



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM RŮSTU ULTRATENKÝCH VRSTEV AU

GROWTH ULTRATHIN OF LAYERS AU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JIŘÍ BERÁNEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jiří Beránek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Studium růstu ultratenkých vrstev Au

v anglickém jazyce:

Growth ultrathin of layers Au

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce je studium růstu Au vrstev připravených pomocí PVD techniky na různé substráty. Student se seznámí s problematikou růstu ultratenkých vrstev. V rámci bakalářské práce bude sestavena a kalibrována fuzní cela umožňující přípravu Au ultratenkých vrstev. Vlastnosti těchto vrstev budou studovány pomocí metod XPS, LEED, AFM. Vrstvy budou připravovány s ohledem na aplikace v oblasti plazmoniky.

Cíle bakalářské práce:

V rámci práce bude provedena rešeršní studie ultratenkých vrstev Au na Si. Během práce bude realizována depozice Au v podmínkách UHV a bude provedena detekce a kalibrace atomárních svazků Au. Pro detekci svazků budou užity vhodné metody jako například krystalová měrka, LEED, ToF a XPS. Dále budou připraveny ultra tenké vrstvy Au při různých podmínkách (teplota substrátu, povrch substrátu). Práce bude směřována k přípravě vhodných povrchů a nanostruktur pro plazmoniku a k substrátům užívaných pro přípravu nanodrátu.

Seznam odborné literatury:

- [1] Jon R. Arthur, Molecular beam epitaxy, Surface Science, 500, (2002), pp 189-217.
- [2] J. A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, (2000).
- [3] H. Pauly, Atom, Molecule, and Cluster Beams I., Springer Berlin, (2000).

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 19.11.2010

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Obsahem této práce je studium růstu ultratenkých vrstev zlata na křemíku. Vrstvy byly připraveny metodou molekulární svazkové epitaxe (Molecular beam epitaxy–MBE) v podmínkách ultravysokého vakua na různě modifikované křemíkové substráty za různých teplot. Následná analýza získaných vzorků byla zaměřena na zkoumání morfologie (SEM, AFM) a chemického složení vzniklého povrchu (XPS). Vyhodnocení naměřených dat přispívá k popisu a porozumění některým procesům probíhajícím při depozici zlata na povrchu substrátu. Získané výsledky zároveň poskytují východisko dalším experimentům a potenciálním aplikacím.

Summary

The aim of this thesis is to study growth of ultrathin gold layers prepared by MBE (Molecular beam epitaxy) technique in UHV conditions. Differently modified silicon served as a substrate and depositions were carried out at different temperatures of a substrate. Samples were analyzed using SEM and AFM for morphology. X-ray photoelectron spectra were taken for chemical analysis. Gathered data and their evaluation contribute to description and understanding of some processes during deposition on substrate surface. Experimental data and conclusions also provide basis for further experiments and development of potential applications.

Klíčová slova

Au, Si, MBE, LEED, ToF, AFM, UHV.

Keywords

Au, Si, MBE, LEED, ToF, AFM, UHV.

BERÁNEK, J. *Studium růstu ultratenkých vrstev Au*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 47 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jindřicha Macha, PhD., a že všechny podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedené v seznamu literatury.

Jiří Beránek

Rád bych poděkoval především Ing. Jindřichu Machovi, PhD. za odborné vedení a cenné připomínky. Dále pak Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za podnětné konzultace a za poskytnutí odborné literatury a konečně Ing. Josefu Polčákovi, Mgr. Tomáši Šamořilovi a Ing. Davidu Škodovi, PhD. za jejich ochotu a pomoc s některými experimenty.

