii excitovaného elektronu. Jak je vidět na obrázku 2.3, v případě pevné látky můžeme souvislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu vyjádřit vztahem:

$$h\nu = E_b\,(k) + \Phi + E_c, \tag{2.3}$$

kde $E_b(k)$ představuje vazebnou energii hladiny k vztaženou k Fermiho mezi vzorku, Φ výstupní práci (energii potřebnou k extrakci elektronu z látky do vakua) a E_c kinetickou energii elektronu [14].



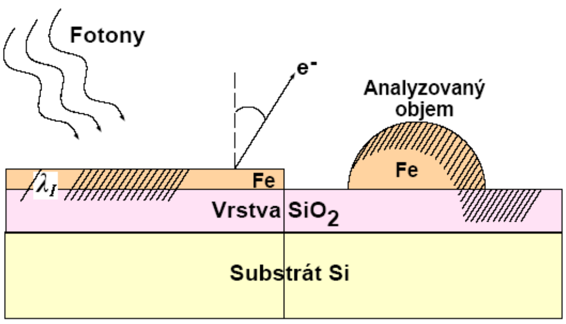
Obrázek 2.3: Znázornění energiového stavu.

Pokud je fotoionizovaný atom součástí molekuly nebo pevné látky, tak jsou vazebné energie elektronů ovlivňovány vytvářením chemických vazeb s okolními atomy. Vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek. Každý prvek má vlastní fotoelektronové čáry (píky), přičemž k překryvu čar jednotlivých prvků zde téměř nedochází, a proto je možné provádět jednoznačné určení přítomnosti prvků v libovolné směsi. Kvantitativní analýzu lze za konstantních podmínek stanovení provést vyhodnocením výšky nebo plochy píku. Navíc se mění i hodnota relaxační energie vlivem relaxace elektronů okolních atomů. Výsledkem je pozorování tzv. chemických posuvů hodnot vazebných energií, čehož se využívá ke studiu chemického stavu atomů. Proto je tato metoda často nazývána ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis).

Atom se po emisi fotoelektronu nachází v nestabilním ionizovaném stavu, který vede k následnému procesu deexcitace, který může probíhat podle dvou konkurenčních mechanizmů. Prvním je rentgenová fluorescence – radiační proces, ve kterém je energie uvolněná při zaplnění díry elektronem z energiově vyšší hladiny vyzářena ve formě kvanta $h\nu$. Druhým procesem je tzv. Augerův proces, ve kterém je uvolněná energie předána dalšímu elektronu. Tento proces je základem Augerovy elektronové spektroskopie.

Ve spektroskopii XPS je dodržována konvence označování jednotlivých hladin pomocí kvantových čísel n a l ($n = 1, 2, 3, \ldots$, $l = 1$(s), 2(p), 3(d) a 4(f)). Jelikož v procesu fotoionizace je snímána spin-orbitalová degenerace, rozlišuje se rozštěpení píků $l \pm 1/2$. Oblast spektra těsně nad nulovou vazebnou energií odpovídá rozložení hustoty elektronových stavů v oblasti Fermiho meze [15].

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je také i užitečným nástrojem pro studium růstu vrstev. Pokud sledujeme při růstu vrstvy zároveň signál atomů vrstvy a atomů substrátu, první roste a druhý klesá. Z jejich relativní intenzity můžeme určit tloušťku vrstvy, z tvaru křivek její morfologii. Pro případ rovnoměrné vrstvy od ní detekujeme silný signál, zatímco pro případ ostrůvků dochází k výrazné detekci signálu nejen od vrstvy, ale i od podkladového substrátu (viz obr. 2.4).



Obrázek 2.4: Znázornění detekce fotoelektronů od vrstvy a ostrůvků, kde $\lambda_I \approx 3\lambda_i$ je informační hloubka, která je úměrná neelastické střední volné dráze fotoelektronu λ_i, určující hloubku detekce.

2.3. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Není přesně známo, kdo jako první navrhl způsob získání obrazu povrchu principem řádkového snímání povrchu vzorku pomocí přesně zaostřeného elektronového paprsku. Ačkoliv již roku 1935 Dr. Max Knoll tento popis publikoval, až v roce 1942 Dr. Zworykij, Dr. Hillier a Dr. Snijder prvně popsali skutečný SEM s rozlišením 50 nm a zvětšením 8000×. V současné době dosahují SEM rozlišení až 1 nm a zvětšení přes 400 000×.

Rastrovací elektronový mikroskop se skládá z tubusu s elektronovou optikou, vakuového systému a elektroniky. Elektronová tryska v horní části tubusu vysílá svazek elektronů, který je soustředěn na malou plošku na povrchu preparátu, jejíž průměr může být menší než 4 nm. Paprsek přejíždí v pravoúhlém rastru (řádkuje) po povrchu preparátu. Dopadající elektrony na vzorek vyvolávají několik jevů:

a) vzorek emituje sekundární elektrony

b) některé z primárních elektronů jsou odraženy (zpětně rozptýlené elektrony)

c) elektrony jsou vzorkem pohlceny (absorbovány)

d) vzorek emituje rentgenové záření

e) vzorek někdy emituje fotony světla

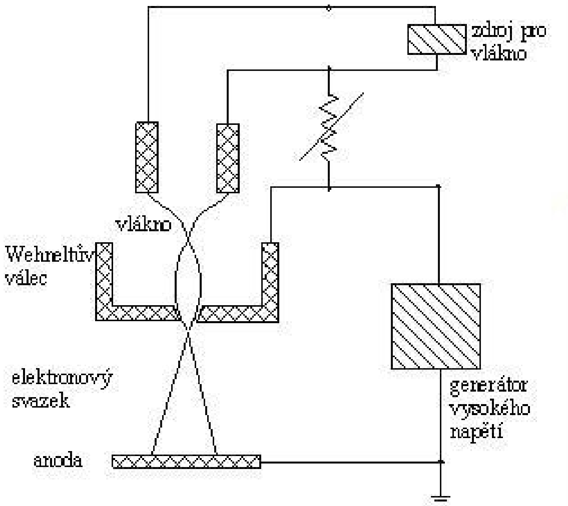
Nejvýznamější pro SEM měření jsou sekundární elektrony a zpětně rozptýlené elektrony, které jsou využívány pro zobrazení povrchu vzorku. Ty jsou registrovány speciálním detektorem. Amplituda signálu sekundárních elektronů je časově proměnná v závislosti na tvaru povrchu preparátu. Signál po zesílení řídí jas elektronového paprsku v trubici fotomonitoru. Elektronové paprsky v mikroskopu a fotomonitoru mají synchronní řádkování a tím se tvoří vztah mezi každým bodem na preparátu. Tak je tedy vytvořen obraz. Poměr mezi velikostí obrazu na monitoru k velikosti snímané plochy na vzorku je zvětšení. Hodnota zvětšení se zvyšuje tím, že se zmenšuje velikost snímané plošky na preparátu. Záznam se provádí fotografováním obrazovky monitoru, vytvořením videozáznamu nebo uložením digitálního obrazu do paměti počítače. Rozlišení závisí v principu na průměru elektronového paprsku dopadajícího na povrch vzorku. Prakticky však rozlišení závisí na vlastnostech vzorku, na technice jeho přípravy a na řadě instrumentálních parametrů, jako jsou: intenzita paprsku, urychlovací napětí, rychlost řádkování, vzdálenost vzorku od poslední čočky (obvykle označována jako pracovní vzdálenost) a úhel, který svírá povrch vzorku vzhledem k detektoru. Za optimálních podmínek může být dosaženo rozlišení 1 nm.

Součástí elektronové optiky v tubusu je elektronová tryska (obr. 2.5), která se skládá ze žhaveného vlákna, Wehneltova válce a anody. Tyto tři součásti tvoří trioda, která je velmi stabilním zdrojem elektronů. Wolframové vlákno má tvar vlásenky a je žhaveno na teplotu asi 2700 °C. Vlivem vysokého kladného potenciálu anody vůči vláknu jsou elektrony z okolí vlákna urychlovány směrem k anodě, kterou prochází na druhou stranu (urychlovací napětí se pohybuje v rozmezí 200 až 30 000 V). V případě lepších mikroskopů je žhavící vlákno nahrazeno autoemisní katodou. Wehneltův válec, který má odlišný potenciál, soustředí svazek do jednoho bodu. Dále tubus obsahuje dvě elektromagnetické čočky, kterými upravujeme zvětšení a vychylovací cívku, pomocí které je paprsek vychylován tak, že přejíždí řádek po řádku po preparátu.

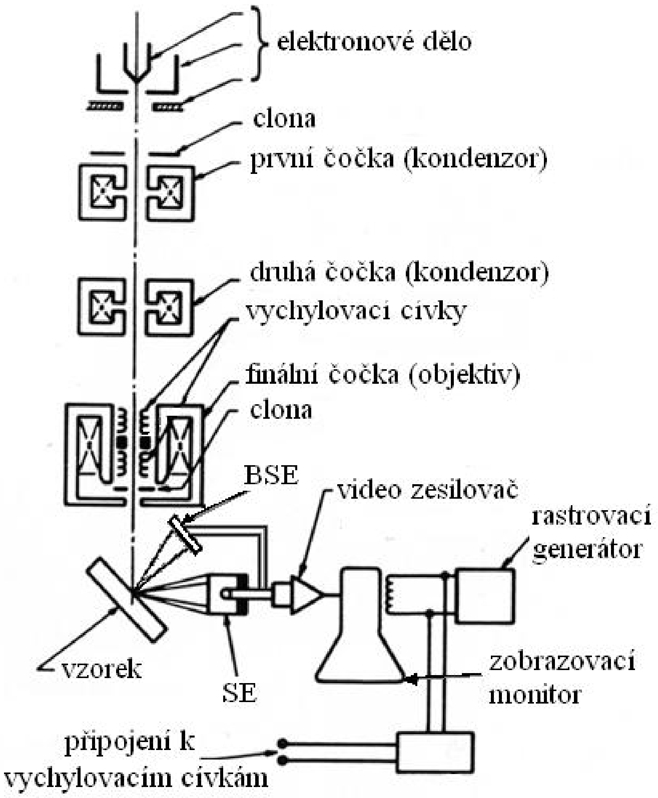
Součástí vakuového systému jsou různé vývěvy, které udržují požadované vakuum pro danou oblast (nejvyšší vakuum je v elektronovém děle, nižší vakuum je v okolí preparátu). Pro snadnější a rychlejší pracovní manipulaci je komora s preparátem oddělena od elektronové optiky pomocí oddělovacích ventilů a vzduchových uzávěrů. Zbytkový tlak, na který je komora vyčerpána, se pohybuje kolem $2{,}5\times10^{-5}$ Pa.

Není třeba zdůrazňovat, že pro dosažení nejlepšího rozlišení musí být v SEM napětí a proudy pro elektronovou trysku a čočky kondenzoru dostatečně stabilní. Podobně musí být stabilizovány elektronické obvody spojené s detektory. Stabilita řádu jedna miliontina není výjimkou. Všechny elektronické jednotky jsou umístěny v konsole mikroskopu a jsou řízeny osobním počítačem.

SEM se používá tam, kde je vyžadována informace o povrchu vzorku, který nepropouští elektrony. Jediný požadavek na vzorek je, aby snesl vakuum a bombardování elektrony. Metoda vyniká rozsahem zvětšení, vysokou rozlišovací schopností, hloubkou ostrosti a plasticitou obrazu [16].



Obrázek 2.5: Schématický průřez elektronovou tryskou SEM. Upraveno z [16].



Obrázek 2.6: Schéma SEM. (SE - sekundární elektrony, BSE - zpětně odražené elektrony). Upraveno z [17].

2.4. Rastrovací sondová mikroskopie

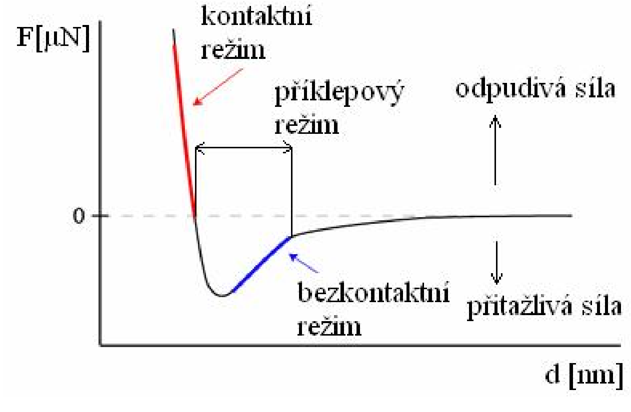
Mikroskopie rastrující sondou (SPM – Scanning Probe Microscopy) je soubor experimentálních metod určených ke stanovení struktury povrchu se subatomárním rozlišením ve směru kolmém k povrchu. První z řady rastrovacích mikroskopů (STM – Scanning Tunneling Microscope) byl založen na tunelovacím jevu, za jehož objev obdrželi G. Binning a H. Rohrer v roce 1986 Nobelovu cenu. Pomocí přístroje STM je možné zobrazit morfologii povrchu s atomárním rozlišením, identifikovat jednotlivé atomy na povrchu pevné látky a provádět jejich kontrolovanou manipulaci. Nicméně použití této metody se omezuje pouze na elektricky vodivé povrchy.

Tento nedostatek překonává mikroskop atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscope) umožňující charakterizovat libovolný povrch od kovů po izolanty v různém prostředí (od vysokého vakua po běžnou atmosféru, včetně kapalin). Díky těmto vlastnostem se metoda AFM stala nejen základním nástrojem charakterizace povrchů a nanosystémů, studia mechanických vlastností (tření, adheze a tvrdost), ale také nástrojem pro studium biologických systémů. AFM například se úspěšně použilo pro charakterizaci mechanických vlastností proteinů nebo určení lokální struktury buněčných membrán.

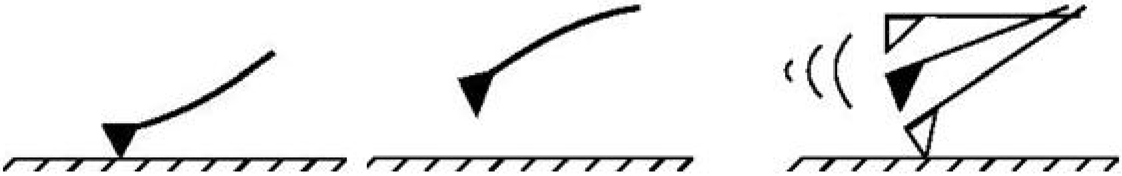
Základem AFM je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku, který se nachází při maximální výchylce oscilačního cyklu dostatečně blízko zkoumaného povrchu cca 0,5 nm a rastruje vzorek. Tímto těsným přiblížením hrotu k povrchu se projevují přitažlivé nebo odpudivé síly, které nám způsobí prohnutí nosníku. Toto prohnutí nosníku je snímáno laserovou diodou. Laserový svazek z laserové diody dopadá na nosník, od něhož se odrazí a dopadne na fotodetektor, který je rozdělen na čtyři citlivé části [18].

Přesnost AFM je podmíněna přesností udržování polohy hrotu, přesností jeho pohybu a schopností detekce ohnutí. Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Před vlastním měřením se systém mechanicky vyváží tak, aby energie svazku dopadající do všech částí detektoru byla stejná. Ohnutí nosníku, čímž se změní i úhel dopadu svazku na nosník, dopadne svazek do jiného místa fotodetektoru, takže energie v jednotlivých částech již nebudou stejné a z jejich poměrů je možno určit vychýlení nosníku [19].

Díky tomuto fotodetektoru, který je rozdělen do čtyř kvadrantů, je možné také i v horizontálním směru detekovat pohyb stopy – tedy krut raménka. Na hrot, který je v blízkosti povrchu, působí především krátkodosahové odpudivé síly elektrostatického původu (Pauliho síly) a dlouhodosahové, přitažlivé van der Waalsovy síly (síly dipól-dipólová interakce). Přesný kvantově-mechanický výpočet těchto sil pro systém atomu hrotu a povrchu je poměrně složitý, uvedeme proto graf závislosti celkové síly na vzdálenosti hrotu od povrchu (viz obr. 2.7). Na křivce nalezneme úseky charakteristické pro základní režimy mikroskopu atomární síly - kontaktní, bezkontaktní a příklepový (obr. 2.8) [20].



Obrázek 2.7: Vzdálenost hrotu od vzorku. Upraveno z [20].



Obrázek 2.8: Módy AFM (zleva): kontakt, bezkontakt a příklepový.

a) Kontaktní: V kontaktním AFM režimu jsou meziatomární van der Waalsovy síly převáženy odpudivými silami plynoucími z Pauliho vylučovacího principu, jak se hrot dostává do blízkého kontaktu s povrchem vzorku. Síly využité mezi hrotem a vzorkem při kontaktním režimu jsou v rozmezí 0,1 – 1000 nN. Za okolních podmínek jsou přítomny ještě další dvě síly mimo van der Waalsových. Tyto síly zahrnují kapilární síly z tenkých vrstev vody v atmosféře a mechanické síly ze samotného nosníku. Kapilární síla je způsobena faktem, že se voda může natáhnout kolem hrotu, což způsobí, že se hrot přilepí k povrchu vzorku. Velikost kapilární síly by se měla měnit podle vzdálenosti hrot – vzorek. Mechanická síla od hrotu je podobná síle od stlačené pružiny a její velikost a znaménko (odpudivá nebo přitažlivá) je závislá na vychýlení hrotu a konstantě pružnosti raménka. Kontaktní režim je možné provozovat v režimu konstantní výšky, při níž je udržována jistá hodnota výšky z_0 a měří se ohyb raménka a v režimu konstantní síly, kdy se udržuje konstantní ohyb raménka a posouvá se s hrotem (případně se vzorkem) ve směru osy z. Tato modifikace je časteji používaná, protože se vyvarujeme závislosti průhybu raménka na kapilárních silách a jeho pružnosti. Oba uvedené kontaktní režimy však mohou vést k poškození vzorku, protože během přesunu z jednoho bodu do druhého působí mezi hrotem a vzorkem velké třecí síly.

b) Bezkontaktní: V bezdotykovém režimu je měronosnou veličinou, vedoucí k zobrazení povrchu, změna rezonanční frekvence při přiblížení hrotu k povrchu. Interakce mezi hrotem a vzorkem je převážně vertikální, boční síly jsou zanedbatelné. Což znamená, že bezkontaktní režim netrpí znehodnocováním hrotu nebo vzorku, které je někdy pozorováno po četném rastrování v kontaktním režimu. Je to technika pro zobrazování měkkých vzorků. V bezkontaktním režimu silové působení mezi hrotem a vzorkem způsobí změny amplitudy, fáze a rezonanční frekvence oscilace hrotu. Systém monitoruje rezonanční frekvenci nebo amplitudu hrotu a udržuje ji konstantní pomocí obvodu zpětné vazby, který hýbe skenerem nahoru a dolů. Pohyb skeneru při každé poloze hrotu se užívá ke generování topografických dat. Změna amplitudy při každé poloze hrotu generuje amplitudový obrázek. Nevýhodou tohoto způsobu měření je, že hrot „kopíruje i mikrokapky vody kondenzované na povrchu analyzovaného vzorku“ [21].

c) Příklepový: Toto zkreslení odstraňuje příklepový režim. Ten je velmi podobný předchozímu režimu, ale rozkmit raménka je tak velký, že dochází k občasnému kontaktu hrotu s povrchem. Povrch je zde opět mapován na základě změny rezonanční frekvence. Tato modifikace je výhodnější než dotyková zejména v případech, kde by hrozilo poškození povrchu třením nebo tažením hrotu po povrchu.

Polohovací zařízení - skener

Přesné pohyby zajišťuje piezoelektrická keramika. Pro účely SPM přístrojů se používá polykrystalický materiál na bázi $PbZrO_3$ a $PbTiO_3$. Z konstrukčního hlediska má skener pro skenování vetších ploch (100×100 μm) vetšinou podobu trojnožky nebo duté trubičky pro skenování menších ploch (2×2 μm). Při pohybu skeneru podél řádku jsou v pravidelných intervalech

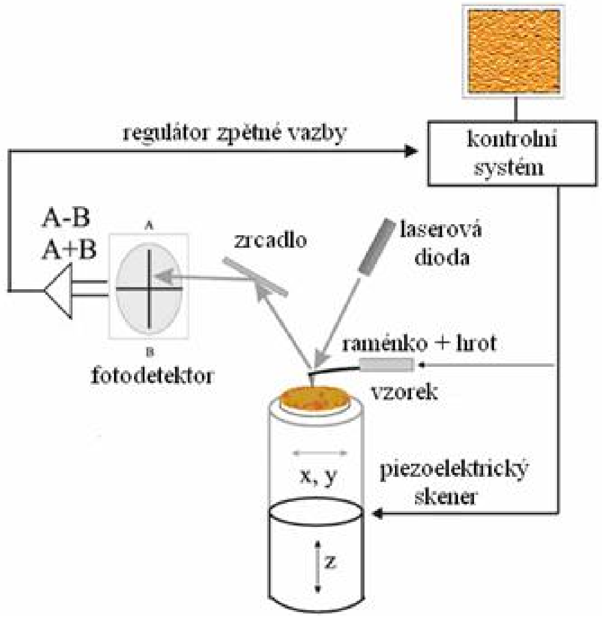
digitálně snímána data (konstantní síla hrotu vůči povrchu, změna rezonanční frekvence, ohyb raménka apod.). Počet bodů na řádek bývá do 1024 datových bodů, skenovaná oblast je čtvercová.

Raménko s hrotem

Raménka a jejich hroty jsou klíčovou komponentou AFM přístrojů, protože zprostředkovávají sílu mezi hrotem a povrchem vzorku a z jejich konstrukce vyplývá i příčná rozlišovací mez. Bežná raménka jsou dlouhá od 100 do 200 μm, široká jsou od 10 do 40 μm a jejich tlouštka bývá od 0,3 do 2 μm. AFM nevyžaduje jen ostrý hrot, ale také raménko s optimalizovanou tuhostí (pružností), která by měla být nižší než je vazebná síla mezi atomy v pevných látkách. Tuhost raménka závisí na jeho tvaru a materiálu, ze kterého je vyrobeno. Požadované vlastnosti ramének potom vyplývají z dané aplikace. V kontaktním režimu jsou potřebná měkká a ohebná raménka z důvodu minimalizace poškození povrchu vzorku. V nekontaktním režimu se více používají tužší raménka s vyšší rezonanční frekvencí. Tuhost komerčně dostupných ramének se pohybuje od tisícin do desítek N$\cdot$m^{-1}. Protože interakce mezi atomy hrotu a povrchu vzorku závisí na křivosti hrotu, hroty pro rozlišení 1 až 2 nm musí mít poloměr křivosti okolo 5 nm [20].

AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků, nikoliv jejich objemovou strukturu (vzorek vyžaduje fixaci, nemůže například plavat v roztoku). Ve srovnání s optickou mikroskopií však dosahuje značně většího rozlišení, které je srovnatelné s rozlišením elektronové mikroskopie. AFM však poskytuje trojrozměrný obraz, kdežto elektronová mikroskopie dvojrozměrnou projekci. AFM zpravidla nevyžaduje, aby se vzorek speciálně připravoval (např. pokovením) ani nevyžaduje vysoké vakuum. AFM může dokonce pracovat v kapalném prostředí, což je výhodné především pro studium biologických vzorků, které mohou být při zobrazování ve svém fyziologickém prostředí a lze v některých případech sledovat jejich funkci nebo reakci na změnu prostředí (změna pH, teploty, chemického složení).

Nevýhodou AFM je velmi omezený rozsah velikosti obrázku a pomalost snímání. Maximální velikost obrazu bývá řádově stovky mikrometrů a sestavení jednoho obrazu trvá řádově minuty. Dále je v AFM omezen i vertikální rozsah (maximální výška vzorku), který bývá typicky desítky mikrometrů. Problémy způsobuje také blízkost hrotu a vzorku (silná interakce, možnost zachycení hrotu, znečištění hrotu, poškození vzorku) a nenulová šířka hrotu, která vede k deformaci obrazu [22].