Jiří Beránek

Obsah

Úvod	8
1 Depoziční techniky a efúze plynu	9
1.1 MBE	9
1.2 Efúzní tok plynu	11
2 Růst tenkých vrstev při MBE	13
2.1 Procesy na povrchu substrátu	13
2.2 Termodynamický přístup	15
2.2.1 Nukleace	17
2.2.2 Coarsening	18
2.3 Kinetický přístup	19
3 Metody analýzy povrchů a tenkých vrstev	20
3.1 Elektronová mikroskopie	20
3.2 Rentgenovská spektroskopie	20
3.3 Mikroskopie atomárních sil	23
4 Zařízení pro depozice a příprava substrátů	24
4.1 UHV Aparatura	24
4.2 Efúzní cela	24
4.3 Kalibrace efúzní cely	26
4.3.1 Detekce atomárního svazku	26
4.3.2 Měření rychlosti depozice	27
4.4 Příprava substrátů	28
4.4.1 Si(111) δ H	29
4.4.2 Si(111) s 2 nm SiO ₂	29
4.4.3 Si(111) 7x7	29
5 Dosažené výsledky	30
5.1 Si(111) s nativní vrstvou SiO ₂	30

<i>OBSAH</i>	7
5.2 Si(111) δ H	31
5.3 Si(111) 7x7	32
5.4 Vliv teploty na ultratenké vrstvy Au na Si(111)	33
5.5 Vznik vazby Au-Si	33
Závěr	45
Seznam literatury	46

Úvod

Předkládaná práce svou náplní spadá do oborů fyziky tenkých vrstev. Toto odvětví se významně rozvinulo díky rozsáhlému využití v polovodičovém průmyslu, zejména při vývoji a výrobě integrovaných obvodů. Sofistikované depoziční metody umožňují vytvářet kvalitní a ostrá rozhraní vrstev a rozšiřují možnosti výroby komplexnějších součástek pro mikroelektroniku. Ve fotovoltaice mají velký význam tzv. multivrstvy. Ty jsou tvořeny sérií několika tenkých vrstev (obecně z různých materiálů a o různých tloušťkách), které na sebe těsně navazují.

Zlato je svými vlastnostmi vhodné pro mnoho různých aplikací. Pro svoji dobrou elektrickou vodivost a chemickou stabilitu je vhodné například k výrobě elektrických kontaktů v elektrotechnice a mikroelektrotechnice. Díky nereaktivnosti může sloužit také jako pasivační vrstva. V oblasti nanotechnologií je zvláště významné pro výzkum v oblasti plasmoniky. Trojvrstvy Au/Co/Au vykazují dobré magnetooptické vlastnosti [8]. Kuličky zlata o rozměrech několika set nanometrů se používají v solárních článcích pro zvýšení jejich efektivity. Zlaté kuličky nacházejí uplatnění také jako katalyzátory pro růst křemíkových nanovláken [15].

Cílem této práce je studovat ultratenké vrstvy zlata, připravené pomocí molekulární svazkové epitaxe na různých substrátech, jako předstupeň k některým z výše uvedených aplikací.

První kapitola obsahuje stručnou charakteristiku metody MBE a jsou zde sebrány některé nároky kladené na podmínky při depozicích za použití efúzních zdrojů. Proces růstu tenkých vrstev při MBE je popsán ve druhé kapitole. Také jsou zde uvedeny modely, které vysvětlují formování povrchových struktur z hlediska termodynamického a kinetického. Obsahem třetí kapitoly je přehled analyzačních metod, použitých pro zkoumání tenkých vrstev, a je nastíněn jejich principu. Čtvrtá kapitola obsahuje popis nejdůležitějších zařízení pro depozice pomocí MBE, to jest UHV aparatury a efúzní cely, a jedna její část je věnována také popisu použitých substrátů. Naměřená data a výsledky analýzy růstu zlatých vrstev na různých upravených substrátech jsou shrnuty a diskutovány v závěrečné páté kapitole.

Kapitola 1

Depoziční techniky a efúze plynu

1.1 MBE

Depoziční techniky rozdělujeme podle způsobu, jakým jsou deponované částice dopravovány k substrátu, a to na PVD (*Physical vapour deposition*) a CVD (*Chemical vapour deposition*). U CVD metod jsou částice přivedeny k substrátu ve sloučenině (například křemík ve formě silanu). V blízkosti substrátu pak iniciujeme chemickou reakci nebo termální disociaci, aby došlo k narušení vazeb a na substrátu ulpěly jen požadované částice. Tato metoda je založena na chemických procesech. Při PVD putují částice od zdroje k substrátu bez jakékoliv chemické změny a metoda je založena na fyzikálních procesech.

Molekulární svazková epitaxe (MBE – *Molecular beam epitaxy*) patří mezi PVD techniky. Termín *epitaxe* znamená, že rozložení atomů nanášené vrstvy navazuje na povrchové uspořádání atomů substrátu. Vrstvy rostou velmi pomalu, jejich tloušťka (míra pokrytí substrátu) je dobře kontrolovatelná a vyznačují se výraznou čistotou. Základními prvky MBE jsou UHV (*Ultrahigh vacuum*) aparatura a atomární zdroj. Schématický náčrt typické, komerčně dostupné MBE aparatury je na obrázku (1.1).

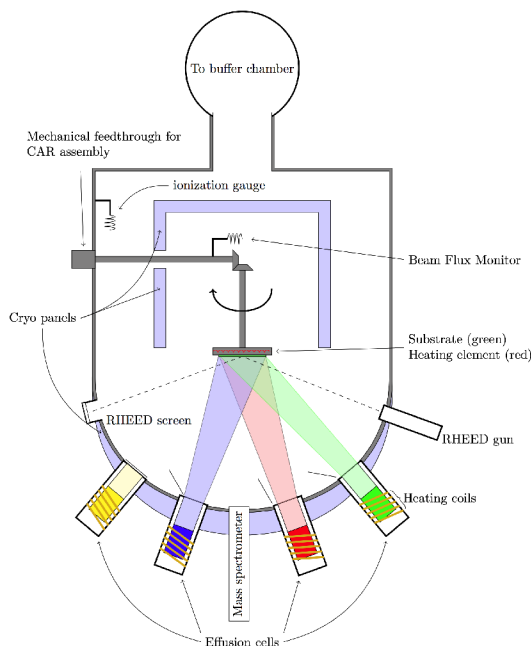
Hlavním znakem MBE je svazková povaha toku deponovaných částic mezi zdrojem a substrátem. Svazek nesmí být degradován srážkami s jinými částicemi. Z tohoto požadavku plyne podmínka pro střední volnou dráhu¹ L částice v depoziční komoře. Musí tedy platit

$$L \geq D, \quad (1.1)$$

kde D je vzdálenost mezi zdrojem svazku a substrátem. Z kinetické teorie plynů (viz např. [9]) vyplývá vztah pro střední volnou dráhu v závislosti na tlaku p .

$$L = \frac{k_B T}{2\pi p d}, \quad (1.2)$$

¹Střední volná dráha je definována jako střední vzdálenost, kterou částice urazí mezi dvěma srážkami.



Obrázek 1.1: Schéma typické MBE aparatury. Obrázek převzat z [13]

kde T je teplota, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta a d je poloměr částic. Ve standardních MBE aparaturách je vzdálenost místa vzniku svazku k substrátu přibližně $D = 0,2 \text{ m}$. Je tedy třeba určit maximální přípustnou hodnotu reziduálního tlaku v komoře odpovídající této vzdálenosti při platnosti podmínky (1.1). Konkrétní odvození je provedeno v [1]. Výsledná hodnota reziduálního tlaku je v řádu 10^{-2} Pa . Takže k degradaci svazku srážkami přestává docházet už v podmínkách vysokého vakuu.