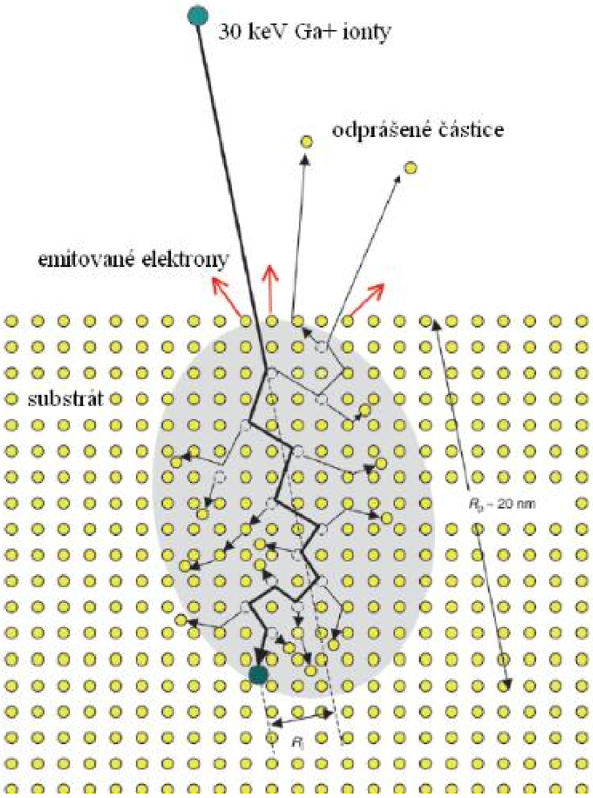


Obrázek 2.9: Schematický nákres mikroskopie AFM. Upraveno z [22].

2.5. Metoda FIB

Metoda FIB, neboli fokusovaného iontového svazku (Focussed Ion Beam), je technika používaná hlavně v oblasti polovodičových materiálů pro jejich úpravu a vědeckých oborech (analýza defektů, příprava TEM vzorků nebo vyhodnocování procesů jednotlivých čipů). FIB pracuje na podobném principu jako rastrovací elektronový mikroskop (SEM), ovšem zatímco SEM používá fokusovaného elektronového svazku k pozorování povrchu vzorku, FIB pracuje na principu fokusace iontového svazku, který při vyšších proudech svazku (jednotky nA) slouží k odprašování povrchu, nebo jeho jinému mechanickému obrábění. Nejčastější jsou zařízení používající jako zdroj ionty gallia. Gallium proto, že je snadné způsobit, aby pracoval jako kapalný kovový zdroj iontů (stává se kapalný již při překročení pokojové teploty, přibližně 28 °C). Vlastní vahou se galliová kapka protáhne a vytvoří tak velmi dobrý zdroj iontů. Tyto ionty jsou poté urychleny na energii 5 – 50 keV a fokusovány pomocí elektrostatických čoček na vzorek. Po dopadu vysokoenergiových iontů gallia na vzorek dochází k jeho odprašování (emise atomů, sekundárních iontů nebo sekundárních elektronů) a vyvolání kaskády srážek uvnitř substrátu (viz obr. 2.10). Každý galliový iont vyvolá něco kolem 500 změn polohy atomů. Proud primárních iontů rastruje po povrchu a vzniklý signál od odprášených iontů nebo sekundárních elektronů je detekován, čímž je vytvářen obraz. Ovšem značnou nevýhodou je, že při odprašování dochází k implantaci galliových iontů do horní vrstvy a oblast se stává amorfní [23].

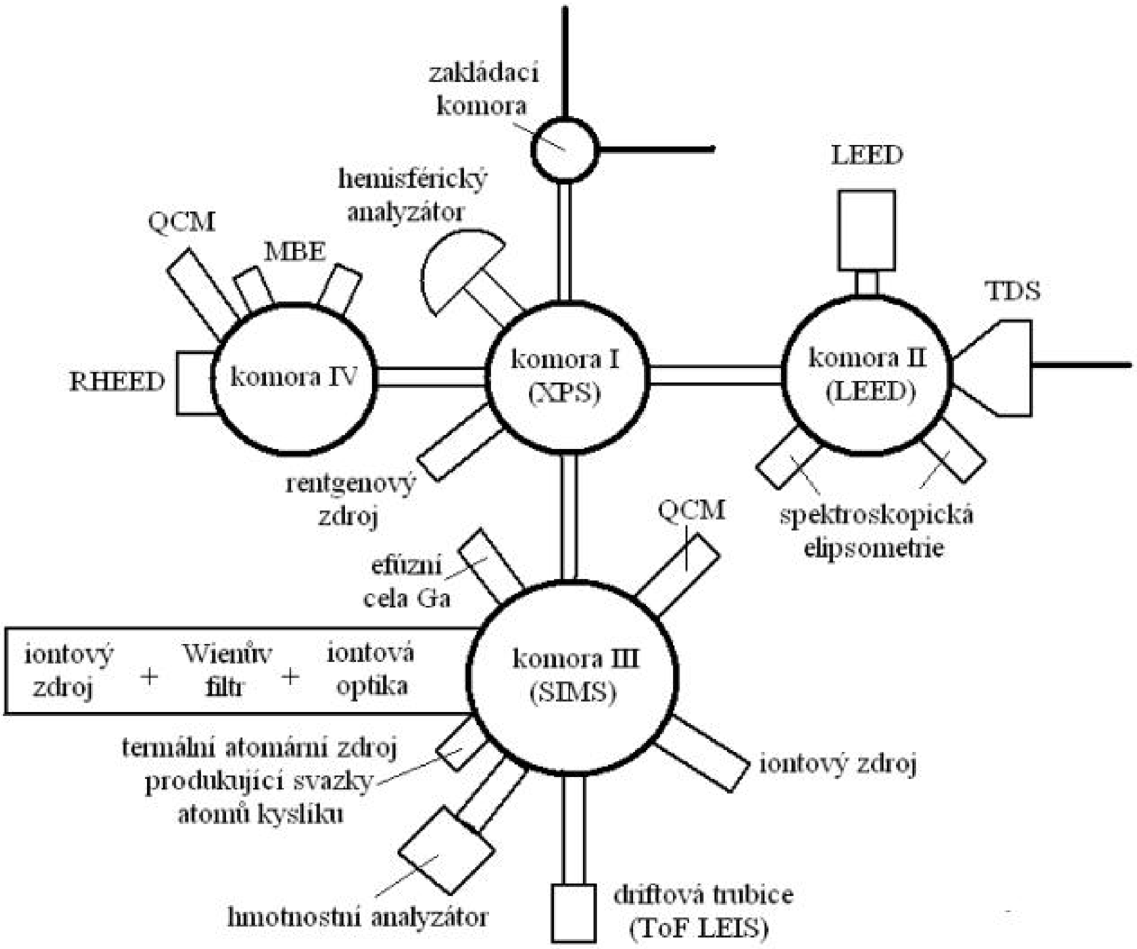
Vytváření vzorů (šablon) fokusovaným iontovým svazkem, mikrometrových a menších, je založeno na odstraňování materiálu pomocí odprašování. Fokusovaný galliový iontový svazek s typickou energií 30 keV rastruje po povrchu vzorku, aby vytvořil šablonu modifikací topografie povrchu, depozicí nebo odprašováním. Pro většinu materiálů se rychlost odprašování materiálu pro galliové ionty s energií 30 keV pohybuje kolem 1-10 atomů na dopadající iont [24].



Obrázek 2.10: Schématická ilustrace kaskádovité kolize vytvořené 30 keV galiovým iontem po dopadu na krystalickou strukturu. Upraveno z [25].

3. Experimentální studium vlivu depozičních podmínek na tvorbu tenkých vrstev Co a Fe na SiO_2

3.1. Experimentální uspořádání



Obrázek 3.1: Schéma vakuové aparatury. Upraveno z [3].

Veškerá měření probíhala v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství. Tato laboratoř je vybavena UHV aparaturou, která se skládá z pěti komor a to: zakládací komory, analytické komory I vybavené na měření XPS, analytické komory II se zařízením LEED, komory III vybavené metodou SIMS a depoziční komorou IV vybavenou technologií atomární svazkové depozice (obr. 3.1). Tyto komory jsou propojeny pomocí magnetických tyčí, které slouží k přesunu vzorku mezi nimi. Každá komora má vlastní manipulační zařízení, kterým je vzorek nastaven do požadované měřící polohy, nebo do polohy pro přesun vzorku mezi komorami. Na tento manipulátor jsou také přivedeny kontakty na žíhání vzorků. Všechny tyto komory jsou od sebe oddělené a uzaviratelné pomocí ventilů.

Pro naši experimentální činnost jsme využívali pouze tři komory, jmenovitě zakládací komoru, komoru I a komoru IV. Před vlastním vložením vzorku do aparatury musíme vzorek umístit na paletku, která je následovně připevněna na držák, který je již součástí předkomory. Atmosférický tlak z této předkomory je poté vyčerpán na tlak shodný s tlakem v zakládací komoře

a to pomocí turbomolekulární a rotační olejové vývěvy. Po vyčerpání předkomory na dostatečný tlak se vzorek přesune do zakládací komory a je tím připraven na přesun do požadované komory. V aparatuře je stále udržováno UHV.

Vzorek je poté ze základní komory přesunut do analytické komory I, která je uzpůsobena na měření metodou XPS a nastaven manipulátorem na požadovanou měřící polohu. K této komoře je připojen rentgenový zdroj DAR 400 s anodou (Al nebo Mg) a hemisférický analyzátor EA 125 od firmy Omicron. Požadovaný tlak se dosahuje pomocí iontové vývěvy (cca $6{\times}10^{-7}$ Pa).

Na tuto komoru navazuje komora IV, která slouží pro depozici tenkých vrstev kobaltu a železa metodou atomární svazkové depozice MBE. Připojeny jsou k ní dvě efúzní cely pro deponování tenkých vrstev, vyrobené firmou Omicron, konkrétně model EFM 3 (obr. 3.2) a elektronové dělo s fluorescenčním stínítkem pro difrakci odražených rychlých elektronů (RHEED). Dále je komora vybavena rezonančním krystalem pro určení růstu vrstev (QMC) STM-100/MF firmy Sycon Instruments. Další možností komory je žíhání vzorků po připojení kontaktů na manipulátor. Základní tlak, který se pohybuje kolem $3{\times}10^{-8}$ Pa, se dosahuje pomocí iontové a titanové sublimační vývěvy.

Obrázek 3.2: Efúzní cela firmy Omicron. Převzato z [26].

3.2. Kalibrace efúzních cel

Ačkoliv o kalibraci efúzních cel bylo již psáno [3], bylo to pro prvky kobalt (tyčinka) a měď (v kalíšku). Pro mé měření byla měď nahrazena železem, proto byla v tomto případě kalibrace nezbytná. U druhé cely, kde byl kobalt umístěn v kalíšku z materiálu Al_2O_3 (vypařovací teplota 2072 °C), docházelo k naprašování nejen kobaltu na vzorek, ale jak jsme zjistili také i značného množství Al_2O_3. Proto musela být komora otevřena, kalíšek z Al_2O_3 byl odstraněn a nahrazen opět kobaltovou tyčinkou. Poté muselo ovšem dojít k opětovnému zkalibrování i této cely, proto je postup kalibrace krátce nastíněn.

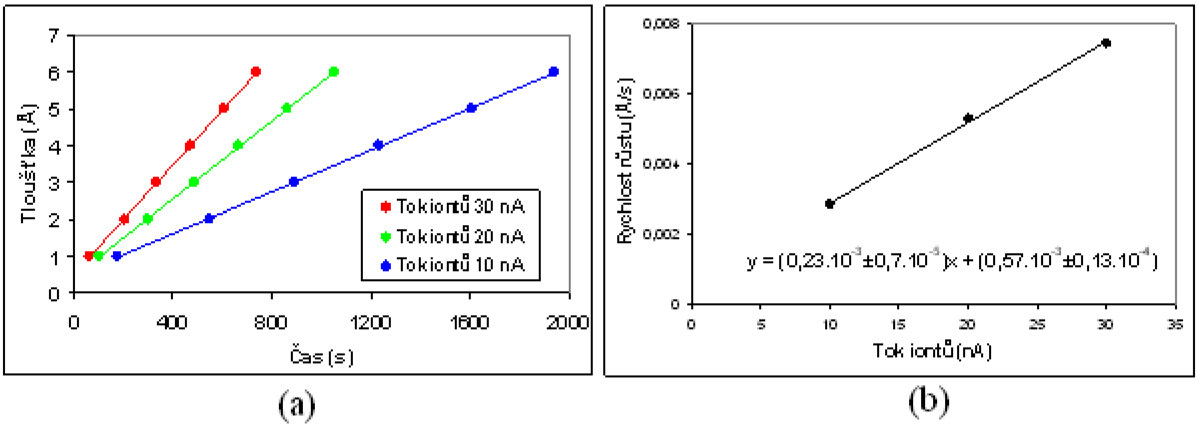
3.2.1. Kalibrace efúzní cely s kobaltem

V případě kalibrace byl do polohy vzorku umístěn rezonanční krystal. Pro začátek byla potřeba najít takovou pozici, ve které bude na krystal (později vzorek) dopadat největší množství deponovaného prvku. Proto jsme pro jednotné nastavení efúzní cely měnili polohu krystalu v ose z (nahoru a dolů) a x. Takto jsme docílili nejvhodnější polohy pro krystal – rychlost naprašování byla maximální.

Poté jsme mohli přistoupit k vlastní kalibraci cely, při které byla měřena rychlost naprašování vrstvy pro různé hodnoty toku iontů, což je proud, který měříme při vypařování deponované látky z kalíšku. Tento proud monitorujeme v přední části efúzní cely. Jelikož dochází k vypařování nejen atomů z evaporantu ale i iontů (část atomů je ionizována), tok iontů je přímo úměrný počtu prošlých atomů, dokážeme takto měřit rychlost depozice na krystal. Zvýšením

proudu procházejícího žhaveným vláknem se zvyšuje počet elektronů, které dopadají na kalíšek (tyčinku), čímž roste nejen jeho teplota, ale k teplotě stejně úměrného množství vypařeného kobaltu. Tok iontů lze měnit buď pomocí emisního proudu, což je proud elektronů vycházející z vlákna a dopadající na kalíšek, nebo napětím, které je mezi vláknem a kalíškem. Důležitá je také teplota celé cely, jak bylo již zmíněno v kapitole 2.1, která musí být stále chlazená vodou. Teplota se pohybuje v rozmezí 15 – 35 °C, pokud ovšem překročí hranici 50 °C, dochází k růstu tlaku a tím i většímu znečištění.

Kalibrace rychlosti růstu vrstvy kobaltu byla provedena pro tři hodnoty toku iontů za konstantního napětí. Naměřená data byla vynesena do grafu a proložena lineární závislostí s rovnicí $y = Ax + B$ (obr. 3.3 (a)). Pomocí těchto získaných hodnot jsme vynesli závislost rychlosti růstu pro každý měřený tok iontů (obr. 3.3 (b)).



Obrázek 3.3: (a) Růst Co vrstvy v závislosti na čase a (b) rychlost naprašování.

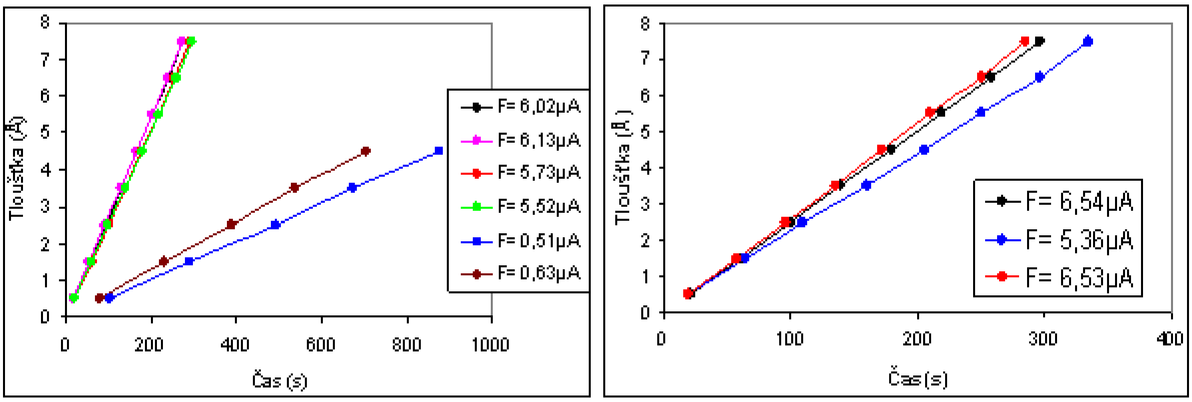
V případě obrázku 3.3 vidíme, že hodnoty leží v přímce, dochází pouze k minimálním odlišnostem. Ovšem pokud se jedná o velmi tenké vrstvy, může i tento rozdíl být nezanedbatelný a proto je nutné provádět kalibraci po každé manipulaci s celami. Také si můžeme všimnout, že proložená přímka neprochází nulou. Jedná se zřejmě o systematickou chybu rezonančního krystalu, která se pohybuje kolem 0,05 nm a je způsobena zaokrouhlováním na displeji měřícího krystalu.

Tlak v aparatuře se v průběhu kalibrace pohyboval kolem 8×10^{-8} Pa.

3.2.2. Kalibrace efúzní cely se železem

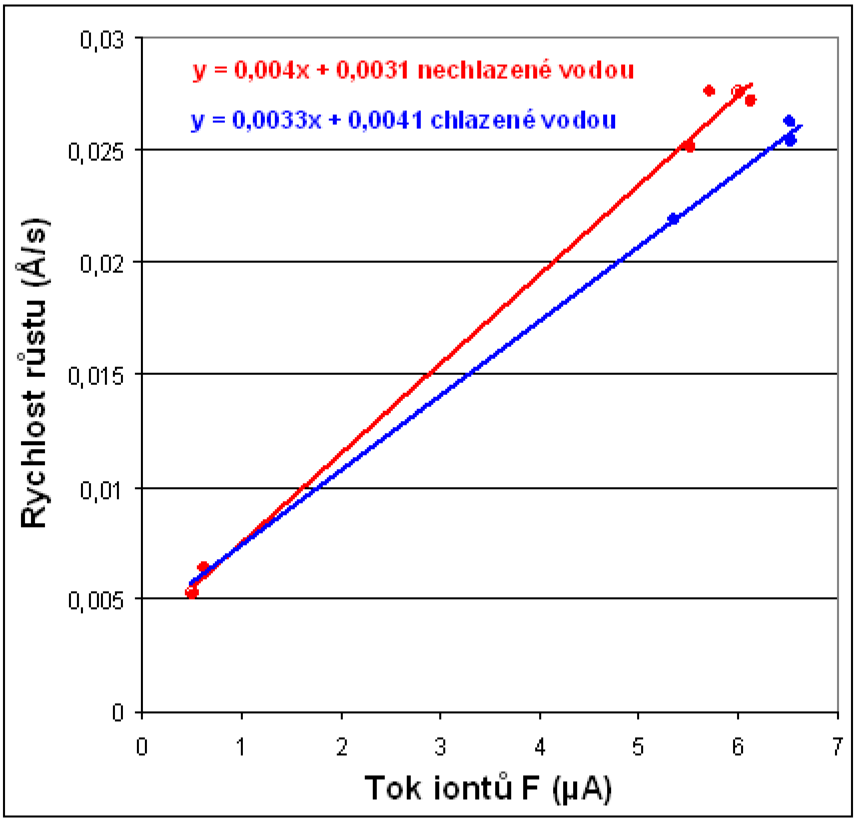
Dále jsme provedli kalibraci efúzní cely pro železo a to stejným způsobem jako pro kobalt s použitím rezonančního krystalu. Závislost rychlosti růstu deponované vrstvy jsme měřili tentokráte pro více toků iontů a to proto, že jsme chtěli ještě zjistit, jak hodně se nám změní průběh depozice, když jedna z požadovaných podmínek nebude splněna. V tomto případě jsme zvolili podmínku nechlazení krystalu během depozice. Opět jsme proložili získané body přímkou s rovnicí $y = Ax + B$ (obr. 3.4) a získané hodnoty jsme vynesli do grafu (obr. 3.5), kde jsme je porovnali. Vidíme, že rovnice lineárních závislostí získaných proložením těmito body se mírně liší, avšak při tvorbě velmi tenkých vrstev je i tento rozdíl nezanedbatelný.

Na obrázku 3.4 (a) pozorujeme, že tloušťka je měřena pouze pro toky iontů pohybující se buďto kolem hodnot do 0,7 μA, nebo 3 μA a výše. V oblasti mezi těmito hodnotami je tok iontů v průběhu napařování značně nestabilní (docházelo k jeho velkým výkyvům). Z tohoto důvodu jsme byli nuceni pro každý časový úsek napařování (po 1s) zaznamenat jeho hodnotu, z čehož jsme pomocí následující rovnice vycházející z předešlého grafu stanovili co nejpřesněji výslednou tloušťku nadeponované vrstvy (pro každou hodnotu zaznamenanou po 1



(a) (b)

Obrázek 3.4: Rychlost růstu vrstvy pomocí rezonančního krystalu pro (a) nechlazený krystal, (b) chlazený krystal.



Obrázek 3.5: Srovnání rychlosti naprašování pro chlazený a nechlazený krystal.

s jsme vypočetli tloušťku vrstvy nadeponovanou za tuto dobu a následně provedli jejich numerickou integraci).

$$d(A) = \left[0,33 \times 10^{-2}\,(A/s) \cdot F\,(\mu A) + 0,46 \times 10^{-2}\,(A)\right] \cdot t\,(s) \tag{3.1}$$

Získali jsme výslednou rovnici pro výpočet tloušťky vrstvy d nadeponovanou za čas t, z které jsme dále vycházeli při dalších výpočtech. Tlak v aparatuře se pohyboval kolem 1,9×10^{-7} Pa.

3.3. Růst kobaltových vrstev na SiO_2 substrátu

3.3.1. Vzorek a jeho příprava

V průběhu všech experimentů byl používán jako substrát monokrystal křemíku s povrchem rovnoběžným s rovinou (111). Vzorky byly získány nařezáním tzv. waferů, které jsou běžně používány v polovodičovém průmyslu a byly dodány firmou Siltronix (dopován fosforem, vodivost 0,03 Ω·cm). Vzorek se již dále nemusel nijak upravovat, poněvadž byla požadována tenká vrstva přírodního SiO_2, která vzniká sama od sebe reakcí čistého křemíku s atmosférou. Pouze došlo k následnému vyžíhání nejlépe přes noc a to na teplotě 550 °C. Tím se odstranily nečistoty (hlavně uhlovodíky) a zůstala tenká vrstva SiO_2 na Si substrátu.

3.3.2. Analýza vzorků

Informace o daných vzorcích nám poskytly metody XPS, AFM a SEM.

Metoda XPS byla hlavně používána k získání chemického složení prvků na povrchu. Také byla potřebná k zjištění, zdali je na povrchu vzorku požadovaný oxid, stejně tak i k získání informací o morfologii nadeponované vrstvy, neboli metodou XPS jsme byli schopni rozpoznat, zdali je na povrchu souvislá vrstva, nebo ostrůvky. Před použitím bylo potřeba nastavit nejvhodnější polohu pro měření vůči rentgenovému zdroji a analyzátoru. Pro všechny případy měření byla použita Mg katoda a úhel analyzátoru vůči vzorku 50° (pro některé případy i 70°). Tlak v komoře se pohyboval kolem 7×10^{-7} Pa.

V případě metody AFM byl hlavní důraz kladen na topografii povrchu. Protože byla pomocí metody FIB (Focussed Ion Beam) již předpřipravena mřížka na povrchu vzorku pro naše další využití, bylo nutné tuto vyrobenou strukturu prvně najít a proměřit ještě před depozicí a následně po depozici získat ucelený přehled o morfologii této vyrobené vrstvy. Pomocí metody AFM jsme schopni dále získané výsledky proměřit a tak z nich získat řadu dalších informací (tloušťka vrstvy, rozložení atomů, jejich tvar. . .).

Metoda SEM nám hlavně sloužila k ucelenému pohledu na vzorek a k porovnání s výsledky získanými z AFM.