Požadavek na ultravysoké vakuu plyne z podmínky čistoty vznikající napařované vrstvy spolu s nízkou rychlostí růstu. Povrch substrátu je vystaven všem částicím nacházejícím se v komoře, a tak na něm ulpívají i částice reziduálního plynu. Abychom kvantifikovali tento efekt (viz. [3]), vyjádříme tok částic Φ jednotkovou plochou při daném tlaku, který je dán Hertzovou-Knudsenovou rovnicí

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (1.3)$$

Vezmeme-li v úvahu, že hustota atomů na povrchu substrátu je řádově 10^{15} cm^{-2} , můžeme tok částic vyjádřit v monovrstvách (ML) za sekundu. Pro molekuly N_2 s hmotností $m = 28 \text{ amu}$ a teplotu $T = 300 \text{ K}$ dostáváme

$$\Phi = (2,86 \cdot 10^4 \text{ MLs}^{-1}) \cdot p, \quad (1.4)$$

kde okolní tlak p je v pascálech. Ze vztahu (1.4) plyne, že při tlaku $p = 10^{-4}$ Pa dopadne v průměru na každou molekulu za jednu sekundu jedna částice „nečistot“ z okolí, a pokud by každá zůstala adsorbovaná na povrchu, byl by za jednu sekundu pokryt jednou monovrstvou. Pro názornost se často používá veličina nazývaná doba monovrstvy t_M . Dokonale čistou vrstvu vytvořit nelze. V literatuře [1] je uveden vztah udávající kritérium čistoty při růstu ultratenkých vrstev, která by měla být postačující

$$t_M(d) = 10^5 t_M(n), \quad (1.5)$$

kde $t_M(d)$ je doba monovrstvy deponovaného materiálu a $t_M(n)$ je doba vzniku monovrstvy tvořené částicemi reziduálního plynu. To znamená, že epitaxní vrstva složená z 10^5 monovrstev bude kontaminována takovým množstvím částic, které by vytvořilo jednu monovrstvu. Protože u MBE požadujeme nízké rychlosti růstu epitaxních vrstev ($< 1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), vedou předchozí rovnice k maximálním hodnotám základních tlaků v komoře v řádech 10^{-8} – 10^{-9} Pa.

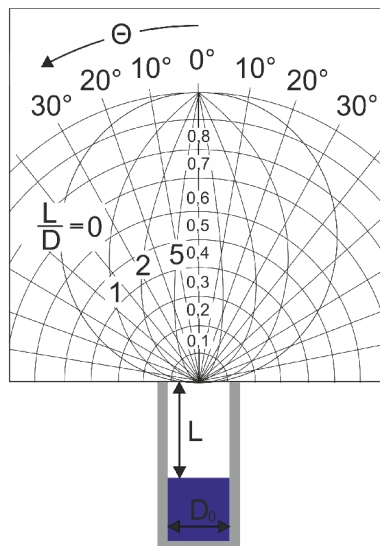
1.2 Efúzní tok plynu

Základem pro depoziční techniky pomocí MBE je vytvořit svazek částic s určitými definovanými parametry (tok částic, směr, rozbíhavost, . . .). Částice jsou získávány vypařováním z materiálu, který je ohříván. Teoretický popis vypařování byl, na základě řady experimentů, rozvinut Hertzem a Knudsenem na přelomu 19. a 20. století. Zásadním výsledkem je po nich nazvaná rovnice (1.3) spolu se zjištěním, že rychlost vypařování částic z kapaliny dosahuje určité maximální hodnoty při jisté teplotě a tato rychlost nemůže být překročena, nezávisle na množství dodávaného tepla [1]. Až později bylo ukázáno, že Hertzova–Knudsenova rovnice platí i pro vypařování z povrchu pevných látek.

Efúzní tok je konkrétním módem vypařování, kdy částice jsou generovány v izotermické oblasti s rovnovážnou hodnotou tlaku. Rozdělení jejich rychlostí je dáno Maxwellovou–Boltzmannovou statistikou. Tuto oblast opouštějí otvorem, jehož průměr je méně než desetinou střední volné dráhy částic v oblasti vzniku, a částice se nikde nerozptylují ani neadsorbují². Jsou-li splněny tyto podmínky, lze částicím vystupujícího svazku přiřadit střední energii danou teplotou místa jejich vzniku. Zachovávají si rovněž Maxwellovo rozdělení rychlostí. Hustota toku částic z otvoru v závislosti na prostorovém úhlu je popsána kosinovým rozdělením³, ilustrovaným na obrázku (1.2). To znamená, že tlak uvnitř svazku (resp. koncentrace částic) klesá s úhlem Θ jako funkce $\cos \Theta$. Zdrojům generujícím takovéto svazky se někdy říká