3.3.3. Příprava a depozice

Jak bylo již výše zmíněno, vzorek byl (po prvotním přeměření předpřipravené mřížky pomocí metody FIB na přístroji AFM) bez přípravy vložen do vakuové aparatury, kde došlo pouze k jeho vyžíhání. Poté byla provedena depozice. Hodnoty pro depozici byly zvoleny s odkazem na již zjištěné výsledky, které popisují vliv několika parametrů na růst tenké vrstvy [11]. A to pokrytí kobaltem, typ substrátu a teplota při depozici. Při pokrytí, ať už na čištěném nebo leptaném křemíku, roste vždy vrstva souvislá, zatímco na oxidu křemíku se vždy tvoří ostrůvky. Stejně tak i teplota depozice značně ovlivní vrstvu. Jak bylo ve zmíněné literatuře zjištěno, nejvhodnější teplota pro tvorbu ostrůvků se pohybuje v rozmezí 400 – 450 °C, při vyšší teplotě kobalt na povrchu neulpívá.

Proto jsme zvolili v našem případě jako základní substrát křemík s oxidovou vrstvou a ne substrát čištěný. V návaznosti na tento předešlý výzkum jsme používali pro depozici kobaltu hodnotu toku iontů 30 nA a konstantní napětí kolem 850 V. Za těchto podmínek jsme vytvořili 1 nm přibližně za 22 minut. Posledním ovlivněným parametrem byla teplota depozice, pro náš případ v rozmezí 400 – 450 °C.

3.3.4. Využití metody FIB pro přípravu mřížek

Vzorky SiO_2/Si s mřížkou vytvořené metodou FIB byly vytvořeny ve firmě Tescan s.r.o. na přístroji jménem Lyra. Lyra je plně integrovaný systém obsahující optiku elektronového a iontového svazku. Toto uspořádání obohacuje zobrazovací možnosti rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) schopností lokálně modifikovat povrch vzorku pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB). Volitelný modul pro vstřikování plynů (GIS) navíc umožňuje zrychlené či selektivní leptání, případně lokální depozici jiného materiálu.
Vlastnosti specifické pro FIB v tomto zařízení:

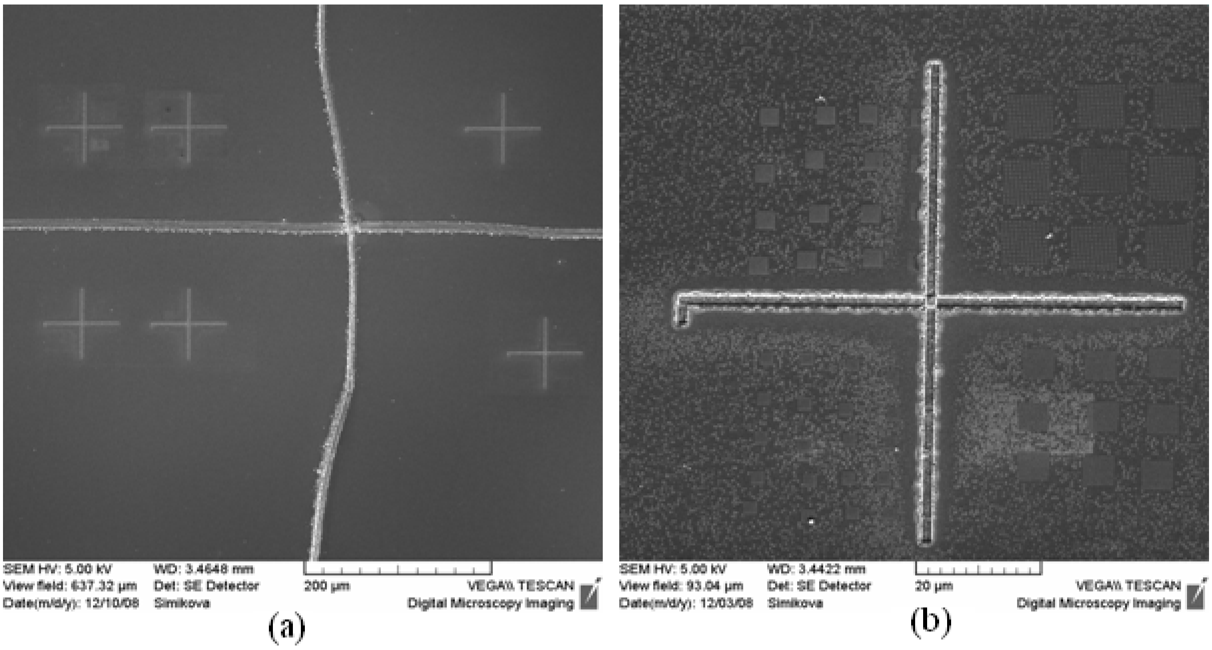
- diferenciálně čerpaný, iontově optický tubus, se dvěma iontovými pumpami pro ultra-nízký rozptyl iontů,
- motorizovaný výměník clon s vysokou reproducibilitou,
- simultánní SEM snímání obrazu při leptání FIB nebo depozici,
- ovládání FIBu je plně integrované v ovládacím softwaru SEM,
- programový modul pro tvorbu základních tvarů s programovatelnými parametry.

U přístroje Lyra je používán iontový zdroj Ga LMIS (Liquid Metal Ion Source) s rozlišením menším než 5 nm při urychlovacím napětí 30 kV. Hodnota proudu svazku se pohybuje v rozmezí 1 pA do 20 nA při pracovním tlaku iontového děla menšího než 5×10^{-6} Pa [25].

V našem případě byly mřížky vyrobeny na vzorku křemíku s vrstvou oxidu. Byl použit svazek Ga iontů o urychlovacím napětí 30 keV, který způsoboval na povrchu vzorku poruchová místa, která byla poté využita jako nukleační centra. Tato poruchová místa byla ve tvaru kroužků se dvěma hodnotama průměrů: 20 a 40 nm a různou vzdáleností mezi sebou (a = 40, 60, 100, 150, 200, 400, 800 a 1200 nm). Pro zajímavost byly vytvořeny ještě další motivy a to ve tvaru čar (širokých 40 a 60 nm), kruhů (o průměru 60 nm) nebo podobných tvarů (čtverce, obdelníky, čárky) s efektivní hloubkou 0,2 až 2 nm. Efektivní hloubka je určována z rychlosti odprašování materiálu (v našem případě křemíku) v místě odprašování iontovým svazkem. Dalším důležitým parametrem je tzv. hustota iontů ve svazku, které dopadnou za určitý čas na plochu vzorku. Podle toho je určena efektivní hloubka. Tato data jsou nastavitelná v softwaru, který je součástí FIB.

Pro případ hlavních kroužků, které měly hloubku 2 nm, byl použit svazek s hustotou 70 iontů/nm^2. Linie měly hloubku 0,5 nm (18 iontů/nm^2) a 1 nm (35 iontů/nm^2) a kruhy 2 nm (7 iontů/nm^2).

Každý vzorek byl pro snadnější orientaci na něm rozdělen pomocí hlavního kříže na čtyři části, které dále obsahovaly po jednom nebo dvou vedlejších křížů (obr. 3.6 (a)). Každý kvadrant u těchto vedlejších křížů již obsahoval vytvořenou mřížku (obr. 3.6 (b)). Oba tyto obrázky jsou získány pomocí techniky SEM.



Obrázek 3.6: Rozvržení hlavního kříže (a) a mřížky FIBu ve vedlejším kříži (b).

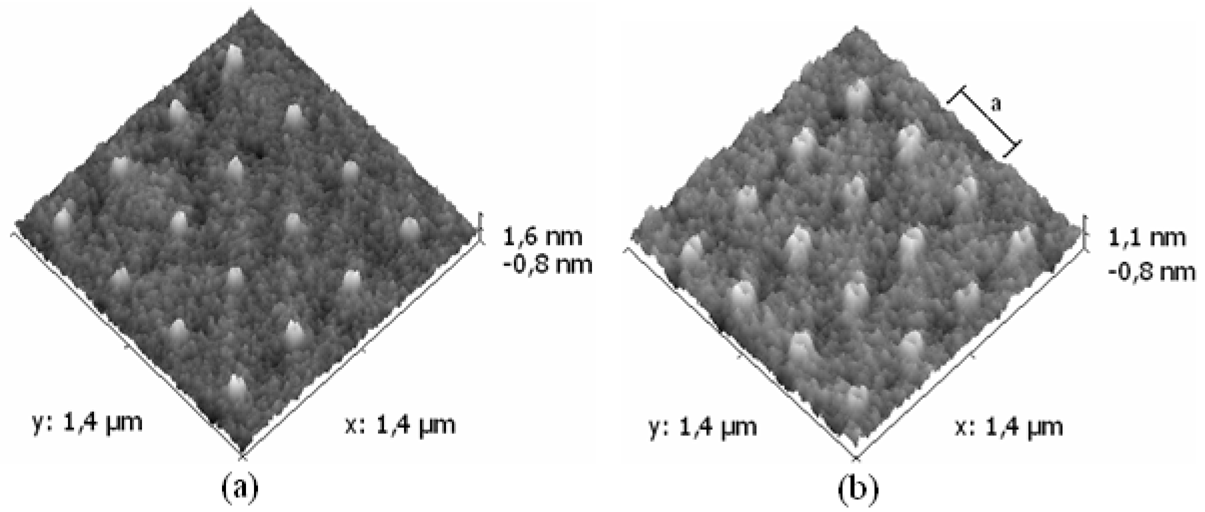
Každý vzorek se strukturou FIB, na který se deponovalo, byl v prvním případě proměřen ještě před vložením do vakuové aparatury metodou AFM. Pomocí této metody jsme zjistili, že na vzorku nejsou prohlubně, ale výstupky, které dosahovaly výšky až 1 nm. To lze vysvětlit pomocí několika způsobů:

- jak bylo zmíněno již dříve, dochází k vyrážení atomů křemíku z jejich krystalických poloh ionty gallia, čímž se oblast stává amorfní (amorfní křemík má větší objem než krystalický),
- dále po kontaktu svazku se vzorkem dochází k implantaci jeho iontů do vzorku, čímž také částečně roste objem oblasti, ačkoliv dochází k odprašování kyslíku a křemíku,
- při vyrážení atomů křemíku z jejich pozic dochází k jejich promíchání s vrstvou SiO_2, čím se můžou dostat na povrch, kde dojde k jejich oxidaci, vzrůstu objemu a tak i zaplnění kráteru,
- popřípadě dochází k opětovné redepozici již odprášených částic na vzorek,
- v posledním případě může docházet k implantaci náboje na defekty, což může mít vliv na měření AFM. Hrot se nabíjí, čímž k celkové síle působící na hrot přispívá síla elektrostatická, která nám poté zobrazí výstupky, aniž by na vzorku nějaké byly.

Ovšem v případě vzorků pouze se strukturou FIB nebyla provedena žádná měření pomocí SEM, protože paprsek rastrující po povrchu tento povrch znehodnocuje a nebyla by poté možnost již dalšího použití.

3.3.5. Vliv žíhání na strukturu mřížky FIBu

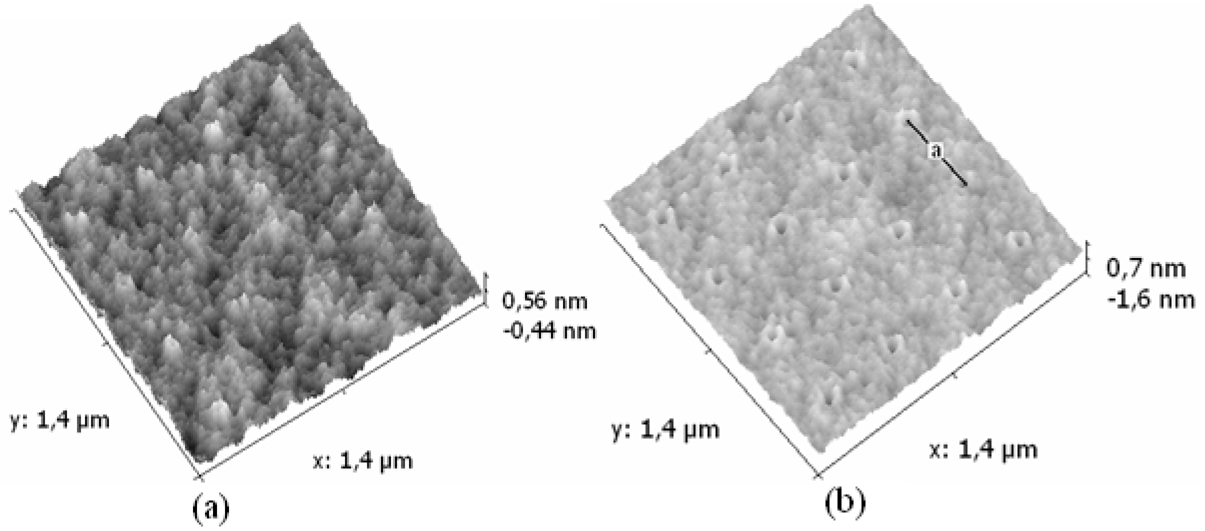
V našem případě byl pozorován další vliv na výslednou strukturu (body) podle toho, jakého průměru měly být. Ačkoliv hloubka byla pro oba průměry stejná - 2 nm (70 iontů/nm^2), vzniklé krátery byly mírně odlišné. Pro průměr 20 nm vznikl na povrchu výstupek vysoký kolem 1 nm s mírným propadem (obr. 3.7 (a)), pro druhý průměr, 40 nm, vznikl vulkán sice nižší, kolem 0,6 nm, ale s větší hloubkou (obr. 3.7 (b)). Odlišná hloubka může být způsobena vlivem velikosti



Obrázek 3.7: AFM 3D znázornění struktur vytvořených FIBem pro vzdálenost mezi výstupky a = 400 nm a průměr (a) 20 nm a (b) 40nm.

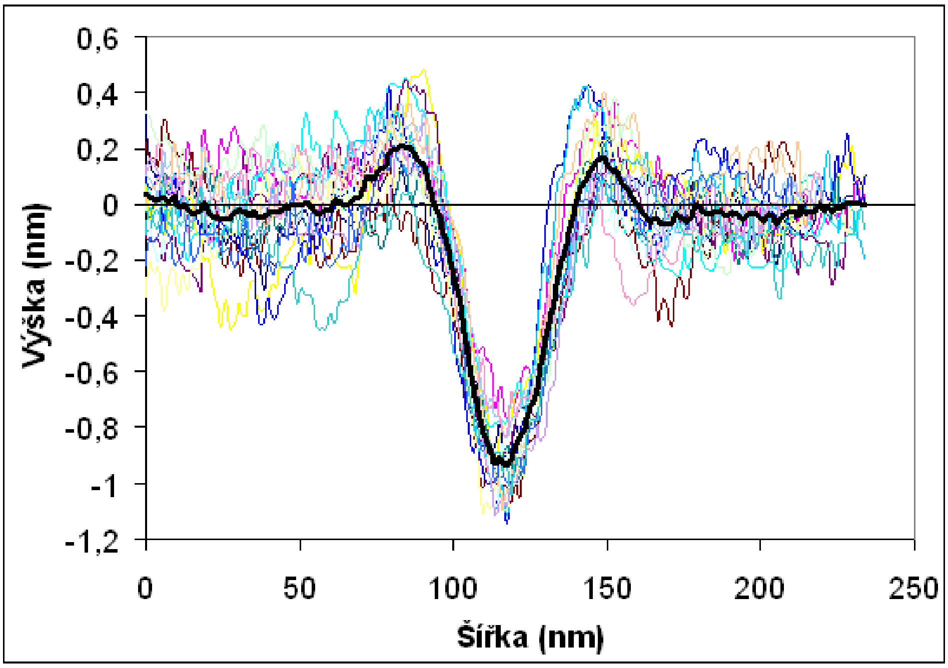
hrotu, která je 10 nm. Ten tedy není podstatně menší než průměr díry (20 nm) a proto je její profil zobrazen mělčí než ve skutečnosti je.

Dále byl vzorek s touto strukturou vyžíhán přes noc (15 – 18 h) na teplotě 550 °C a opětovně proměřen pomocí AFM metody (obr. 3.8 (a) a (b)).



Obrázek 3.8: Ukázka AFM 3D struktury po vyžíhání na 550 °C pro vzdálenost a = 400 nm a průměr (a) 20 nm a (b) 40 nm.

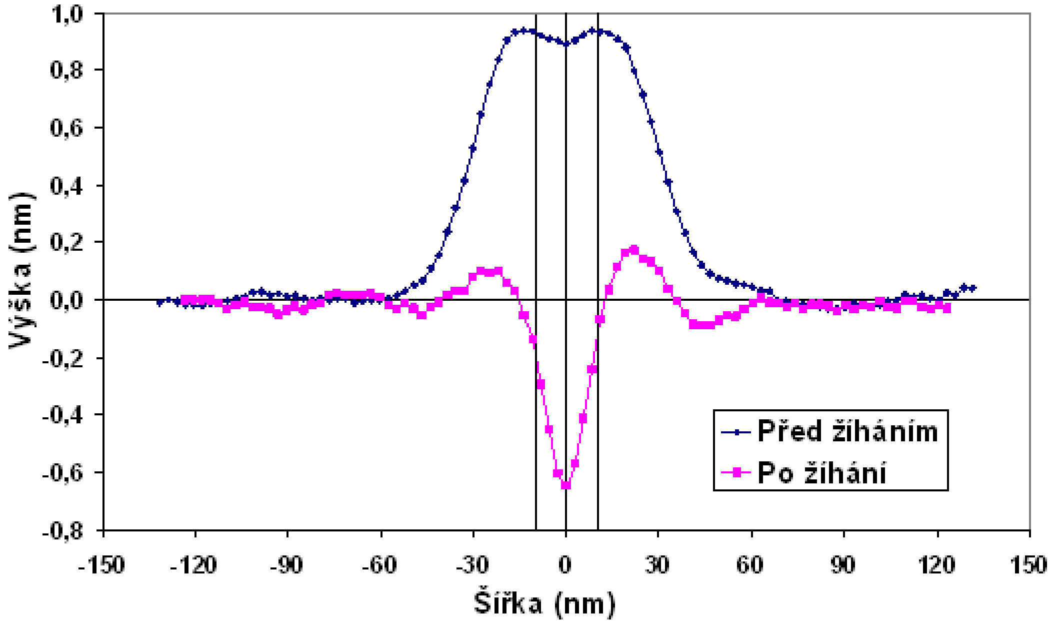
Následně byla vzniklá struktura porovnána se strukturou bez žíhání pro průměr 20 nm (viz obr. 3.10) a 40 nm (viz obr. 3.11). Na obrázku 3.9 jsou pro příklad znázorněny křivky, které byly získány analýzou naměřeného povrchu a poté zprůměrovány. Můžeme vidět, že toto průměrování téměř odstraňuje vliv nerovností substrátu.



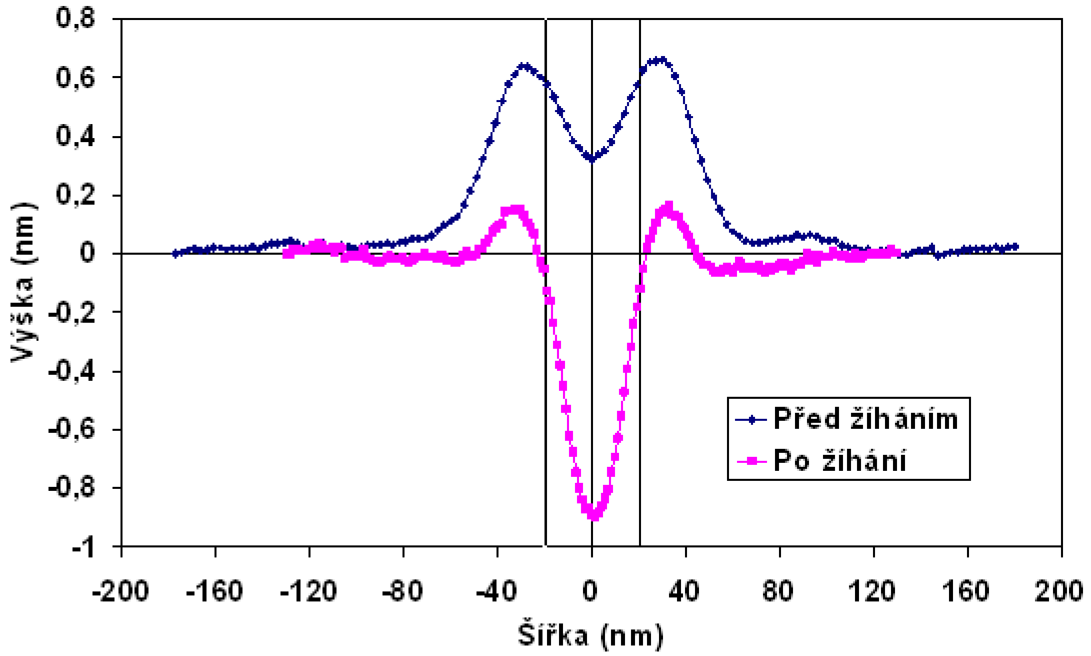
Obrázek 3.9: Křivky získané z povrchu vzorku po žíhání pro průměr bodu 40 nm.

Na obrázcích 3.10 a 3.11 můžeme pozorovat, jak ovlivní žíhání na teplotě 550 °C strukturu vyrobenou metodou FIB. Pozorujeme, že výstupky vzniklé působením galliových iontů téměř vymizely a došlo k značnému prohloubení kráterů v obou případech. To si můžeme vysvětlit několika způsoby:

- žíhání při této teplotě způsobuje, že se částečně amorfní křemík přeuspořádává zpět do krystalických poloh (rekrystalizace)
- dochází k dekompozici (rozkladu) SiO_2 a vypařuje se SiO
- odstranění implantovaných nečistot z povrchu.

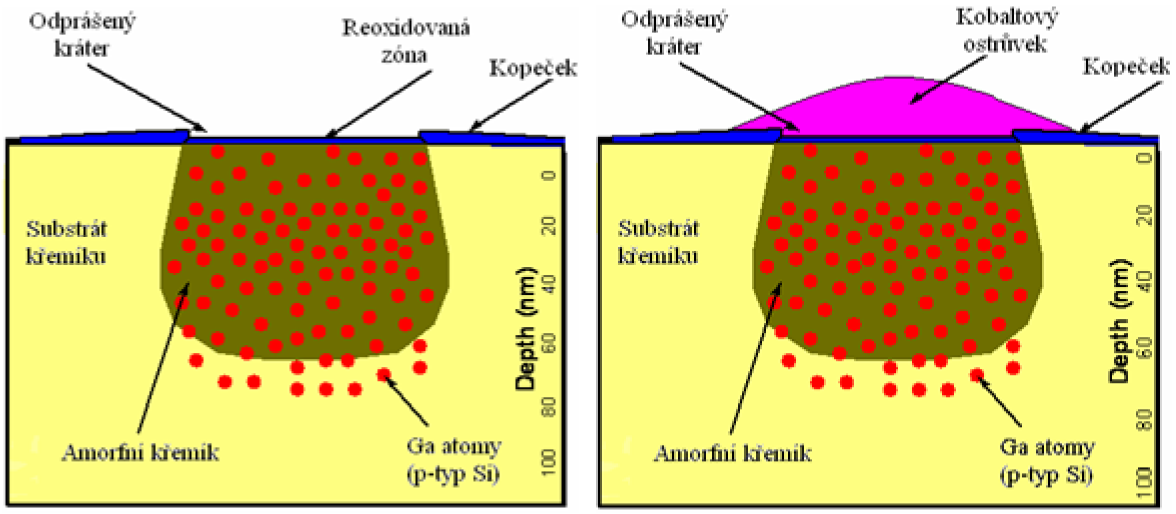


Obrázek 3.10: Získané hodnoty z AFM a jejich porovnání pro průměr bodu 20 nm.



Obrázek 3.11: Získané hodnoty z AFM a jejich porovnání pro průměr bodu 40 nm.

Po tomto vyžíhání každého vzorku došlo k následné depozici kobaltu. Jak bylo výše zmíněno, poruchová místa vytvořena metodou FIB byla dále používána jako záchytná a následně nukleační centra pro deponovaný kobalt (viz obr. 3.12).



Obrázek 3.12: Ukázka principu zachycení a růstu kobaltu na místech upravených FIBem. Upraveno z [27].

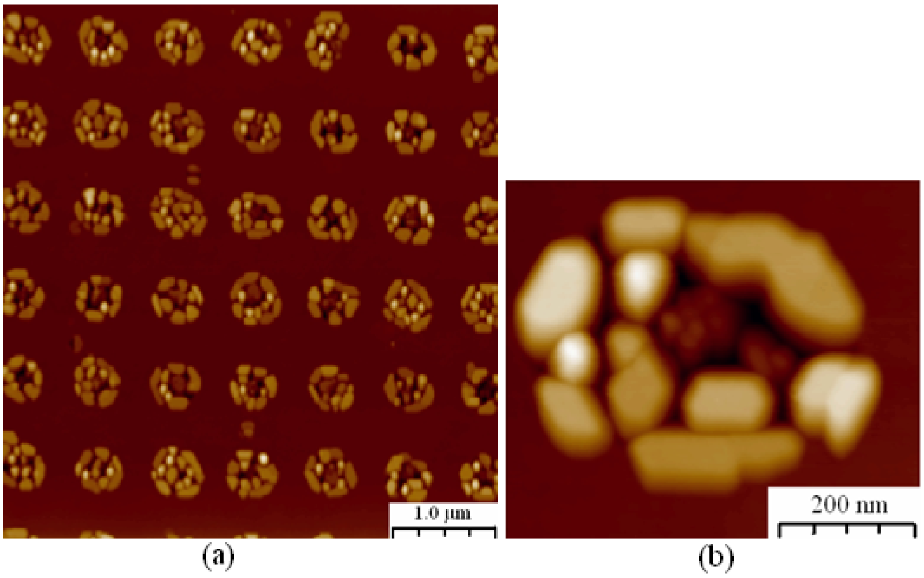
3.3.6. Vliv depozičních podmínek na růst Co na mřížkách FIB

Pro depozici kobaltu na mřížku byla použita efúzní cela popsána v kapitole 3.2.1. Depozice byla prováděna za zvýšené teploty, která byla měřena pyrometrem. Pro nastavení depoziční cely bylo zvoleno konstantní napětí o hodnotě 850 V a tok iontů 30 nA.

Na úvod této části kapitoly je potřeba zmínit, že touto prací navazuji již na předchozí výzkum, proto ho krátce popíšu.

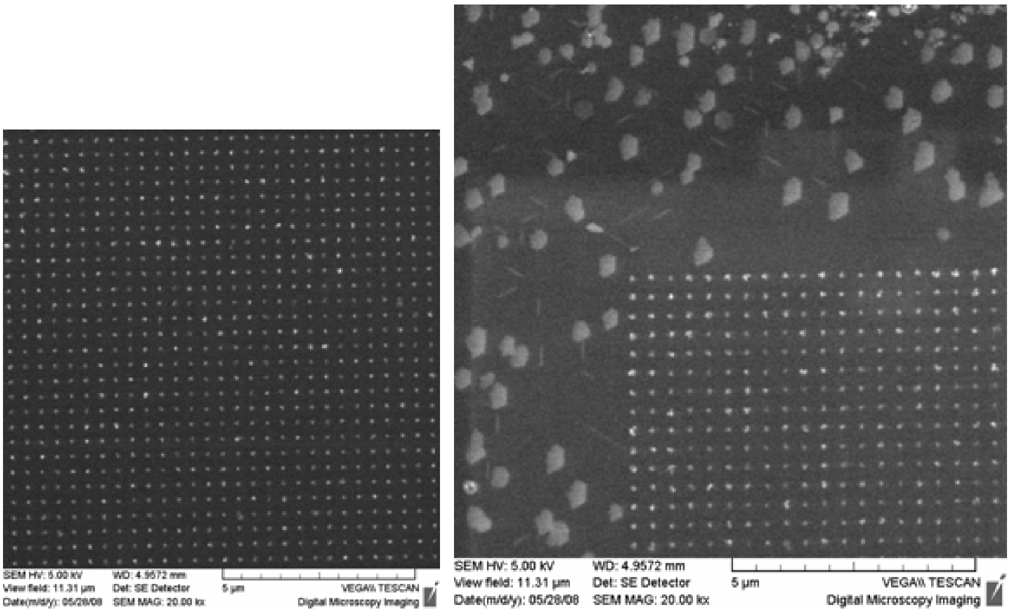
V prvním případě z diplomové práce K. Koňákové [11] vyplynulo zjištění, že kobalt ulpívá a dále roste na vybraných poruchových místech vytvořených metodou FIB a elektronovou litografií

(EBL – Electron Beam Lithography). Dále byl, po vyžíhání vzorku, na něj nanesen kobalt (1, 2 a 3 nm) za depoziční teploty 400 °C a sledován průběh pokrytí poruchových míst. Pro depozici 1 nm byla obsazena jen některá místa mřížky, pro depozici 2 nm byla obsazena již téměř všechna poruchová místa a po depozici 3 nm kobaltu byla již obsazena všechna místa mřížky a kobalt tvořil široké členité ostrůvky (viz obr. 3.13), které se usazují na okrajích jednotlivých vulkánků.



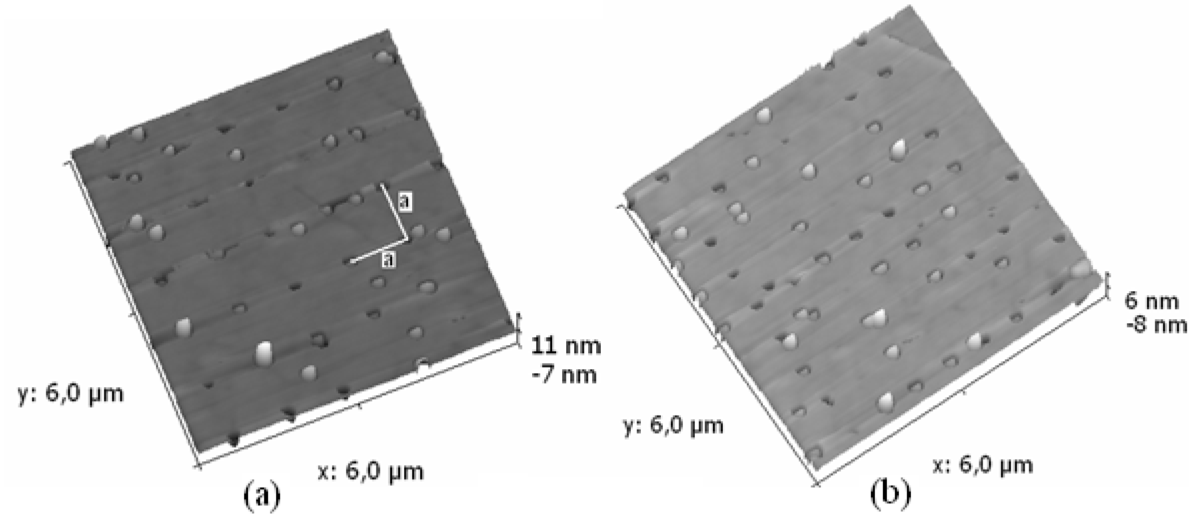
Obrázek 3.13: Znázornění AFM mřížky s nadeponovanýma (a) 3 nm kobaltu a (b) detail ostrůvku.

V druhém případě [27], který navazuje na předchozí, byl přidán mezikrok, což znamenalo, že po žíhání přes noc na teplotě 570 °C a depozici 1 nm kobaltu při 400 °C, byl vzorek vyžíhán po dobu 25 minut na teplotě 550 °C. Poté následovala opětovná depozice 1 nm kobaltu při 400 °C. Z výsledků vyplynulo, že kobaltové ostrůvky jsou již větší a zatímco v prvním případě se pouze zachytávaly na okrajích kráterů, v tomto případě došlo u každého kráteru k jeho celému překrytí jednolitým ostrůvkem (viz obr. 3.14).



Obrázek 3.14: Obrázek ze SEM po depozici kobaltu znázorňující již cele překryta všechna poruchová místa.

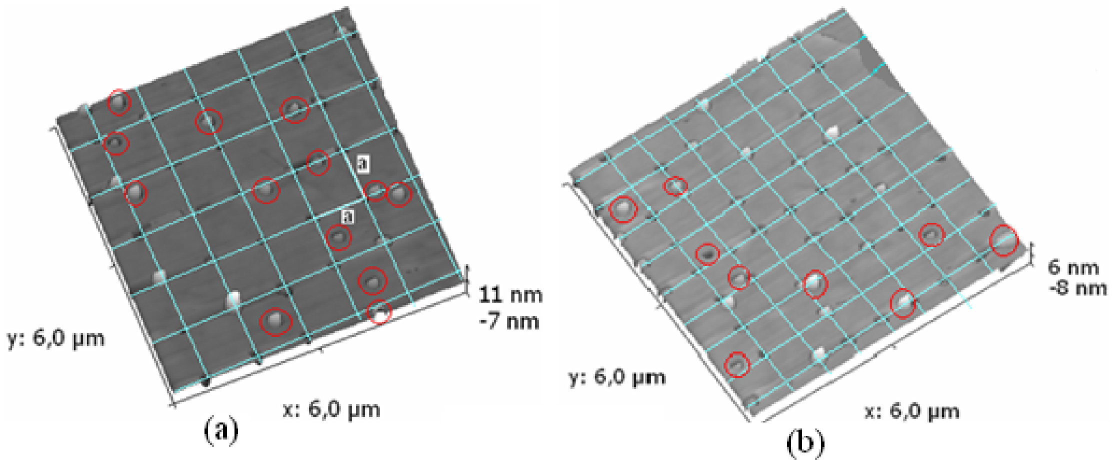
Ve třetím a zatím posledním případě, jsme opět přidali další mezikrok a sledovali vliv na pokrytí mřížky. Opět po vyžíhání na teplotě 550 °C přes noc došlo k depozici 0,5 nm kobaltu ovšem za teploty 550 °C. Poté se nadeponoval zbývající 0,5 nm již při 420 °C, vzorek se po 10 minut žíhal na teplotě 550 °C a opět nadeponovalo tentokráte 4,5 nm kobaltu při 420 °C. Očekávalo se, podle předchozích výzkumů, že poruchová místa budou cele překryta a výsledné ostrůvky budou přibližně stejné výšky. Ovšem po proměření vzorků pomocí metody AFM se nám tato teorie nepotvrdila. Ostrůvky kobaltu se sice nacházely na poruchových místech, ovšem dosahují různých na sobě nezávislých výšek (viz obr. 3.15).



Obrázek 3.15: AFM obrázky, kde vidíme, jak kobaltové ostrůvky rostly nezávisle na sobě na poruchových místech o průměru 40 nm. V případě (a) pro vzdálenost a = 1200 nm, (b) pro vzdálenost a = 800 nm.

Předpokládáme, že je to způsobeno první depozicí za teploty 550 °C. Podle toho, jak bylo zjištěno a popsáno v literatuře [11], dochází u kobaltu po překročení teploty 500 °C k jeho desorpci z povrchu. Ovšem bylo to měřeno pouze v případě hladkého povrchu, tedy bez jeho ovlivnění metodou FIB a dále se deponovalo jen v rozmezí teplot 400 – 450 °C. Tedy vycházíme z toho, že atomy kobaltu po dopadu na substrát difundují po povrchu. V případě nižší teploty by zkondenzovaly a utvořily zárodek. Za vyšší teploty po nějaké době difúze po povrchu z něho desorbují. Ovšem to pro případ neporušeného vzorku. V případě vzorku, na kterém je připravena mřížka FIBem, může dojít k tomu, že atomy difundující po povrchu ještě před vypařením z povrchu narazí na poruchové místo na kterém jsou zachyceny a tím je již snížena pravděpodobnost opětovné desorpce. Při velké rychlosti difúze je ale menší pravděpodobnost tohoto umístění v defektu a navíc také zcela náhodná. Po přerušení depozice tak zůstávají některé krátery neobsazeny, zatímco jiné mají již několikaatomový základ. Poté již je deponováno za teploty 420 °C, při které probíhá přibližně stejnoměrný růst kobaltových ostrůvků. Změna je tedy v tom, že každý z těchto ostrůvků má jiný startovací základ.

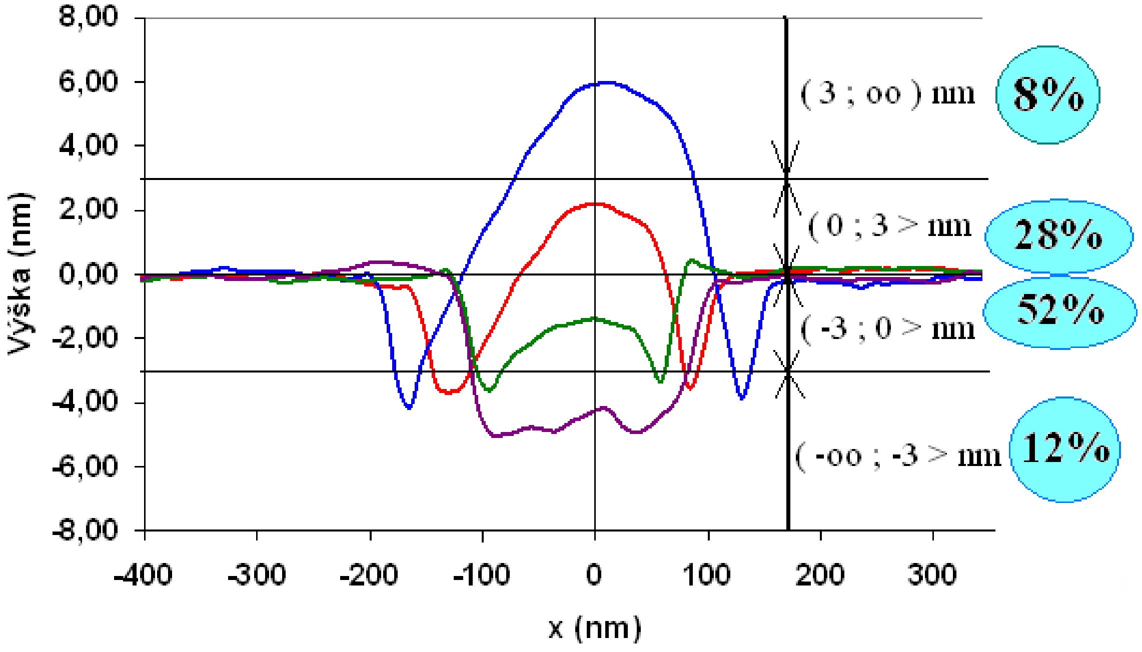
Také jsme si všimli, že kobalt nevyrůstal pouze na vytvořených poruchových místech, které se nacházejí v protnutí sítě (obr. 3.16), ale mimo tato centra (označeno červeným kolečkem). To může být způsobeno již zcela volnou difúzí přes místa modifikovaná iontovým svazkem při první depozici.



Obrázek 3.16: Znázornění pomocné sítě pro vyznačení správných poruchových míst pro průměr 40 nm a vyznačení ostrůvků kobaltu mimo vytvořené defekty pro případ (a) vzdálenosti a = 1200 nm a (b) vzdálenost a = 800 nm.

Proto jsme se rozhodli vyhodnotit, jakých výšek kobaltové ostrůvky dosahují. Vzali jsme nejnižší dosažené a nejvyšší dosažené výšky ostrůvků, čím byly tvořeny hranice maxima a minima pro interval. Dále byl tento interval rozdělen na čtyři části, jak je znázorněno na obrázku 3.17. a dosažená výška kobaltových ostrůvků byla do těchto intervalů procentuálně rozdělena. Je vidět, že nejpravděpodobnější výskyt výšky je v oblasti od −3 nm do 0 nm včetně, kde nula byla položena do úrovně povrchu substrátu. Této výšky dosáhlo přes 50% kobaltových ostrůvků. Druhý nejčastější výskyt, kolem 30%, byl pro oblast od 0 nm do 3 nm a pro oblast vyšší než 3 nm to bylo už jen 8%. Tím je podpořena teorie výše zmíněná, že jistá malá část ostrůvků již měla po depozici při 550 °C určitý základ (kolem 10%).

Z tohoto znázornění je také dále patrné, že s rostoucí výškou kobaltového ostrůvku vzrůstá také průměr vzniklého kráteru. Předpokládáme, že je to způsobeno tím, že kobalt reaguje se substrátem křemíku za vzniku silicidů (např.: Co_2Si, CoSi nebo $CoSi_2$) a jako vedlejší produkt vzniká volný kyslík, který uniká do okolí.



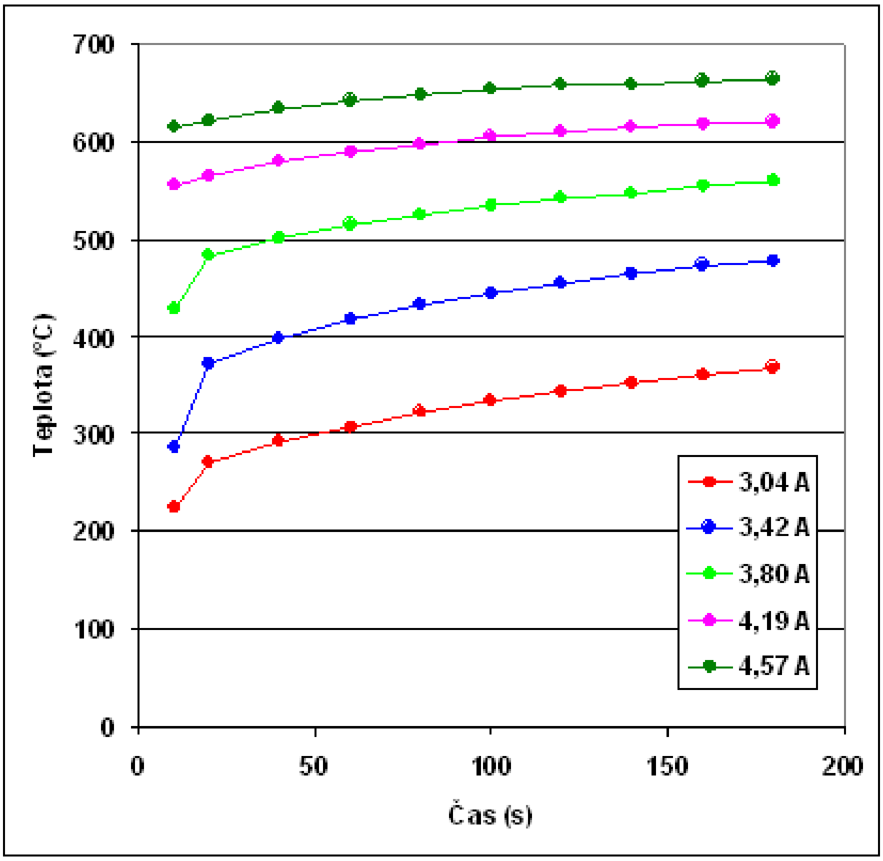
Obrázek 3.17: Znázornění rozdělení dosažené výšky kobaltových ostrůvků do čtyř intervalů.

3.4. Růst vrstev železa na SiO_2 substrátu

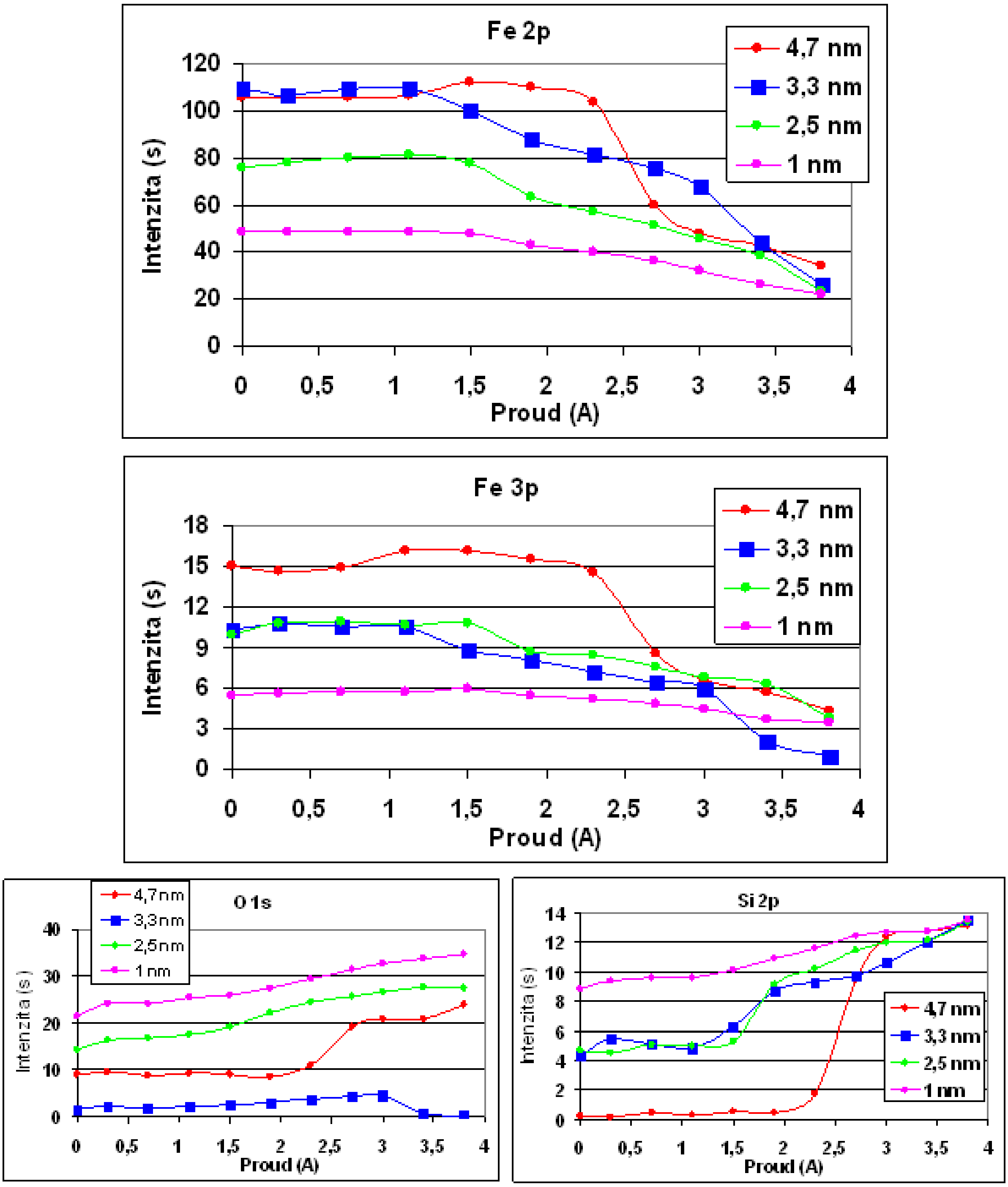
Dalším zkoumaným prvkem bylo železo. Jako substrát byl používán křemík stejně jako v případě kobaltu. Opět bylo železo deponováno na tenkou vrstvu SiO_2, která vznikla přirozenou cestou v atmosféře na vzorku křemíku, který byl pouze před depozicí vyžíhán přes noc při teplotě 550 °C. K analýze vzorků nám posloužily stejné metody jako v případě kobaltu a to AFM, SEM a XPS.

3.4.1. Vliv vzrůstající teploty na morfologii tenké vrstvy železa

Pro tento experiment jsme si připravili čtyři vzorky s různými hodnotami tloušťky tenké vrstvy. Tenká vrstva železa byla nadeponována za pokojové teploty na vyžíhaný vzorek se strukturou SiO_2/Si za konstantního napětí 850 V a značně fluktuujícího toku iontů, který byl zaznamenán. Poté jsme z něho určili co nejpřesnější tloušťku této vrstvy viz kapitola 3.2.2. Následovala analýza metodou XPS, která nám určila první hodnoty intenzity od jednotlivých píků v závislosti na žíhacím proudu (pro tento případ nulový). Po analýze proběhlo žíhání po dobu 3 minut pro první hodnotu proudu a následovala opětovná analýza XPS. Takto jsme opakovali žíhání v intervalu 0,26 A – 4,19 A. Po každém žíhacím procesu následovala analýza XPS. Takto zjištěné hodnoty jsme poté vynesli jako závislost žíhacího proudu na naměřené intenzitě píků pomocí XPS metody (obr. 3.19). Dále jsme si vynesli do grafu průběh teploty měřené pyrometrem během jednoho žíhacího cyklu (3 min.) v závislosti na proudu (obr. 3.18). Je zajímavé, že teplota pro nižší proud má pomalejší nárůst, zatímco pro větší proud se teplotní nárůst zrychluje. Dále vidíme, jak teplota vzorku ze začátku postupně roste, což je způsobeno tím, že ze začátku je teplo odváděno také na držák vzorku, dokud se nedosáhne mezi nima vzájemné tepelné rovnováhy.