²Podmínky pro efúzní tok plynu a rozdíly mezi vypařováním a efúzí jsou blíže rozebrány např. v [10]

³Nebo též Lambertovým zákonem



Obrázek 1.2: Úhlové rozložení toku částic z cylindrické efúzní cely o poloměru D_0 .
Obrázek převzat z [1].

knudsenovy zdroje. Typickým knudsenovým zdrojem je právě efúzní cely používaná během experimentální části této práce.

Kapitola 2

Růst tenkých vrstev při MBE

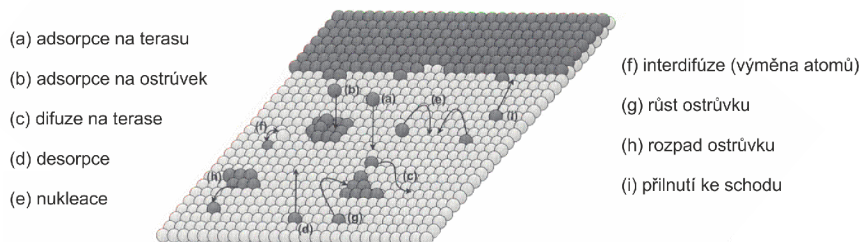
Růst tenkých vrstev se odehrává na povrchu materiálu, který je specifický svým uspořádáním. Rozložení objemových atomů v krystalické látce je dáno vazbami mezi atomy. Díky pravidelnosti je můžeme popsat krystalovou mřížkou a tzv. bází¹. Při studiu vlastností takovýchto látek často pro jednoduchost předpokládáme, že jsou nekonečně velké. Z tohoto pohledu je povrch v podstatě krystalovou poruchou, protože narušuje pravidelnost mřížky. Atomy na rozhraní nad sebou již nemají další odpovídající vrstvu atomů, se kterými by se mohly vázat, a proto se přeuspořádají do jiné struktury, která je energeticky stabilní, a naplní vazební nároky povrchových atomů. Takto vzniklé povrchové uspořádání často narušuje translační symetrii povrchu krystalu a nazývá se *rekonstrukce*. Geometrickou strukturou povrchu, tedy rozložením atomů, je zároveň dána elektronová struktura, a tím i rozložení volných vazeb (*binding sites*) materiálu. Tato skutečnost je jedním z klíčů k pochopení některých principů selektivního růstu a uspořádávání deponovaných atomů.

V následujícím textu je nejpve na základě jednodušších modelů popsán proces adsorpce a následného formování atomů do větších struktur. Dále je z hlediska termodynamiky a kinetického modelu detailněji rozebrán vliv povrchu kapaliny na formování větších útvarů.

2.1 Procesy na povrchu substrátu

Epitaxní růst při PVD obecně probíhá v termodynamicky nerovnovážných podmínkách. Atomy dopadající na substrát mají termální energii odpovídající teplotě zdroje. Děje na povrchu substrátu ilustruje obrázek (2.1).

¹Báze je skupina atomů spojená s každým mřížkovým bodem. Jejím opakováním v prostoru je vytvořena krystalová struktura (citováno z [2]).



Obrázek 2.1: Základní procesy během epitaxního růstu. Obrázek převzat z [4].