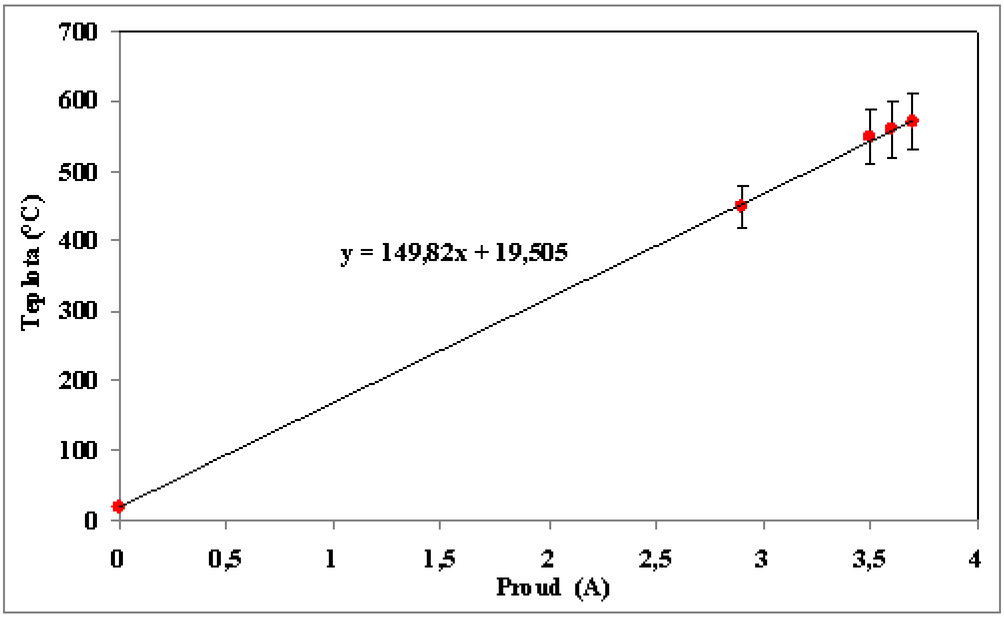
Obrázek 3.18: Průběh teploty během jednoho žíhacího cyklu pro některé hodnoty proudu.



Obrázek 3.19: ntenzita píků v závislosti na žíhacím proudu.

Z výsledků na obrázku 3.19 můžeme sledovat pro první dva grafy vliv zvyšujícího se proudu (který je úměrný teplotě) na čtyři vrstvy různé tloušťky (v případě vrstvy 3,3 nm chybí oxidová vrstva, proto mají v grafu znázorňující intenzitu částečně odlišný průběh). Připomeňme, že depozice proběhla za pokojové teploty. Předpokládáme (z vlastností podobných kobaltu), že se za této teploty netvoří ostrůvky, ale souvislá vrstva. Pozorujeme, že pro překročení určitého žíhacího proudu, v tomto případě přibližně hodnoty 1A, se začíná intenzita od vrstvy železa zmenšovat. Předpokládáme, že je to proto, že po překročení určité teploty je pro atomy železa energicky výhodnější seskupení ve formě mnoha ostrůvků, které dále za vzrůstajícího proudu (teploty) snižují svůj počet, protože větší ostrůvky na úkor menších rostou (atomy difundují po

povrchu). Na potvrzení naší teorie pozorujeme podobné změny i u intenzity kyslíku a hlavně křemíku, kde po překročení zmíněného proudu začíná jeho nárust, který je způsoben zánikem rovnoměrné vrstvy železa a tím jeho odkrytím. Na obrázcích je vynášena závislost proudu na intenzitě, ovšem nás hlavně zajímalo, jaké hodnoty teplot odpovídají jednotlivým proudům. Teplota byla měřena pyrometrem, který začíná spolehlivě měřit až od hodnot kolem 550 °C, do této hodnoty je zobrazena teplota až s chybou 30 °C. Na obrázku 3.20 jsou vyneseny jednotlivé hodnoty teploty pro proud a v případě prvního přiblížení je můžeme proložit pomocí lineární závislosti. Z pokusů o přesnější zachycení teploty nám sice vycházel částečně jiný průběh (ze začátku spíše pomalejší nárůst, křivka měla podobu plytší paraboly, přibližně kolem teploty 400 °C došlo k otočení křivky a rychlému nárůstu teploty a po tomto přetočení již měla křivka tvar spíše logaritmický), ale pro jeho přesné zjištění by bylo potřeba značně přesnějších měřících zařízení.



Obrázek 3.20: Graf přibližného průběhu závislosti teploty na proudu.

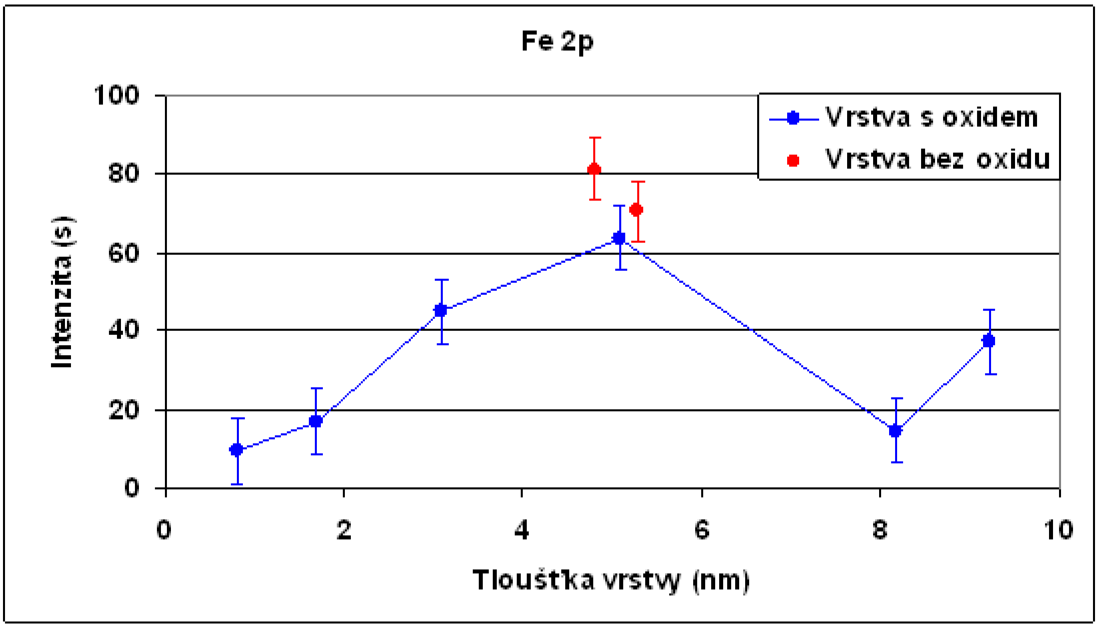
3.4.2. Depozice železa za zvýšených teplot

Dále jsme se zabývali depozicí tenké vrstvy železa za zvýšených teplot. Konkrétně v prvním případě šlo o depozici za stejných podmínek jako předešle, pouze substrát byl zahřán na teplotu 400 °C po celou dobu napařování. Na každý vzorek substrátu SiO_2/Si byla nadeponována vrstva určité tloušťky a poté zkoumána pomocí XPS. Ovšem získané výsledky byly značně náhodné a neodpovídaly předpokládané teorii. Hlavním důvodem, který nám způsoboval tyto zmatené a náhodné výsledky bylo, že depozice probíhaly za horšího tlaku, který se pohyboval kolem hodnoty 9×10^{-7} Pa. Tím docházelo k většímu přístupu nečistot, čímž se nám značně snížila difúze atomů po povrchu a tvořila se částečně souvislá vrstva. Po opravení titanové sublimační vývěvy jsme získali opět vhodný tlak a to 1×10^{-7} Pa. Další překážka, která nastala bylo, že docházelo k odlupování a odpadávání šupinek železa a následnému vyzkratování efúzní cely. Poté musela být depoziční komora otevřena a vyčištěna.

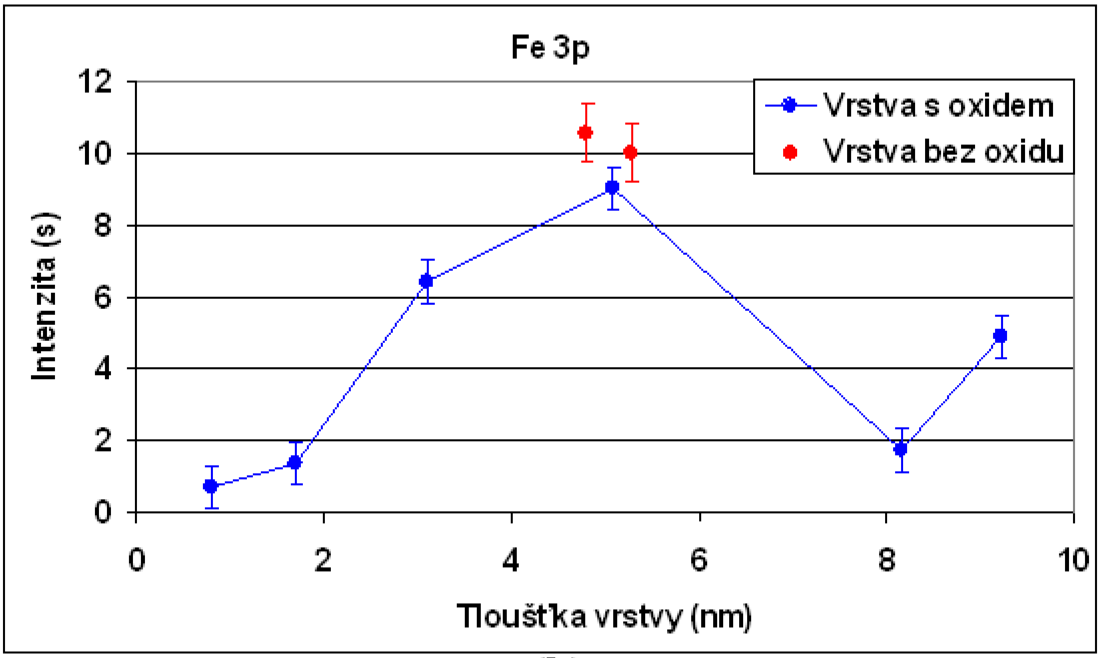
Jako nová teplota pro další depozici byla zvolena hodnota 450 °C substrátu SiO_2/Si opět za stejných podmínek. Došlo pouze ke změně tlaku v depoziční komoře a to na hodnotu pohybující se kolem 1×10^{-7} Pa. Na každý vzorek byla nanesena vrstva určité tloušťky a následně

vyhodnocena. V prvním případě byla analyzována metodou XPS, následně proměřena pomocí AFM a naposledy prozkoumána metodou SEM, která sloužila k ujištění o skutečné struktuře zjištěné na AFM. Výsledky získané XPS metodou jsou znázorněny na obrázku 3.21. Můžeme na nich pozorovat, jak se vyvíjela intenzita jednotlivých pozorovaných prvků (v našem případě píky železa 2p a 3p a píky kyslíku 1s a křemíku 2p) v závislosti na nadeponovaném množství železa na vzorek. Jak se dalo předpokládat, množství železa se bude zvyšovat, jak u píku Fe 2p, tak i Fe 3p. Ovšem všimněme si náhlého snížení intenzity železa, které nastává po překročení hodnoty kolem 5 nm. Po tomto výrazném snížení dochází opět k jeho postupnému nárůstu. K podobnému průběhu, i když inverznímu, dochází i v případě intenzity kyslíku (viz obr. 3.21). Dále byla znázorněna také intenzita od substrátu (křemíku), ovšem jako podíl získaného signálu železa ku signálu od substrátu. I zde můžeme pozorovat postupný růst železa, poté jeho náhlé snížení a zvýšení signálu křemíku a následně opětovný růst (viz obr. 3.22)

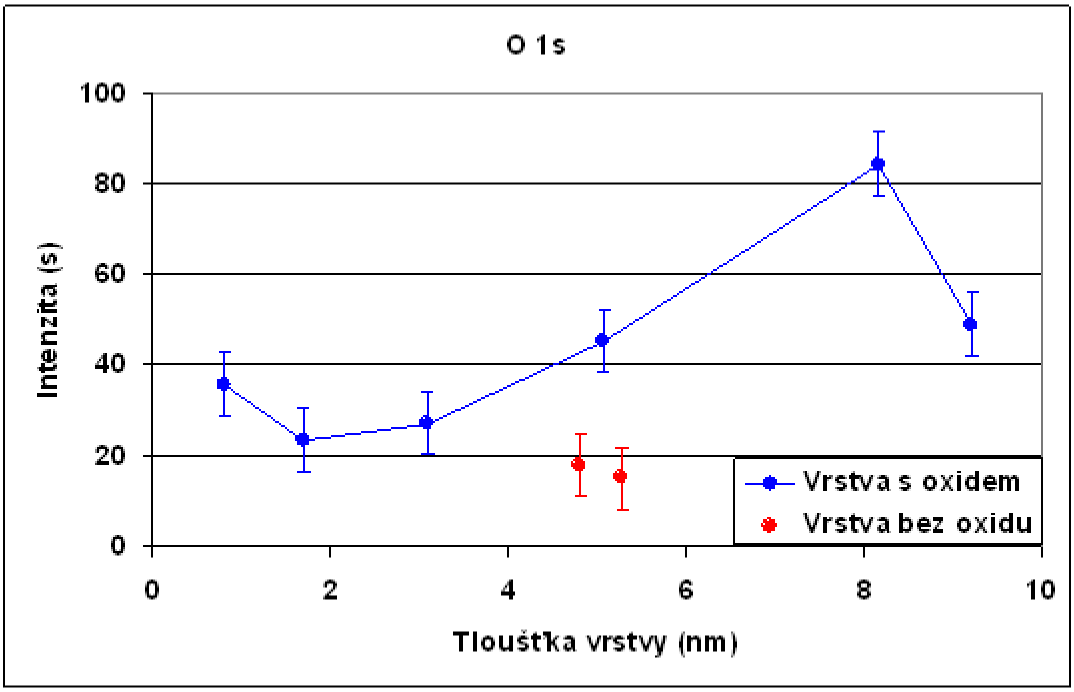
Dále bylo zjištěno (z výsledků znázorněných níže), že nejvhodnější podmínky pro růst ostrůvků železa je nízký obsah uhlíku a velké množství kyslíku odpovídající neporušené vrstvě oxidu křemičitého. Při nízkém obsahu kyslíku naopak dochází spíše k růstu vrstvy a možnému vzniku silicidů (pomocí metody XPS nebyla zaznamenána žádná změna tvaru nebo polohy píku železa $2p_{3/2}$.



(a)

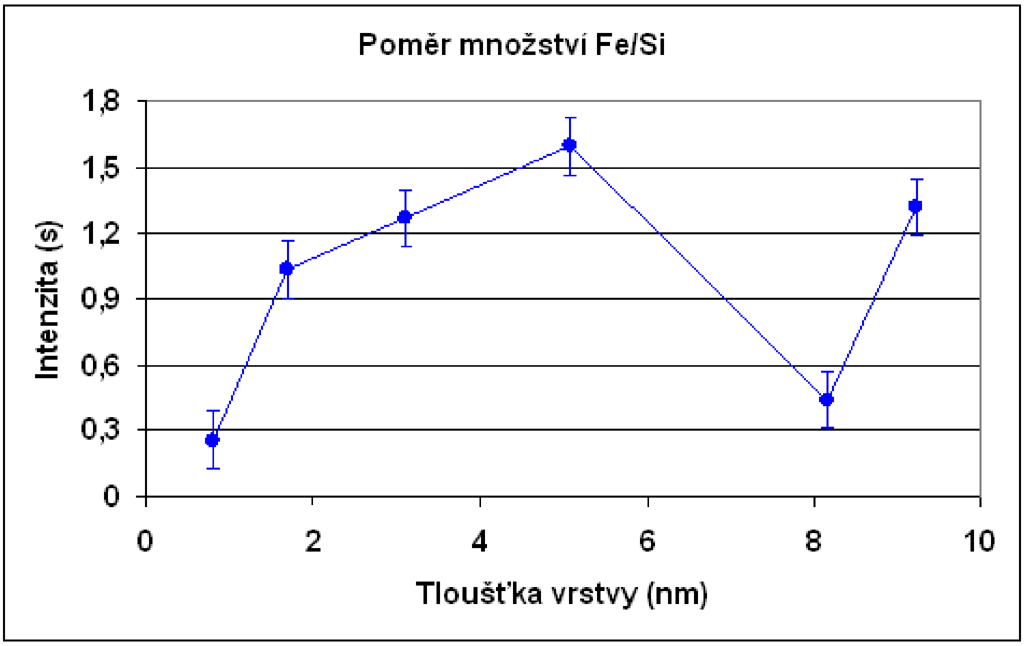


(b)

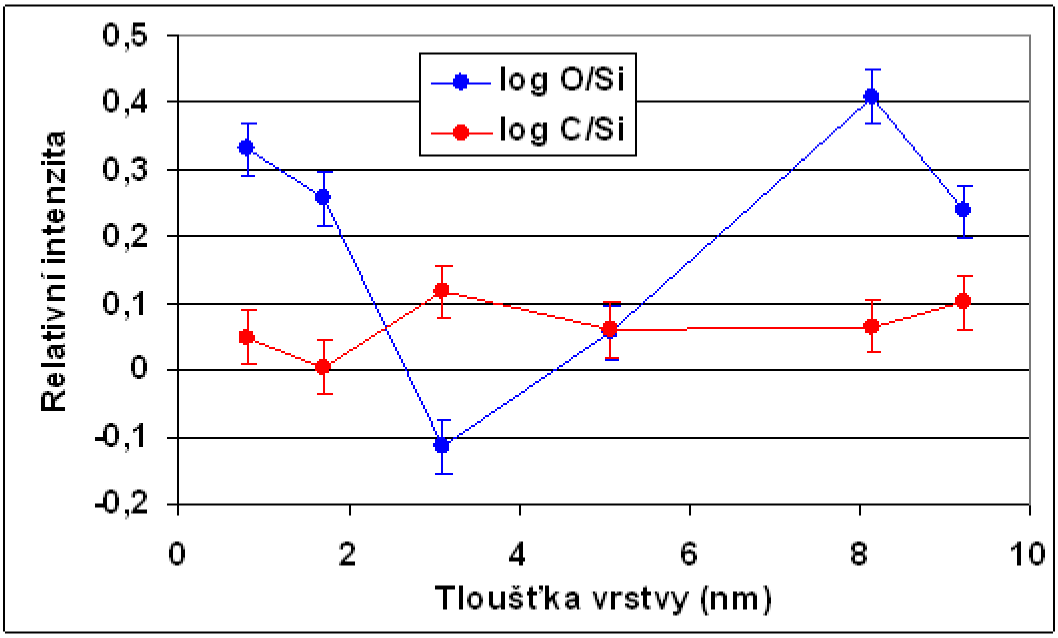


(c)

Obrázek 3.21: Znázornění intenzity zkoumaných prvků (a) Fe $2p_{3/2}$, (b) Fe 3p , (c) O 1s v závislosti na růstu vrstvy železa.



Obrázek 3.22: Závislost poměru intenzity železa ku intenzitě křemíku v závislosti na množství nadeponovaného železa.

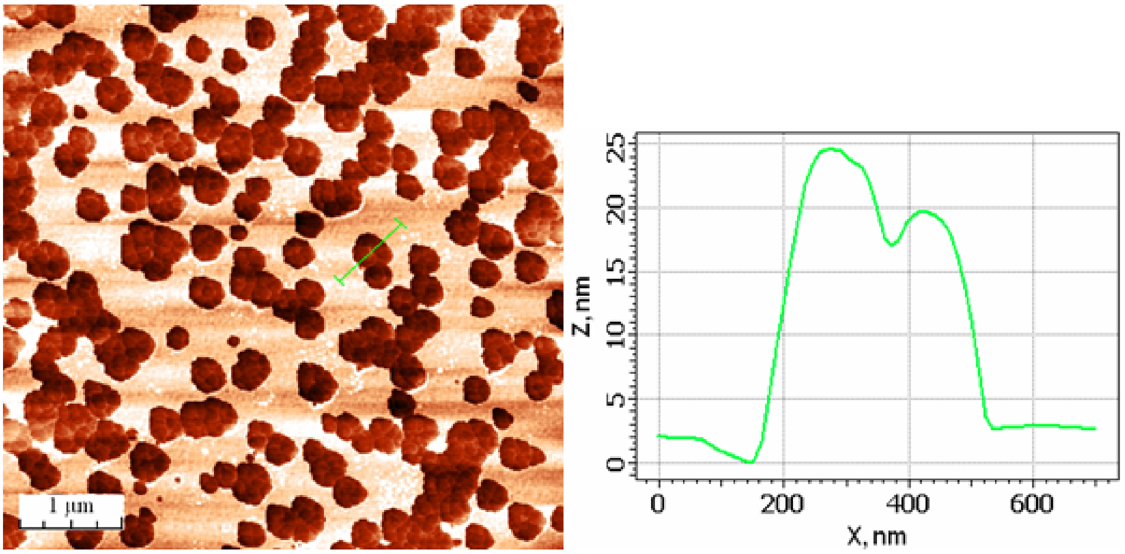


Obrázek 3.23: Srovnání intenzity uhlíku a kyslíku ve vrstvě pro jednotlivé vzorky.

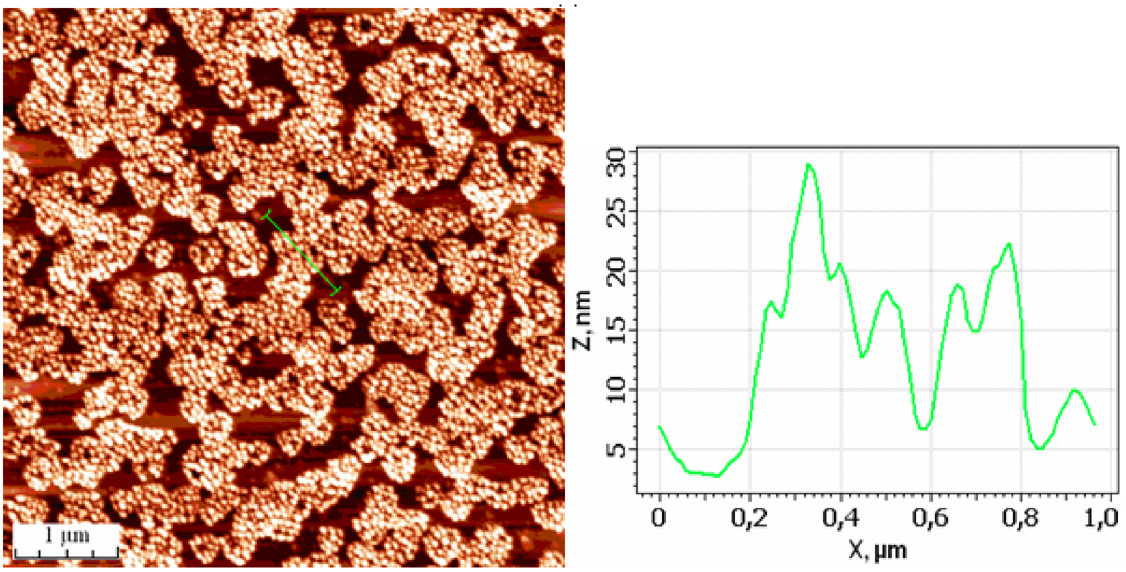
Tloušťka vrstvy Fe [nm]	Tloušťka vrstvy SiO_2 [nm]	Rel. množství kyslíku	Rel. množství uhlíku
0,8	1,246	2,139	0,049
1,7	0,952	1,810	0,005
3,1	0,298	0,767	0,117
5,1	0,393	1,140	0,061
8,3	1,552	2,565	0,064
9,2	0,975	1,729	0,101

Tabulka 3.1: Srovnání pro jednotlivé tloušťky železa.

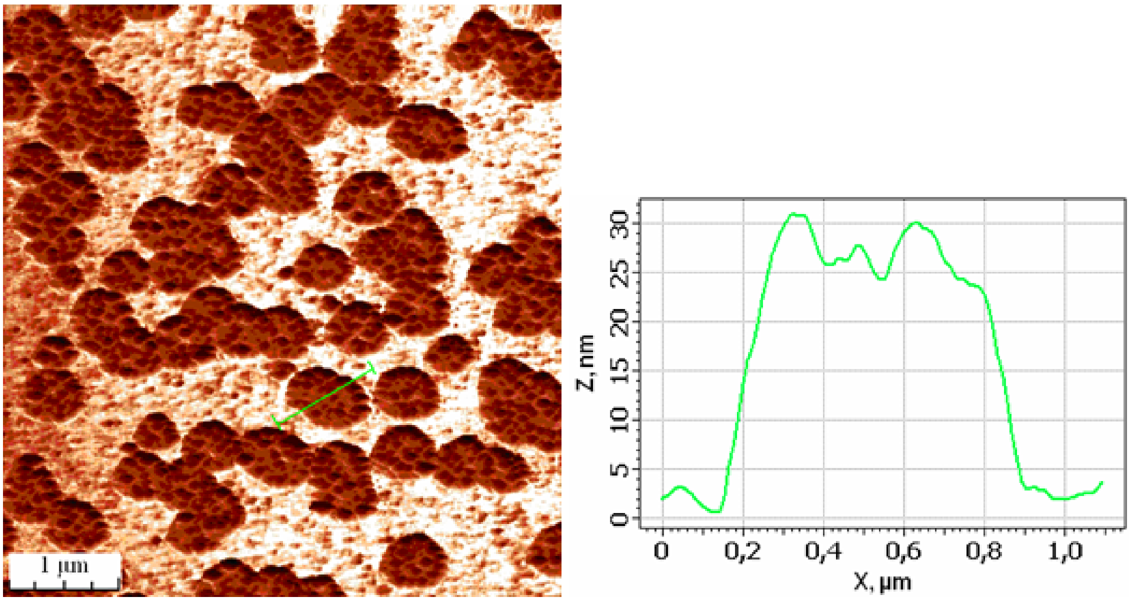
Pro získání dalších názorných výsledků jsme tyto vrstvy následně prozkoumali pomocí metody AFM a SEM. Na obrázcích 3.24 jsou zobrazeny čtyři tloušťky vrstvy železa, pro které jsou vidět shodné výsledky se srovnáním s grafem na obrázku 3.23 (pro lepší názornost bylo provedeno zlogaritmování výsledků). Jak již bylo výše zmíněno, při větším množství kyslíku a nízkém uhlíku vznikají na substrátu ostrůvky. Pro případ tloušťky 8,3 nm železa jsou podmínky pro jejich vznik velmi dobré (vznikají jednotlivé ostrůvky), pro případ 1,7 nm jsou stále dostačující, ačkoliv již dochází k jejich mírnému spojování, zatímco v případě 5,1 nm Fe dochází již k jejich slévání ve velké ostrůvky, které se začínají propojovat. Pro tloušťku 3,1 nm Fe, pro kterou vidíme na obrázku 3.23 velmi nízké množství kyslíku, dochází již k výraznému spojování jednotlivých ostrůvků. Pro porovnání, (viz obr. 3.26), je ukázána vrstva železa bez oxidu, kde dochází k tvorbě vrstvy a nevznikají ostrůvky.



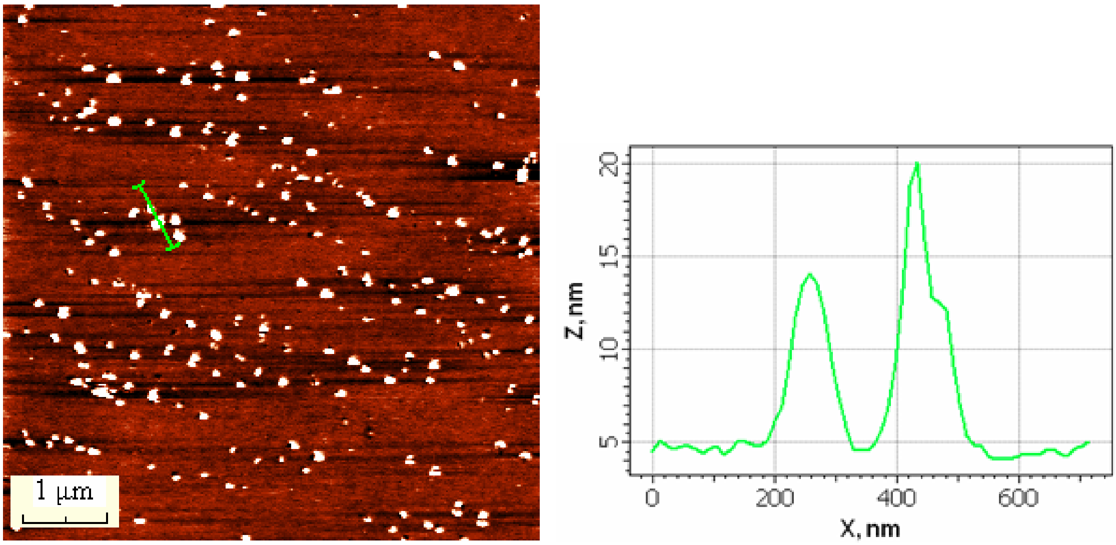
(a)



(b)



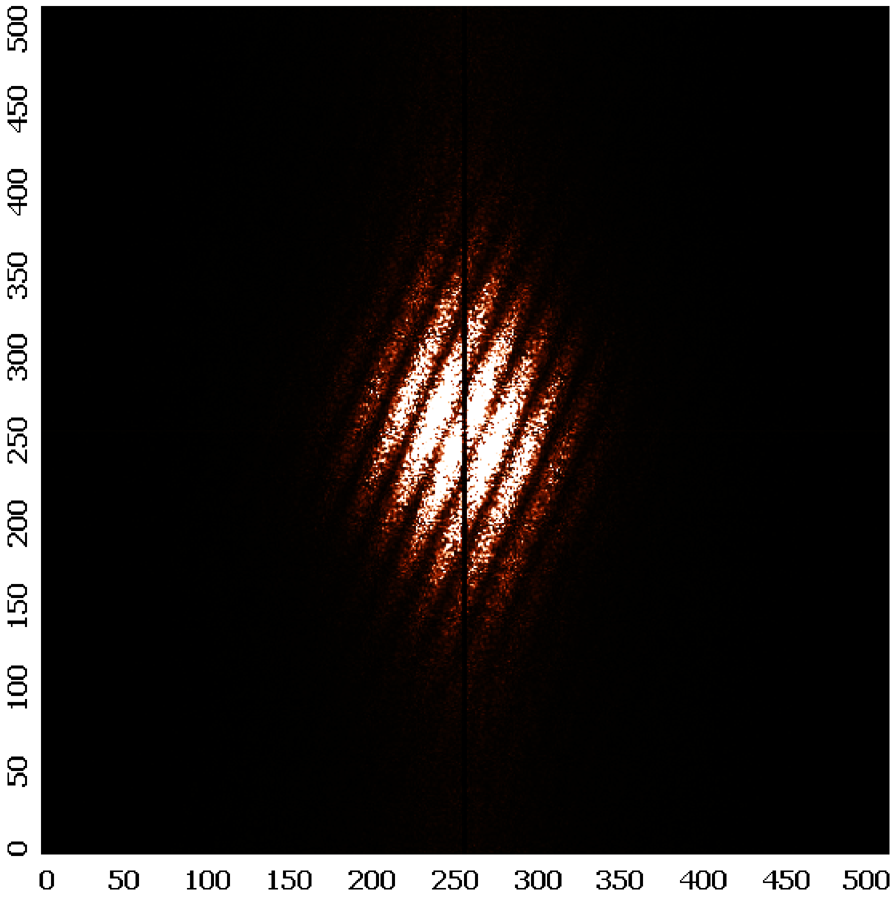
(c)



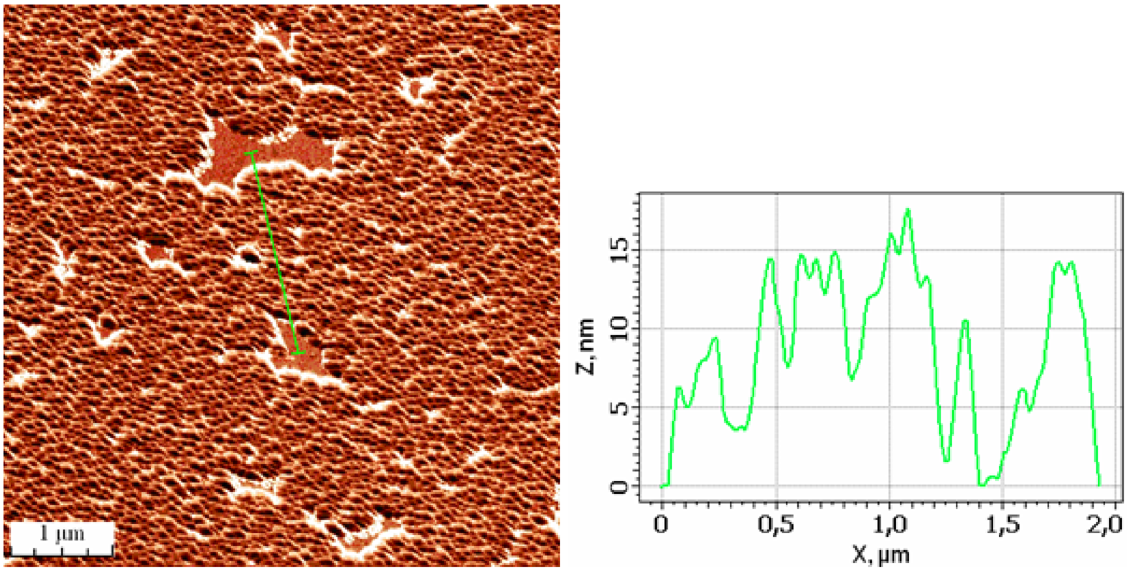
(d)

Obrázek 3.24: AFM obrázky – (a) SiO_2/Si + 1,7 nm Fe, (b) SiO_2/Si + 3,1 nm Fe, (c) SiO_2/Si + 5,1 nm Fe, (d) SiO_2/Si + 8,3 nm Fe.

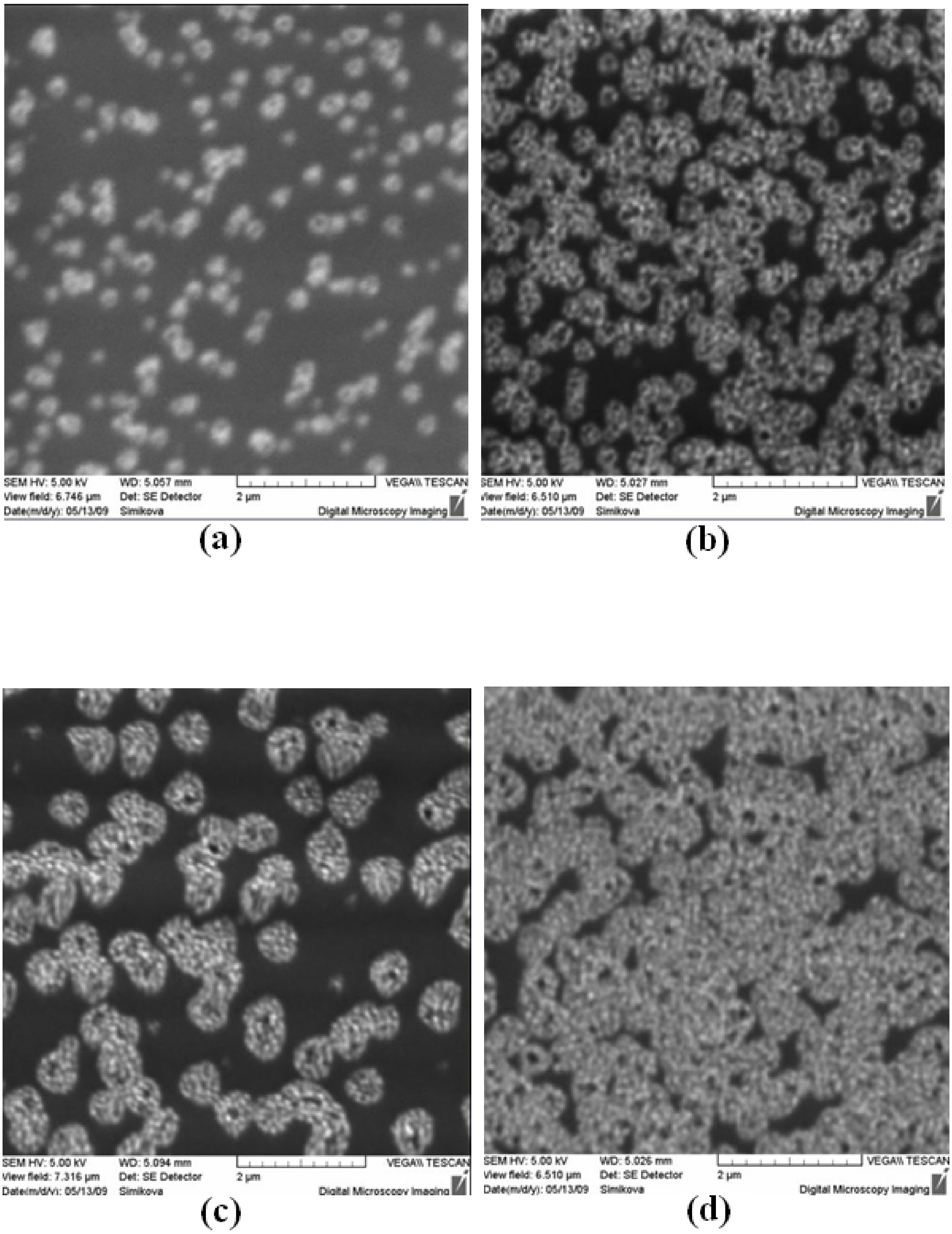
Na vzorku s 8,3 nm železa (viz obr. 3.24 (d)) předpokládáme atomární roviny (schody vzniklé žíháním, na kterých se vznikající ostrůvky zachycují), protože uspořádání daných ostrůvků není nahodilé, ale jsou v jednotlivých liniích. Pro jejich zjištění byla provedena z tohoto obrázku Fourierova transformace (FFT) (viz obr. 3.25), která potvrdila periodické vzdálenosti jednotlivých řad ostrůvků. Atomární schody byly již dříve pozorovány na vzorku s připravenými strukturami FIB po jeho žíhání. Zde nejsou přímo pozorovatelné, protože jejich výška je vůči výšce ostrůvků velmi malá.



Obrázek 3.25: 2D FFT provedená z obrázku 3.24 (d).



Obrázek 3.26: AFM obrázek – vrstva bez oxidu s 5,3 nm Fe.



Obrázek 3.27: SEM obrázky – (a) SiO_2/Si + 1,7 nm Fe, (b) SiO_2/Si + 3,1 nm Fe, (c) SiO_2/Si + 5,1 nm Fe, (d) vrstva bez oxidu + 5,3 nm Fe.

3.5. Shrnutí

Pro naše měření byla provedena kalibrace efúzních cel s kobaltem a železem pomocí piezokrystalu. U efúzní cely s kobaltem bylo zjištěno, že během depozice docházelo k naprašování materiálu, ve kterém byl kobalt umístěn, a proto byla dále používána kobaltová tyčinka. V případě výzkumu kobaltu, který měl být deponován na oxidový křemík upravený metodou FIB, byly získány výsledky pro vzhled struktury vzorku před žíháním, po žíhání a následně po depozici kobaltu. Při srovnání vyžíhaného a nevyžíhaného substrátu bylo zjištěno ovlivnění vzorku žíhací teplotou. Pro případ depozice kobaltu, která měla návaznost na předešlý výzkum, bylo zjištěno, jak ovlivní vysoká teplota depozice (550 °C) ulpění kobaltových atomů na místech vytvořených FIBem. Bylo pozorováno jejich částečné zachycení v těchto místech, čímž došlo ke vzniku některých vyšších zárodků, které pokračovaly v růstu při pokračující depozici. Proto docházelo k nerovnoměrnému růstu dalších kobaltových ostrůvků.

V případě depozice železa na oxidový substrát křemíku bez úpravy docházelo k značným výkyvům proudu toku iontů, byla možnost použít buď nízký nebo vysoký tok iontů, který byl následně vybrán pro další depozici. První část výzkumu se týkala ovlivnění morfologie vrstvy železa teplotou. Vzorky byly po stejný časový interval žíhány a poté měřeny XPS metodou. Z výsledků bylo snadno zjistitelné, kdy přibližně dochází k přeměně vrstvy železa na ostrůvky. Druhá část výzkumu se zabývala depozicí železa při 450 °C na substrát. Z výsledků bylo vypozorováno, že za vyššího množství oxidu v křemíkové vrstvě a při nízkém znečištění rostou ostrůvky železa, zatímco na vrstvě bez oxidu roste železo ve formě vrstvy a tvoří se silicidy. Na substrátu ovšem, v našem případě, rostly hlavně ostrůvky, které se propojovaly a měly tendenci ke vzniku vrstev. Lepších podmínek pro správný růst jednotlivých ostrůvků by mohlo být dosaženo zlepšením stability cely (pro depozici), nebo zvýšením doby depozice (depozice pro nízký proud toku iontů).

4. Charakteristika povrchu vrstev a-C:H získaných plasmovou depozicí metodami AFM a XPS

4.1. Úvod

Již po několik desetiletí jsou fyzikální a strukturní vlastnosti amorfního uhlíku, nebo amorfního uhlíku s příměsí vodíku, známé též jako diamond-like carbon, neboli DLC, předmětem intenzivních experimentálních a teoretických výzkumů. A to nejen pro své unikátní vlastnosti, pro které se nachází uplatnění v mnoha odvětvích, jako například v automobilovém průmyslu (vysoká mechanická tvrdost a nízký koeficient tření – části motorů, hydraulické části, díly vyžadující nízké tření), strojírenství (vysoká otěruvzdornost – vstřikovací formy, textilní stroje, tiskařské stroje), lékařství (chemická odolnost – implantáty, nástroje), optice (optická transparentnost ve viditelném a infračerveném spektru – lasery) nebo elektronice (ochranný a samomazný povlak pevných disků, izolační vrstva v mikroelektronice), ale také pro svou relativně snadnou dostupnost výroby [28]. Jako podkladový substrát pro studium je nejčastěji používán křemík, na který je deponovaná požadovaná vrstva DLC.

Cílem naší práce bylo vyrobit tenkou vrstvu amorfního uhlíku s příměsí vodíku (a-C:H) s definovanými vlastnostmi pomocí plasmové depozice (RF PECVD) změnou výkonu, tlaku a poměru přísunu H_2/CH_4. Poté jsme sledovali, jak ovlivníme těmito změnami tloušťku a drsnost vrstev a množství obsažené sp^3 vazby ve vrstvách. Optimální hledaná kombinace byla co nejtenčí vrstva s co nejvyšším podílem sp^3 vazeb (nad 60%). V prvním případě byl metodou AFM proměřen povrch dané vrstvy – jeho drsnost, tloušťka a morfologie a dále byla vrstva vyhodnocována XPS analýzou, při které byl pro každý vzorek naměřen C 1s pík a Augerova série C KLL. Z píku C 1s, při jehož rozkladu získáme dva různé příspěvky, a to sp^2 (284,4 $\pm$ 0,2eV) a sp^3 (285,2 $\pm$ 0,2eV), což jsou charakteristické orbitaly hybridizovaných uhlíkových atomů, tak vypočteme relativní množství těchto vazeb vzájemným porovnáním ploch obou píků. Tyto výsledky byly srovnány s analýzou Augerova C KLL spektra, kde relativní množství sp^3 vazby získáme z první derivace naměřeného C KLL spektra nalezením hodnoty D, která se získá jako rozdíl vazebné energie mezi maximem a minimem první derivace. Ačkoliv obě tyto metody poskytují stejně kvalitativní výsledky, tak z Augerova C KLL spektra vyplynulo, že obsah jeho sp^3 vazeb je systematicky vyšší než v C 1s píku, a proto byla hledána jejich vzájemná závislost.

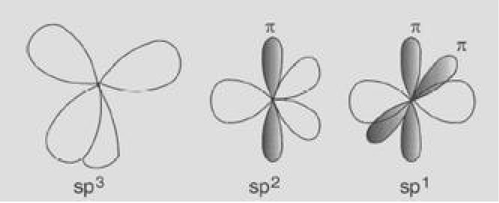
Důvod, proč byl vybrán zrovna tento typ DLC vrstvy (a-C:H) ke zkoumání byl, že přítomnost vodíku značně snižuje tření a tudíž i opotřebení materiálu, což činí tyto vrstvy atraktivní a žádané pro aplikace, jako jsou ochranné vrstvy pro magnetické paměťové systémy, nebo pro lékařské zařízení jako jsou implantáty a invazivní sondy.

Tato práce vznikla na mé šestiměsíční stáži na Ústavu elektronického inženýrství na Astonské universitě v Birminghamu UK pod vedením prof. J. Sullivana a za výrazné pomoci B. Shi, Ph.D. Na projektu jsem spolupracovala s Bc. M. Rudolfem, který měl za úkol depozici vrstev a jejich analýzu pomocí NanoIndentoru.

4.2. Teorie DLC vrstvy

Diamond like carbon je metastabilní forma amorfního uhlíku s významným podílem sp^3 vazby. Uhlík může existovat v mnoha formách – amorfní, sklovitý nebo krystalický, a to proto, že může existovat kromě základního stavu také ve stavech hybridních.

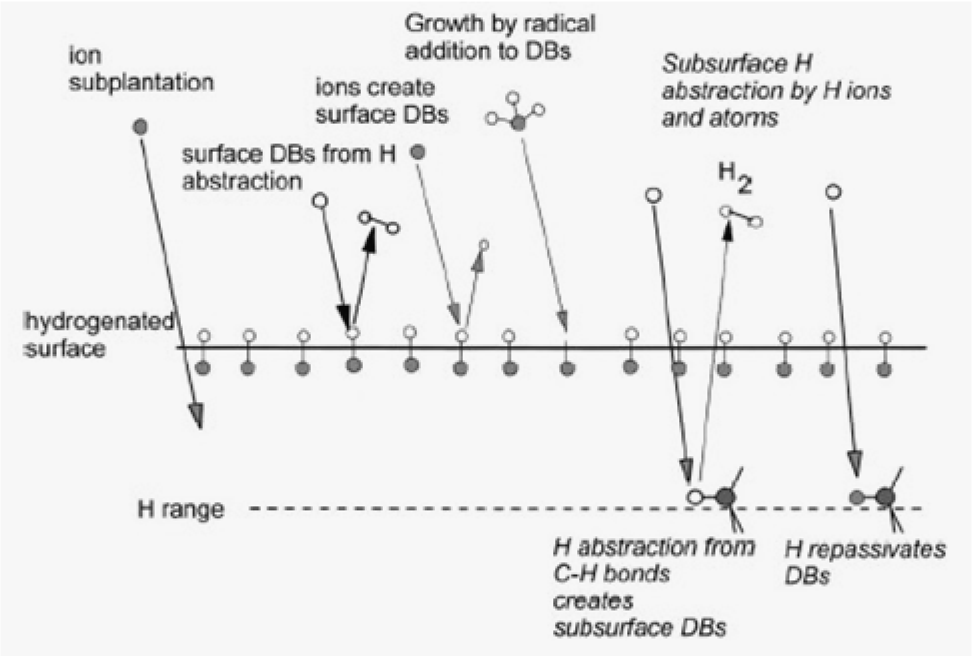
Základní stav uhlíku je s^2p^2. V této formě ale vystupuje pouze v nemnoha sloučeninách, např. v oxidu uhelnatém. Uhlík se ovšem také může nacházet v tzv. hybridních stavech, což jsou sp, sp^2 a sp^3. Stavba molekul a přítomnost cizích atomů se významně podílí na jejich fyzikálních vlastnostech. První excitovaný stav uhlíku je sp^3 (jako v diamantu), kde uhlík je čtyřvazná molekula, tvar tetraedru, jako např. v metanu. Zde má uhlík čtyři valenční elektrony, které jsou propojeny se svými sousedy silnou σ vazbou. Mimo to (sp^2) mohou tvořit jeho elektrony tři sigma vazby, které leží v jedné rovině a jeden nehybridní orbital s účastí na vazbě násobné, který je kolmý na tuto rovinu a tvoří s jedním se sousedních atomů slabou vazbu π. Jsou-li nehybridní dva pí orbitaly, vytvoří trojnou vazbu (viz obr. 4.1) [29].