Výsledek interakce dopadajících atomů s povrchem lze zjednodušeně popsat akomodačním koeficientem a koeficientem ulpění. Akomodační koeficient a je dán následující rovnicí

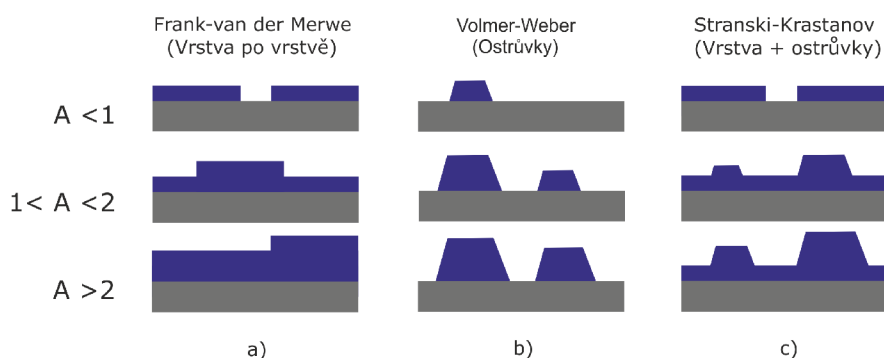
$$a = \frac{T_i - T_f}{T_i - T_s}, \quad (2.1)$$

kde T_i je teplota dopadajícího atomu, T_f je teplota po interakci s povrchem a T_s je teplota povrchu. Tento způsob popisu výměny energie zavedl Knudsen a setkáme se s ním ve starší literatuře (např. v [1]). V novějších knihách [3] je podán přesnější výklad na základě pravděpodobnosti výměny energie rozložené do různých stupňů volnosti molekul. V případě, kdy je uvažována jen translační energie dopadající molekuly, dává dobrou představu takzvaný *hard cube model* (viz [3], str. 153). Poměr adsorbovaných atomů n_{ad} vůči všem, které dopadají na povrch n_{dop} , je koeficientem ulpění (*sticking coefficient*)

$$s = \frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{dop}}}. \quad (2.2)$$

Atom adsorbovaný na povrchu má stále nenulovou pravděpodobnost, že z povrchu desorbuje. Například při vysokých teplotách substrátu (akomodační koeficient se blíží jedničce, tedy platí, že $T_f \approx T_s$) může být koeficient ulpění velmi malé číslo. Atomy na povrchu mají totiž velkou energii, a tudíž větší pravděpodobnost desorpce.

Síly, kterými může být částice vázána k jiné látce, jsou dvojího druhu. První jsou fyzikální povahy, kdy atomy jsou přitahovány van der Waalsovskými silami, které jsou způsobeny dipól–dipólovou interakcí. Takto vzniklá vazba je poměrně slabá. Tomuto způsobu navázání říkáme *fyzisorpce*. Naproti tomu *chemisorpce* nastává při vazbě prostřednictvím valenčních elektronů, tedy vytvořením chemické vazby. Stav, kdy je částice vázána fyzisorpčně, je metastabilní a v celkovém interakčním potenciálu je jen lokálním minimem. Proto u reaktivních prvků často slouží jako prekurzor k chemisorpci, která je stavem stabilním.



Obrázek 2.2: Růstové módy. Veličina A udává pokrytí v monovrstvách.

Byly popsány tři módy růstu tenkých vrstev. Způsob jejich formování je dán poměrem přitažlivých sil mezi dvojicemi depozit – substrát a depozit – depozit.

- Pokud převažuje interakce depozit – depozit, atomy se formují do podoby vrstvy. Jakmile je povrch pokrytý, další atomy nasedají stejným způsobem ve vrstvách, ale druhá vrstva je vázána slaběji než první. Tento mód se nazývá Frankův-van der Merwův mód (obrázek 2.2 a) a je pozorován především u systémů, kde depozit i substrát je kov nebo polovodič.
- Je-li silnější vzájemná přitažlivá interakce mezi ulpívajícími atomy mezi sebou než mezi atomy a povrchem, dochází k růstu ostrůvků (viz obrázek 2.2 b) a hovoříme o Volmerově-Weberově módu růstu. Tento mód je typický například pro růst kovů na izolantech.
- Přechodným módem je Stranskiho-Krastanovův mód (obrázek 2.2 c), kdy je substrát nejprve pokryt několika monovrstvami deponovaného materiálu (tzv. *wetting layers*), které rostou způsobem vrstva po vrstvě a na těchto vrstvách se začnou tvořit ostrůvky. Růst po vrstvách je energeticky výhodný jen za určitých podmínek a ty mohou být během depozice snadno narušeny, což vede k změně růstového módu. Stranskiho-Krastanovův mód je nejčastěji pozorovaným růstovým módem.