Obrázek 4.1: Hybridizační vazby sp^3, sp^2 and sp^1.

Atom uhlíku tedy může mít uspořádání sp trojná vazba, sp^2 dvojná vazba a sp^3 jednoduchá vazba, kde sp^2 (čistý grafit) a sp^3 (čistý diamant) jsou přírodní krystalické fáze uhlíku, ovšem díky jiné hybridizaci s diametrálně rozličnými vlastnostmi. To můžeme nejlépe demonstrovat na diamantu a grafitu. Diamant s pouze sp^3 vazbami je transparentní materiál s největší: tvrdostí a Youngovým modulem. Je velmi dobrý izolant a je chemicky inertní. Další extrémní vlastnosti diamantu, jako například velká tepelná vodivost při pokojové teplotě, několikanásobně převyšující vodivost mědi (a dvacetinásobně vodivost křemíku), což řeší problémy s odvodem tepla z elektronických součástek. Dále pak schopnost elektronických součástek pracovat při vysokých teplotách (elektronické vlastnosti diamantových p-n diod jsou optimální při teplotách několika set stupňů celsia), při vysokých proudových hustotách, na vysokých frekvencích, a to i v chemicky agresivním prostředí [30]. Na druhou stranu grafit, obsahující pouze sp^2 vazby, je černé barvy, velmi měkký a má dobré tribologické vlastnosti. Diamond like carbon, zkráceně DLC, je metastabilní forma amorfního uhlíku, která obsahuje směs těchto dvou fází, ovšem sp^3 stavy jsou v ní zastoupeny ve větší míře. DLC kombinuje dobré mechanické a optické vlastnosti diamantu s tribologickými vlastnostmi grafitu. Největší výhodou DLC je, jak již bylo dříve zmíněno, jejich relativně jednoduchá produkce. Jejich vlastnosti můžou být lehce laděny a kontrolovány parametry plasmových procesů. Mohou být připravovány mnoha různými depozičními technikami, při kterých získají požadované vlastnosti tenkých vrstev. Nejpopulárnější laboratorní metodou depozice tenké DLC vrstvy je RF PECVD (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Tato technika je také vhodná k výrobě a-C:H, protože napomáhá rovnoměrnému začleňování vodíku do vytvářené vrstvy, která je deponovaná z různých zdrojů plynu jako je například CH_4, C_2H_2, C_2H_4 nebo C_6H_6. Během této depozice a-C:H dochází k mnoha procesům, kde vlastnosti výsledné vrstvy jsou silně závislé na generovaném plasmatu, jak je ukázáno na obrázku 4.2 [31].

V této práci se budeme zabývat vlastnostmi povrchu DLC vrstvy vyrobené RF PECVD depozicí v závislosti na množství sp^3 stavů v ní obsažených. K jejich studiu byly použity metody XPS a AFM. Byly hledány optimální podmínky depozice, pro které dané vrstvy dosahovaly nejlepších požadovaných výsledků.



Obrázek 4.2: Procesy růstového mechanismu a-C:H vrstvy.

4.3. Příprava a analýza a-C:H vrstvy

4.3.1. Příprava a čištění vzorku

Jako substrát pro vzorky byl použit křemík s orientací (100), který byl řezán diamantovým hrotem na kousky 5 až 10 mm dlouhé a 0,5 mm široké. Poté byl každý vzorek před depozicí ultrasonicky čištěn v destilované vodě po dobu 6 minut, dále ultrasonicky čištěn v horkém (60 °C) roztoku Neutrocon po dobu 6 minut, pořádně opláchnut v destilované vodě (nejméně desetkrát) a opět ultrasonicky čištěn v roztoku ethanolu po 6 minut a řádně opláchnut destilovanou vodou. Vzorky takto vyčištěny byly ponechány v roztoku ethanolu, odkud se vytahovaly těsně před vložením do depoziční komory, před čímž ještě došlo k jejich zahřátí v ethanolu na 40 °C a poté osušení proudem helia.

4.3.2. Depozice

K depozici a-C:H vrstvy pomocí RF PECVD bylo použito v depoziční komoře směsi H_2/CH_4. Deponovaná vrstva vznikala za podmínek, při nichž se měnil výkon, tlak a poměr plynné směsi. V tabulce 4.1 je ukázáno, pro které hodnoty vrstva vznikala. Tyto hodnoty se měřily pro 4 poměry směsi H_2:CH_4 a to 5:15, 10:10, 15:5 a 18:2 (celkem 20 sccm), čímž jsme dostali 64 různých vzorků, které jsme dále testovali.

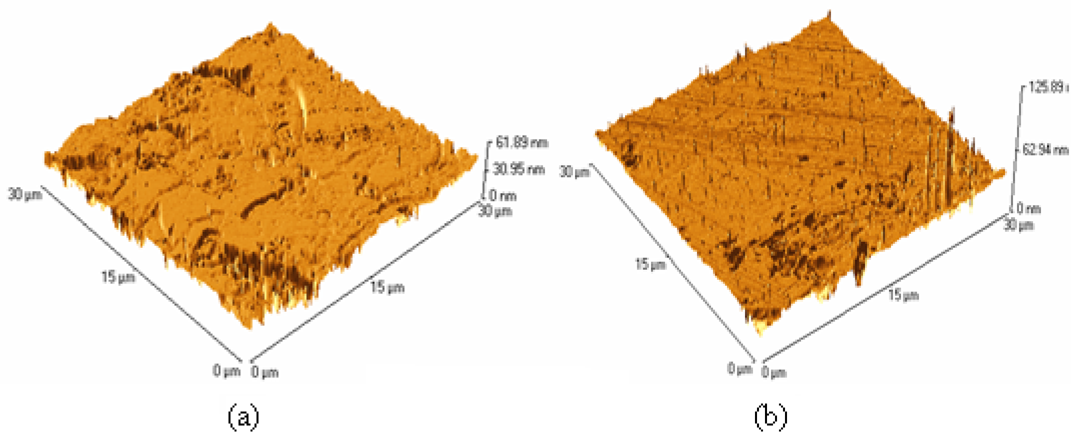
		Výkon (W)			
		50	**100**	**150**	**200**
Tlak (mTorr)	**20**	11	12	13	14
	50	21	22	23	24
	75	31	32	33	34
	100	41	42	43	44

Tabulka 4.1: Tabulka parametrů výroby a popisu vzorků používaných níže.

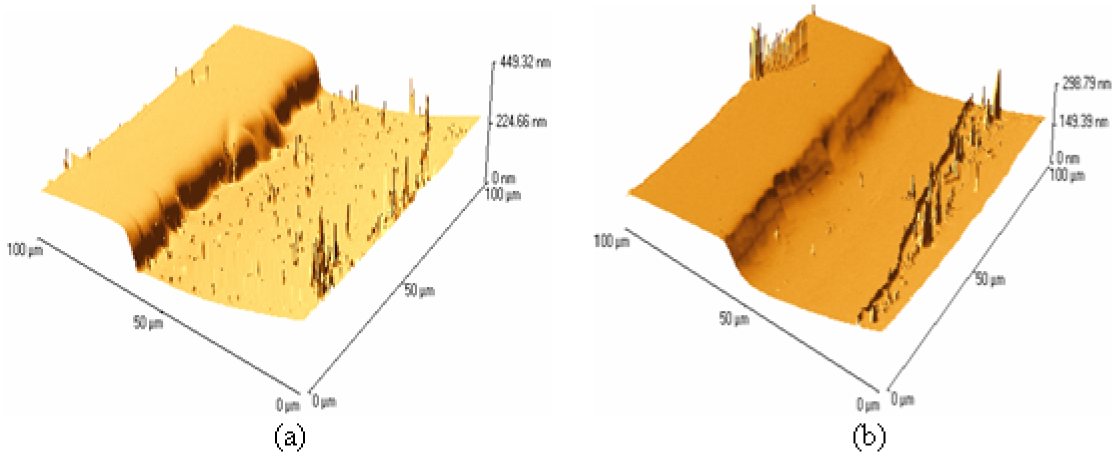
4.3.3. AFM studie povrchových vlastností

AFM metoda je hlavně používána k mapování povrchových vrstev a analýze drsnosti plochy. Tloušťka, drsnost a morfologie a-C:H vrstvy byla měřena na AFM pomocí ThermoMicroscopes AutoProbe M5, pracováno bylo v kontaktním módu a rozlišení nastaveno na 512×512 datových bodů v obrázku.

Na každém vzorku k měření tloušťky vrstvy byla rastrována oblast 100×100 μm a pro získání drsnosti byla rastrovací oblast veliká 30×30 μm. Měřená oblast pro drsnost byla vybrána tak, aby tam nebyly žádné velké prachové částice nebo defekty, které by měly vliv na výslednou drsnost. Pro každý vzorek byla tloušťka postupně změřena na pěti místech rozhraní, drsnost na třech místech na vzorku a pro nalezení odpovídajícího výsledku byl udělán z těchto hodnot průměr, který udával naměřený interval pro tloušťku a drsnost vrstvy. Tyto výsledky byly získány pomocí analytického programu ThermoMicroscopes SPMLab NT Sotfware (Version 5.01).



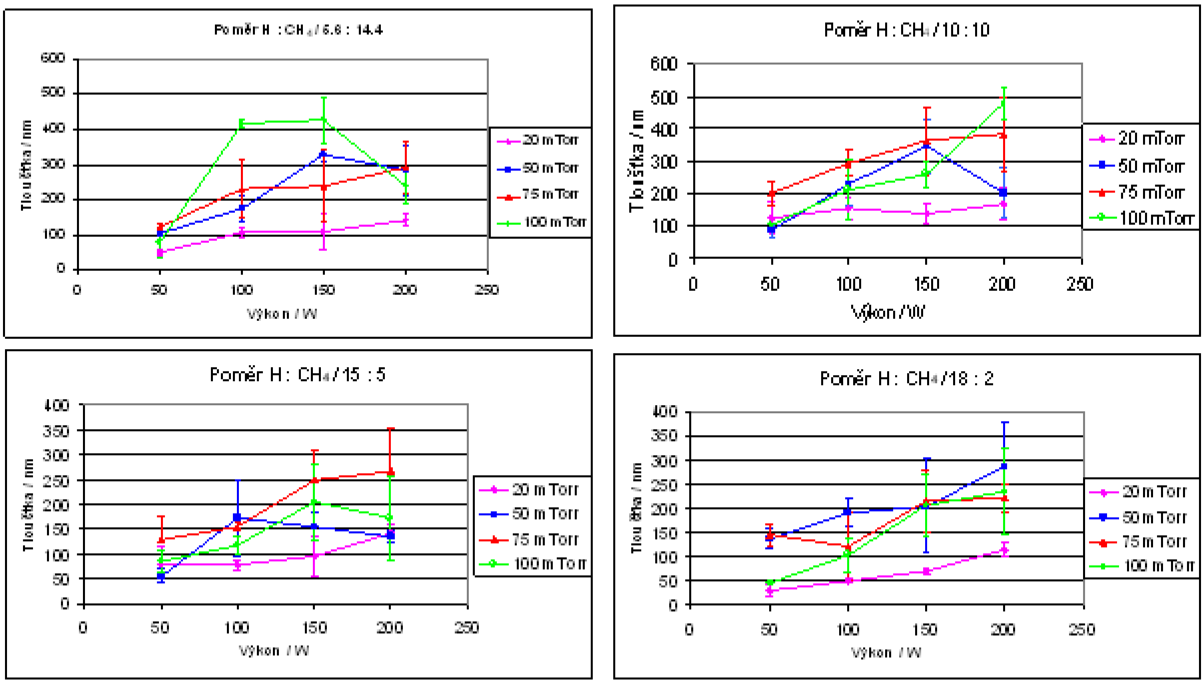
Obrázek 4.3: Metodou AFM naměřený typický (3D) povrch a-C:H vrstvy pro poměr H_2/CH_4 (a) 10:10 vyroben při tlaku 50 mTorr a výkonu 150 W a (b) 15 : 5 (100 mTorr, 150 W).



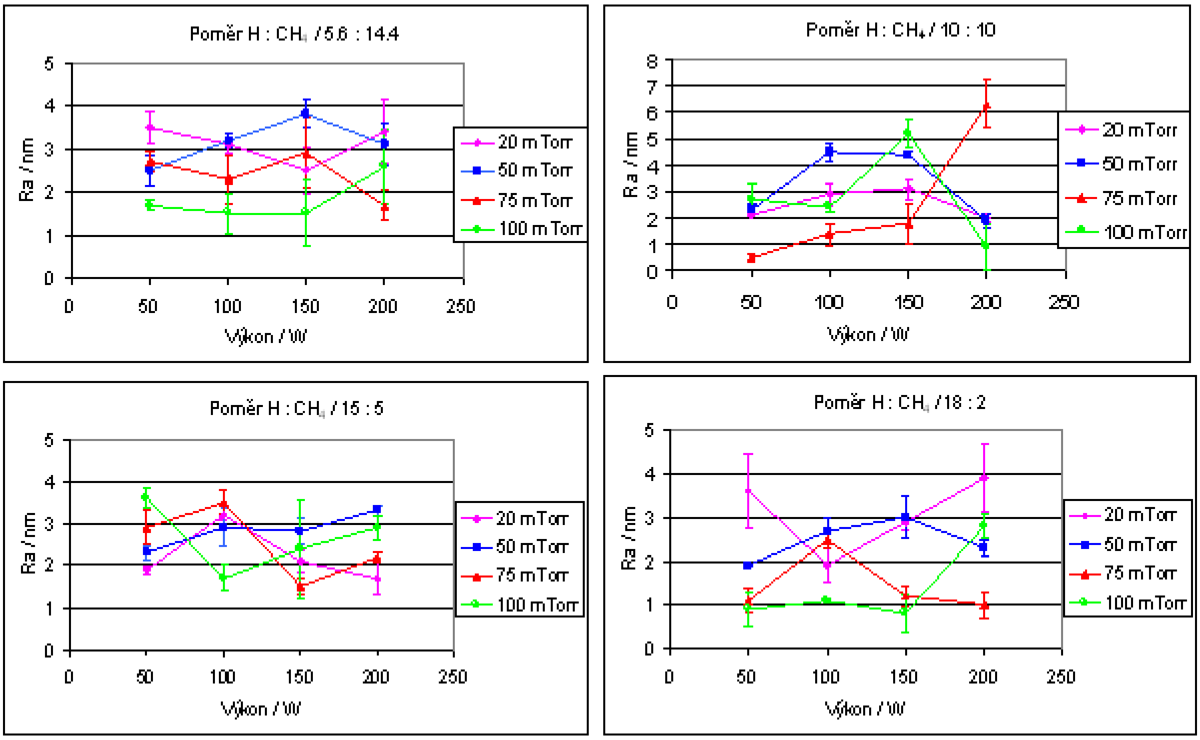
Obrázek 4.4: Ukázka typického přechodu mezi a-C:H vrstvou a substrátem měřeného AFM (a) vzorek 15 : 5 (50 mTorr, 200 W), (b) vzorek 18 : 2 (50 mTorr, 150 W).

Obrázek 4.3 ukazuje typické, metodou AFM získané, trojrozměrné zobrazení povrchu (morfologii) a-C:H vrstvy připravené plasmovou depozicí. Získané hodnoty pro tloušťku (ukázka typického rozhraní a-C:H vrstvy a substrátu měřeného metodou AFM je na obrázku 4.4) a drsnost a-C:H vrstvy byly vyneseny do grafu, kde byl posléze sledován jejich průběh v závislosti na výrobních podmínkách. Tyto závislosti jsou pro srovnání znázorněny čtyřmi grafy na obrázku

4.5 (pro tloušťku) a 4.6 (pro drsnost). Získané body pro jednotlivé tlaky jsou pro lepší názornost navzájem propojeny.



Obrázek 4.5: Závislost měřené tloušťky vrstvy a-C:H na výrobních podmínkách.



Obrázek 4.6: Křivky znázorňující vývoj drsnosti a-C:H vrstvy v závislosti na podmínkách výroby.

Jak můžeme vidět na grafech tloušťky vrstvy, vzrůstající výkon (W) způsobuje růst tloušťky vrstvy pro všechny poměry toku H_2/CH_4. Můžeme si všimnout, že pro tlak 20 mTorr je téměř ve všech případech tloušťka vrstvy nejnižší, zatímco pro tlaky 50 a 100 mTorr jsou naměřené hodnoty velmi proměnné. Pro tlak 75 mTorr dosahuje tloušťka vyšších hodnot, které nejsou již vhodné.

Z grafů drsností pro dané vrstvy pozorujeme nezávislost na poměru toku H_2/CH_4, výkonu nebo tlaku. Můžeme pouze konstatovat, že průměrná drsnost R_a vzniklých vrstev se pohybovala v rozsahu od 1 do 6 nm. Z toho je vidět, že drsnost vrstev souvisí se samotnou metodou jejich přípravy a je téměř nezávislá na změněných parametrech.

4.3.4. XPS studie a-C:H

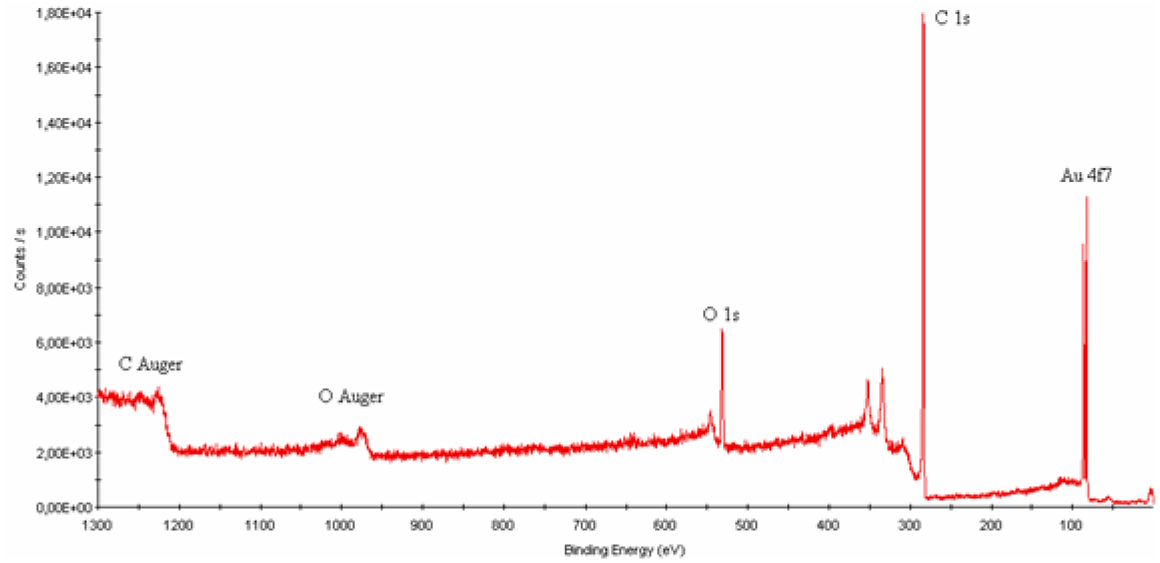
Vlastnosti DLC filmu jsou určeny sp^3 a sp^2 množstvím. XPS technika může měřit tento poměr pomocí fitování detekovaného uhlíkového píku nebo z derivace C KLL spektra, ale tato měření jsou závislá na parametrech, které jsou použity pro jejich získání.

Měření XPS metodou bylo použito k nalezení chemického stavu přítomných prvků ve filmu a hlavně pro výpočet poměru sp^3/sp^2 vazeb uhlíkových atomů. Celé měření byl používán monochromatický zdroj Al Kα s energií 1486,68 eV v Thermo Fisher ESCALAB 250 systému. Základní nastavení bylo pro průměr stopy 500 μm, napětí 15 kV, výkon 150 W při emisním proudu 0,1 mA, průchozí energii 20 eV a energiovém rozlišení píku 0,6 eV FWHM (full width half maximum). Základní pracovní tlak v komoře činil 5×10^{-8} Pa.

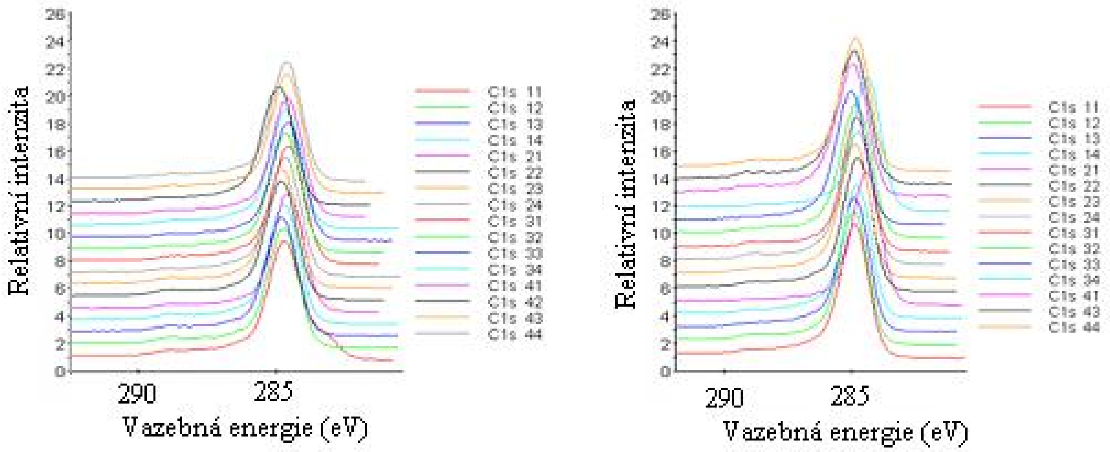
V prvním případě byl měřen C 1s pík společně se zlatem a kyslíkem a v druhém případě bylo měřeno Augerovo spektrum (C KLL) ze vzorků s DLC vrstvou.

Pomocí masky byl na vrstvu a-C:H pro všechny vzorky nanesen tenký zlatý film, aby se minimalizovaly posuny C 1s píku při XPS analýze. Z něho bylo získáno detailní měření Au 4f píku společně s hledaným C 1s a O 1s píkem. Pík zlata byl použit k správnému určení polohy C 1s píku proto, že poloha jeho píku má danou hodnotu ($4f_{7/2}$ má 84 eV). Typická povrchová kontaminace pro všechny analyzované a-C:H vrstvy byla nalezena kolem 5 – 10% atomové koncentrace kyslíku a 1 – 3% atomové koncentrace zlata (vyjímečně do 10%). Získaná spektra byla dále analyzována a fitována v programu Avantage verze 3.19. Ukázka základního přehledného spektra uhlíkové vrstvy na Si substrátu je na obrázku 4.7.

Nalezená FWHM pro C 1s pík se pohybovala v rozmezí 1,3 – 1,5 eV. Křivka C 1s byla fitována standardním algoritmem, který byl pro všechny výpočty stejný. Tvar C 1s píku byl hledán pomocí kombinace 30 - 40% Gaussovy a 60 - 70% Lorentzovy křivky. Pozadí bylo odstraněno pomocí Shirleyho metody v každém fitu. Pro příspěvky sp^2, sp^3 byla FWHM zadávána v rozsahu 0,9 – 1,3 eV a pro C-O 2,5 V. Spektra byla fitována třemi komponenty, sp^2 (284,4 $\pm$ 0,2 eV), sp^3 (285,2 $\pm$ 0,2 eV) a C-O (286, 65 $\pm$ 1,5 eV). Vazba sp^2 je posunuta vůči sp^3 vazbě o 0,7 V a to pravděpodobně kvůli menší délce vazby u sp^2 v porovnání s délkou vazby sp^3 [32]. V prvním případě byla pozornost zaměřena na zjištění přesné polohy C 1s píku. Díky nanesenému zlatému filmu (spektrum bylo podle píku Au $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ vždy zafixováno na přesné poloze), byly odstraněny jeho druhotné posuny, a proto se dal zjistit relativně přesný interval pro jeho polohu. Typická ukázka fluktuace pro C 1s pík je na obrázku 4.8.



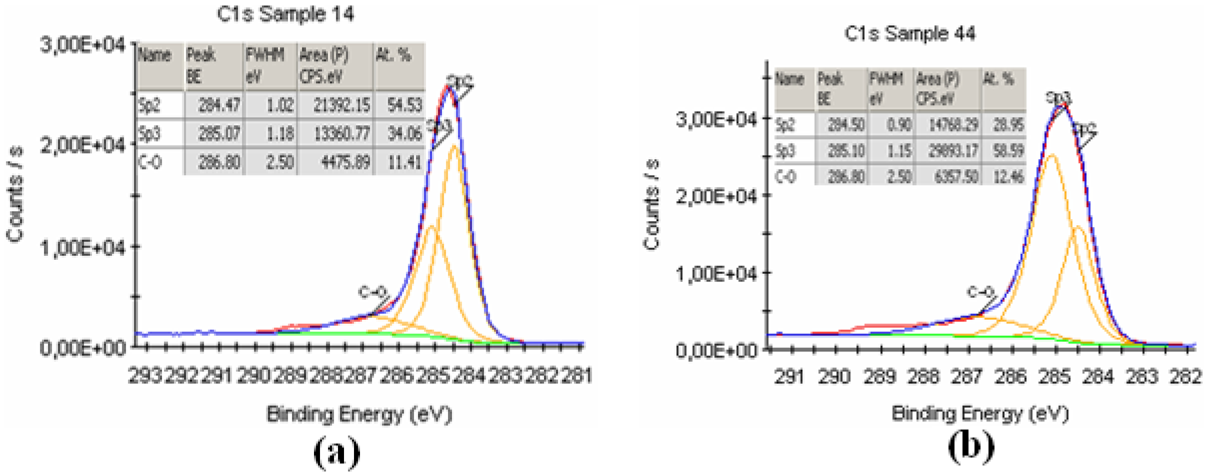
Obrázek 4.7: Ukázka širokého XPS spektra pro poměr 18:2 (50 mTorr, 100 W) vrstvy.



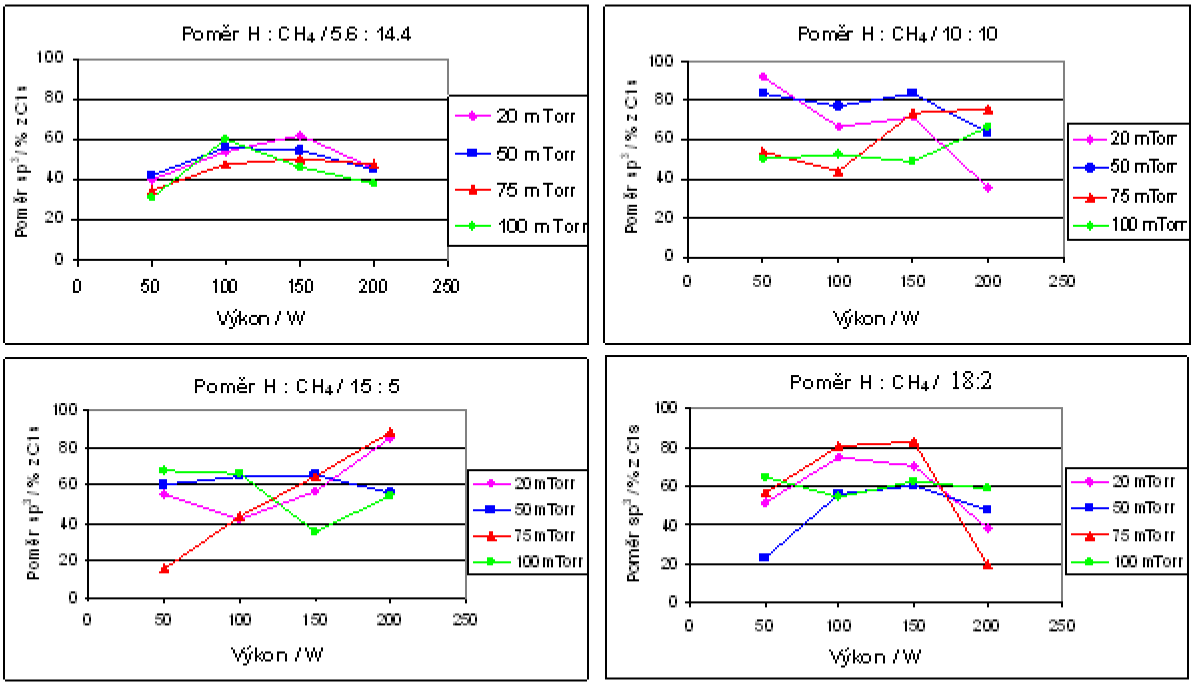
Obrázek 4.8: C 1s pík pro poměr H_2/CH_4 – 5,6:14,4 a 18:2.

Takto byly proměřeny vzorky pro všechny čtyři poměry H_2/CH_4, z čehož vycházel konečný interval 284,69 ± 0,34 eV pro pohyb polohy C 1s píku v případě našeho měření.

Dále bylo provedeno fitování každé této křivky pro hodnoty výše popsané. Typická ukázka fitovaného spektra je na obrázku 4.9. Hodnoty získané fitováním C 1s píku (bez započítání ostatních prvků) byly přepočítány na procentuální množství sp^3 vazby obsažené v a-C:H vrstvě a na obrázku 4.10 jsou znázorněny čtyři grafy, kde jsou tyto hodnoty vyneseny v závislosti na výrobních podmínkách.



Obrázek 4.9: Fitované spektrum C 1s pomocí sp^3, sp^2 a C-O píků, společně s Shirleyho pozadím získaném při výrobních podmínkách (a) 20 mTorr a 200 W pro poměr H_2/CH_4 – 18:2 a (b) 100 mTorr a 200 W pro poměr H_2/CH_4 – 10:10.

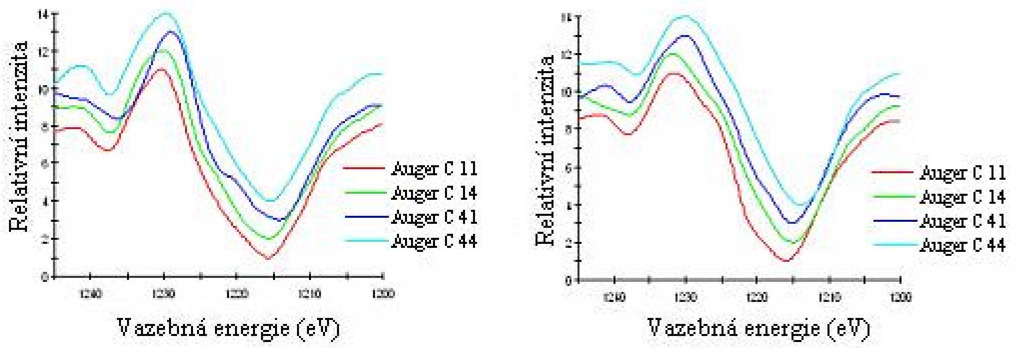


Obrázek 4.10: Procentuální poměr sp^3 vazeb obsažených v a-C:H vrstvě vypočten z C 1s píku.

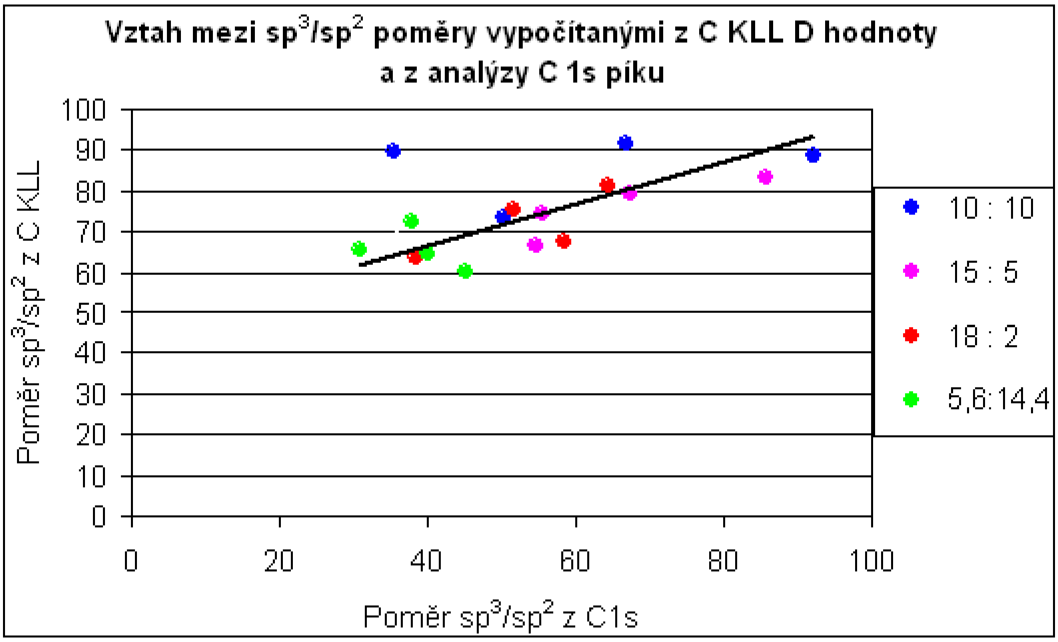
Interval pro pohyb C 1s píku byl zmíněn již výše, ovšem bylo pozorováno, že pro vzrůstající množství přístupu CH_4 plynu se pík C 1s častěji vyskytoval ve vyšších vazebných energiích, což by mohlo být způsobeno vyšší atomární hustotou. Čtyři výsledné grafy znázorňující výsledky fitování C 1s píku byly dále navzájem porovnávány. Povšimnout si můžeme grafů pro poměry 5,6:14,4 a 18:2 (H_2/CH_4), které mají podobný průběh, zatímco průběh dalších dvou grafů je značně náhodný. Za povšimnutí stojí, že v případě největšího toku CH_2 plynu je poměr sp^3 vazeb oproti očekávání značně nízký a křivky se velmi shodují. Z těchto výsledků pozorujeme, že pro případ poměru 5,6:14,4 téměř nedojde k překročení hranice 60% sp^3 vazeb. V případě poměru 15:5 a 18:2 se již nad touto hranicí nachází několik hodnot (6-7), zatímco pro poměr 10:10 se přes tuto hranici již dostala více než polovina (10 hodnot).

4.3.5. AES studie a-C:H

V dalším případě byl proměřován Augerův pík C KLL, který byl získán z a-C:H vrstvy bez přítomnosti zlata. Poté byla spektra analyzována v programu Avantage verze 3.19. Byla provedena derivace těchto spekter, které byly následně vyhlazeny metodou Savinsky-Golay. Jak bylo již výše zmíněno, hledaná D hodnota se vypočte z maximální a minimální hodnoty derivace C KLL spektra. Interval pro D hodnotu je tvořen čistým diamantem a grafitem, přičemž šířka pro grafit – 100% sp^2 (22,8 eV) je větší než pro diamant – 100% sp^3 (14,2 eV) [33]. V tomto intervalu se pohybuje D hodnota pro a-C:H v závislosti na procentuálním poměru sp^3 a sp^2 vazeb a z ní byla získána pomocí lineární interpolace. Na obrázku 4.11 vidíme první derivaci Augerova C KLL spektra pro a-C:H vrstvu. Takto byly provedeny první derivace pro všechny C KLL spektra, z nich zjištěny D hodnoty, které byly následně převedeny na procentuální množství sp^3 vazeb. Tyto zjištěné hodnoty z C KLL spektra byly dále porovnány s výsledky z fitování křivky C 1s a byl hledán vzájemný vztah mezi nimi. Obrázek 4.12 ukazuje graf, do kterého byly vyneseny takto získané hodnoty pro procentuální množství sp^3 vazeb obsažených v a-C:H zkoumané vrstvě.



Obrázek 4.11: První derivace C KLL spektra pro vrstvu a-C:H (poměr H_2:CH_4 / 10:10 a 18:2).



Obrázek 4.12: Hledaná závislost mezi procentuálním množstvím sp^3 vazby získaném z C 1s píku a C KLL spektra.

Je zajímavé, že při srovnání hodnot pro poměr sp^3 vazeb ve vrstvě získaných z C 1s píku a C KLL spektra vycházely tyto hodnoty vždy pro C KLL spektrum vyšší než pro C 1s pík. Proto byly tyto hodnoty vyneseny do grafu ve vzájemné závislosti, a poté byly výsledné body proloženy hledanou křivkou. Nejlepší shody bylo dosaženo pro lineární závislost ovšem se značnými odchylkami. V tomto případě ale musíme brát v úvahu chyby, ke kterým dochází již při zpracovávání výsledků a jejich následném vyhodnocování. Uveďme zde například chyby vzniklé vyhlazováním křivky po derivaci, při zadávání intervalových hodnot pro fitování a následném fitování, nebo sporné D hodnoty pro čistý diamant a grafit, jejíž hodnota se liší měření od měření.

4.4. Shrnutí

Vlastnosti vrstvy můžou být dobře laditelné mnoha různými parametry plasmové depozice. Na jednu stranu nám to dává širokou škálu možností, jak dosáhnout žádaných vlastností, ale na druhou stranu se tím výzkum stává mnohem komplikovanější a časově náročnější. V této práci bylo ukázáno, jak mohou být získány různé vlastnosti vrstvy amorfního uhlíku s příměsí vodíku použitím různých depozičních podmínek. Z měřených dat můžeme vidět, jak jsou fyzikální vlastnosti proměnné během rozsahu použitého poměru toku H_2/CH_4, výkonu a tlaku. Po prvním přiblížení a analýze dat byla získána hrubá představa o vlastnostech vrstvy. Výsledná kvalita filmu byla dobrá, větší problém představovala analytická část projektu, kde hlavním problémem pro všechny analytické techniky byly částice (prach) dopadající z přítomné atmosféry a z plasmové depozice. Tyto částice byly důležité hlavně při AFM měření, protože není možnost, jak s jistotou poznat, které velmi malé částice jsou včleněny do povrchu již za jeho vzniku nebo pouze leží na povrchu, kam dopadly po depozici, nebo za jeho analýzy. Dalším vlivem byl uhlík získaný z okolí, čímž docházelo ke kontaminaci vzorku při přenosu k analýze XPS metodou. Pro tento případ ovšem počítáme, že ke kontaminaci uhlíkem docházelo u všech vzorků stejně. Po celkovém srovnání výsledků nám vychází, že pro dosažení požadovaných kritérií je nejvhodnější směs H_2:CH_4 v poměru 10:10 pro tlaky 20 a 50 mTorr.

Závěr

Tato diplomová práce byla čistě experimentální a zabývala se studiem struktury a morfologie velmi tenkých vrstev. Byla zpracována ve formě dvou projektů. První se zabýval studií vlivu depozičních podmínek na tvorbu tenkých vrstev kobaltu a železa rostoucí na substrátu křemíku s tenkou vrstvou oxidu křemičitého a proběhl na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. V případě druhého projektu byly zkoumány vrstvy DLC získané plasmovou depozicí pro různé výrobní parametry a jejich charakteristika pomocí poměru sp^3 a sp^2 vazeb. Tento projekt byl proveden na Astonské univerzitě ve Velké Británii.

Pro případ studií vrstev kobaltu a železa došlo ke kalibraci efúzních cel s těmato prvky pomocí rezonančního krystalu. Dále byl vzorek, na který se deponoval kobalt, upraven pomocí metody FIB. Tento vzorek byl proměřen metodou AFM, vyžíhán na teplotě 550 °C a opět proměřen. Tyto výsledky byly poté srovnány a názorně ukázán vliv žíhací teploty na tuto strukturu. Na tento substrát byl dále deponován kobalt. Pokračovalo se v již započatém výzkumu, který se zabýval růstem kobaltu pro různé depoziční podmínky. V našem případě (depozice za 550 °C, vyžíhání a opětovná depozice za 420 °C) došlo k růstů ostrůvků, které však nerostly rovnoměrně, ale dosahovaly různých výšek (až 10 nm).

V případě depozice železa docházelo ke značným výkyvům toku iontů, stabilní hodnoty se nacházely buď v nízkých hodnotách (kolem 0,5 μA) nebo vysokých (kolem 5 – 7 μA) a proto byl zvolen vysoký tok iontů pro další depozice. Byly proměřeny čtyři vrstvy železa (jedna byla bez oxidu), na které se působilo vzrůstající teplotou po dobu 3 minut a následně byly metodou XPS vyhodnoceny. Pomocí ní se dalo názorně ukázat, kdy se vrstva proměnila v ostrůvky. Dále byly proměřeny různé tloušťky vrstvy železa nadeponovány za teploty 450 °C pomocí metody XPS a AFM. Z výsledků vyplynulo, že pro vznik ostrůvků železa je potřeba vrstva SiO_2 s vysokým obsahem oxidu a nízkým obsahem uhlíku. Souvislá vrstva železa (tvořil se jeho silicid) naopak vznikala na substrátu s velmi nízkým obsahem oxidu a při vyšším znečištění.

Druhý projekt, který se týkal a-C:H vrstev, zkoumal, jaký vliv mají na výsledné vrstvy změny výkonu a tlaku a množství přítomného poměru H_2:CH_4 plynu při plasmové depozici. Byly hledány podmínky pro výrobu tenké vrstvy s vysokým obsahem sp^3 vazeb a proto byly pro jejich analýzu použity AFM a XPS metody. Z výsledků vyplynulo, že drsnost těchto vrstev je na výrobních podmínkých nezávislá (průměrná drsnost se pohybovala kolem 1 až 6 nm), poněvadž docházelo k její výrazné fluktuaci ve všech případech. Pro případ tloušťky docházelo k nejmenšímu růstu pro nejnižší tlaky nezávisle na poměru přítomných plynů, což se dalo předpokládat (tloušťka se pohybovala v rozmezí od 25 do 500 nm). Ovšem pro výsledný obsah sp^3 vazeb již tento poměr plynů měl význam. Vrstvy, které obsahovaly nejčastěji největší množství požadovaných sp^3 vazeb, vznikaly při stejném poměru přítomného H_2 a CH_4 (poměr 10:10). Při nižších tlacích (20 a 50 mTorr) pro tento poměr docházelo k nejvhodnějším podmínkám pro růst požadovaných vrstev.

Literatura

[1] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films.* 4th edition. Berlin: Springer Verlag, 2001. 559 s. ISBN 3-540-42331-1.

[2] KRAUS, V.: *Povrchy a jejich úpravy.* [Skripta], Plzeň: ZČU, FS, 2009. 174 s.

[3] LUKSCH, J.: *Studium atomární struktury povrchů a morfologie ultratenkých vrstev.* [Diplomová práce.], Brno: VUT, FSI, 2007. 65 s.

[4] NIX, R.M.: *An Introduction to Surface Chemistry.* London: Queen Mary, School of Biological and Chemical Sciences, 2003. 174 s.

[5] HULICIUS, E.: *Epitaxní technologie obecně.* Praha: Fyzikální ústav AV ČR, 2009. 75 s.

[6] BRIHUEGA, I.: *Laboratorio de Nuevas Microscopias.* LMN. UAM. Madrid 2009.

[7] *Křemík* [online] [cit. 15.4.2009]. <http://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99em%C3%ADk>.

[8] *Kristobalit* [online] [cit. 20.4.2009]. <www.xray.cz/krystalografie/str08a.htm>.

[9] *Multimediální studijní texty z mineralogie.* [online] [cit. 22.4.2009]. <http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>

[10] PTÁČEK, L., et al. *Nauka o materiálu II.* Brno: CERM, s.r.o., 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.

[11] KOŇÁKOVÁ, K.: *Selektivní růst kovových materiálů na čistých a oxidovaných substrátech.* [Diplomová práce.] Brno: VUT, FSI, 2008. 57 s.

[12] VYSLOUŽIL, F., et al. *Využití krystalových rezonátorů pro detekci plynů.* Praha: VŠCHT, ÚFMT, 2009.

[13] ČECHAL, J.: *Analýza povrchu a tenkých vrstev vyu.itím fotoelektronové spektroskopie.* [Dizertační práce.], Brno: VUT, FSI, 2006.

[14] *Diagnostika povrchů a tenkých vrstev elektronově spektroskopickými metodami – XPS, AES.* [online] [cit. 21.4.2009]. <http://physics.mff.cuni.cz/to/kevf/skripta/evf075/xps-aes_p5.doc>.

[15] ŠIMÍKOVÁ, M. *Studium in situ oxidace Si(111)–(7×7) pomocí XPS.* [Bakalářská práce], Brno: VUT, FSI, 2007.

[16] FEI COMPANY, *Vše, co chcete vědět o elektronové mikroskopii...* Brno: FEI, 2002. 23s. ISBN 90-9007755-3.

[17] *Scanning Electron Microscopy (SEM).* [online] [cit. 22.4.2009]. <http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>.

[18] SUGIMOTO, Y., POU, P., ABE, M., JELÍNEK, P., PEREZ, R., MORITA, S., CUSTANCE, O., *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy.* Nature, volume 446, issue 7131 64–67 (2007).

[19] *Mikroskopie atomárních sil.* [online] [cit. 22.4.2009]. <http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskopie_atomárních_sil>.

[20] KUBÍNEK, R. VUJTEK, M. ZBOŘIL, R. *Mikroskopie atomárních sil a její aplikace při studiu povrchu a nanočástic.* Olomouc, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, 2007.

[21] *Atomic Force Microscopy (AFM).* [online] [cit. 23.4.2009]. <http://www.htest.cz/download/AFM_AP_imaging%20modes_CZ.pdf>.

[22] *Module 6 - SPM.* Nanotechnology for Undergraduate Education, [online] [cit. 23.4.2009]. <http://nue.clt.binghamton.edu/spm.html>.

[23] VOLKERT, C. A., MINOR, A. M., *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining.* MRS Bulletin, volume 32, 2007.

[24] GIERAK, J., et al. *Exploration of the ultimate pattering potential achievable with focused ion beams.* Microelectronic Engineering, volume 78–79, 2005, 278 s.

[25] *Lyra I FIB-SEM.* [online] [cit. 23.4.2009]. <http://www.tescan.com/products.php?id_menu=16>.

[26] *MBE and deposition.* [online] [cit. 24.4.2009]. <http://omicronnanotech.com/index2.html?/products/mbe_deposition/e_beam_evaporators/efm_3_4/techniques/sample_preparation.html Omicron>.

[27] ČECHAL, J., TOMANEC, O., ŠKODA, D., KOŇÁKOVÁ, K., HRNČÍŘ, T., MACH, J., KOLÍBAL, M., ŠIKOLA, T. *Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO_2 film.* J. Appl. Phys.105 (2009) 084314.

[28] *Technologie pro povrchové úpravy*, kód článku: 030437, MM Průmyslové spektrum 2003 / 4, strana 56.

[29] ROBERTSON, J., *Diamond-like amorphous carbon.* Cambridge: Elsevier Science B.V., 2002.

[30] VANĚČEK, M., KOČKA, J., *CVD diamant a nanodiamant aneb jak vzniká a co umí?* Technický týdeník TT 8/ 2005 str.15.

[31] ZAHARIA, T., *The study of ultra-low energy depositiion of hydrogenated amorphous carbon thin films.* PhD. thesis Aston University, 2007.

[32] JACKSON, S. T., NUZZO, R. G. *Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope.* Appl. Surf. Sci. 90 (1995) 195-203.

[33] LASCOVICH, J. C., SCAGLIONE, S. *Comparison among XAES, PELS and XPS techniques for evaluation of Sp^2 percentage in a-C:H.* Appl. Surf. Sci. 78 (1994) 17.