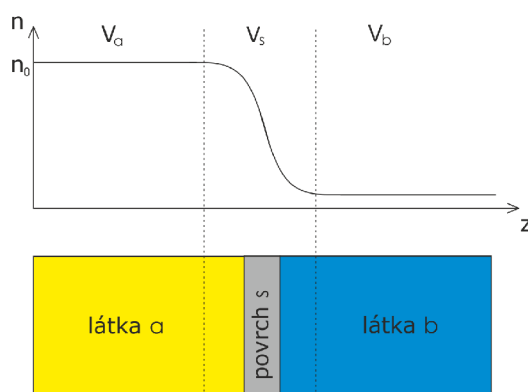
2.2 Termodynamický přístup

Základním konceptem, který se zabývá oblastí kapaliny a jejího rozhraní, je takzvaný Gibbsův model. Do podrobností je rozebrán např. v [3, 4]. Zde uvedu jen stručné odvození a vztahy důležité pro další výklad.

Klíčovým pojmem popisujícím termodynamický stav systému je Gibbsova energie G . Ta je dána vztahem mezi entalpií H a entropií S .

$$G = H - TS, \quad (2.3)$$

kde T je termodynamická teplota. Minimální hodnota Gibbsovy energie odpovídá rovnovážnému stavu systému, resp. jeho stabilní konfiguraci, které se systém snaží dosáhnout. Samovolné změny (procesy relaxace) jsou tedy vždy doprovázeny snížením hodnoty Gibbsovy energie.



Obrázek 2.3: Koncentrace částic látky a poblíž jejího povrchu. Na vodorovné ose je vzdálenost. Převzato z [4].

Označme oblast, v níž se nachází kapalina jako a , oblast zaujímanou jinou fází b a oblast mezi nimi jako s . Oblast s je přechodovým úsekem, tvořícím rozhraní mezi oběma látkami, kde klesá koncentrace částic z a (obrázek 2.3). Objem této oblasti považován za nekonečně malý². Celkový objem je tedy dán pouze následujícím součtem

$$V = V_a + V_b. \quad (2.4)$$

Gibbsovu energii celé soustavy lze vyjádřit jako součet Gibbsových energií jednotlivých oblastí, a ačkoliv „objem“ zaujímaný povrchem zanedbáváme, jeho příspěvek k celkovému termodynamickému potenciálu G je nenulový. Platí

$$G = G_a + G_b + G_s, \quad (2.5)$$

kde G_a , G_b , G_s je popořadě Gibbsova energie látky a , látky b a povrchu s . Energie uložená v povrchu je úměrná jeho ploše a koeficient úměrnosti je roven

$$\gamma = \frac{dG_s}{dA}, \quad (2.6)$$

²Existují případy ve kterých rozměry rozhraní nejsou zanedbány, například Guggenheimův model [4].

kde A je plocha rozhraní. Veličina γ se nazývá povrchové napětí nebo povrchová energie³. Pro změnu Gibbsovy energie povrchu platí

$$dG_s = -SdT + \mu dN_s + Ad\gamma, \quad (2.7)$$

kde S je entropie, μ je chemický potenciál a N_s je počet částic tvořících povrchovou vrstvu. Koeficient γ je vždy kladný, což odpovídá skutečnosti, že tvorba povrchu je energeticky nevýhodná. Zvětšování povrchu z hlediska částic látky a znamená, že více jejích atomů bude na povrchu a tedy méně výhodně vázaných oproti atomům v objemu. Snaha o minimalizaci energie v tomto případě znamená formování útvarů s co nejmenším povrchem.

2.2.1 Nukleace

Látky se brání změně fáze. Částice plynu se nesformují do kapek, protože proces utváření větších celků je spojen s hromaděním povrchové energie (viz rovnice 2.7). To platí, dokud kapka nebo ostrůvek nedosáhne určitého rozměru. Ten je dán kritickým poloměrem r_c . Od této hodnoty se naopak energeticky výhodnějším procesem stává přidávání dalších částic do objemu kapky a její růst. Závěry vyvozené z následujících úvah (převzato z [3]) jsou základem klasické teorie nukleace.

Změna Gibbsovy energie v důsledku vytvoření sférického útvaru z N atomů za konstantní teploty je

$$\Delta G = \mu dN - 4\pi r^2 \gamma, \quad (2.8)$$

kde r je poloměr útvaru. Počet atomů N je úměrný poloměru útvaru takto

$$N = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{N_A \rho}{M} = \frac{4\pi}{3} r^3 \bar{\rho}, \quad (2.9)$$

kde $\bar{\rho}$ je objemová hustota částic, tedy počet částic připadajících na jednotkový objem látky. N_A je Avogadrovo číslo, ρ je hustota a M je molární hmotnost. Vztah (2.9) dosadíme do (2.8) a derivováním podle N nebo r dostaneme vztah pro kritickou velikost ostrůvku

$$r_c = \frac{2\gamma}{\bar{\rho}\Delta\mu} \quad (2.10)$$

a

$$N_c = \frac{32\pi\gamma^3}{3\bar{\rho}\Delta\mu}, \quad (2.11)$$

kde r_c je kritický poloměr a N_c je kritický počet částic. Útvar o poloměru r_c je stabilní a pravděpodobnost, že se bude zvětšovat, je větší než pravděpodobnost, že jej

³U kapalin není třeba tyto pojmy rozlišovat, ale u pevných látek nemají stejný význam [3].

částice budou opouštět. Dosazením kritického poloměru do rovnice (2.8) dostáváme hodnotu difúzní bariéry $\Delta_{\max}G$

$$\Delta_{\max}G = \frac{4\pi r_c^2 \gamma}{3}. \quad (2.12)$$

Tato hodnota odpovídá energii nutné ke zformování ostrůvku s kritickým poloměrem. Tento vztah platí, pokud nejsou přítomna žádná další omezení⁴ a nukleace probíhá z plynné fáze. Rychlost nukleace η vykazuje arrheniovskou závislost na velikosti aktivační bariéry

$$\eta \propto \exp(\beta\Delta_{\max}G). \quad (2.13)$$

2.2.2 Coarsening

Termínem coarsening se v anglické literatuře označuje „zdrsňování“ povrchu vznikem ostrůvkovitých seskupení. Může probíhat dvěma způsoby. Jsou to *koalescence* a *Ostwaldovo zrání*.

Proces koalescence nastává za nerovnovážných podmínek (například během depozice kdy není zachována hmotnost) a jedná se o migraci klastrů po povrchu substrátu. Malé ostrůvky mají dostatečnou energii, aby se mohly pohybovat, a tento pohyb ustává s nárůstem jejich rozměrů. K tomu dochází vzájemnými srážkami, při kterých splývají dohromady.

Ostwaldovo zrání (*Ostwald ripening*) se projevuje při ustálených podmínkách a dochází k růstu velkých kuliček na úkor malých (hmotnost celé soustavy se ale nemění). K tomuto ději vede snaha o minimalizaci energie uložené v povrchu vzniklého útvaru, která je svázaná s jeho poloměrem křivosti. Tento vztah je popsán Kelvinovou rovnicí

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_m}{rRT}, \quad (2.14)$$

kde p je tlak okolí, p_0 je tlak nasycených par deponovaného materiálu, γ je povrchová energie, V_m je molární objem látky, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta a r je poloměr křivosti útvaru. Z rovnice (2.14) plyne, že se snižujícím se poloměrem útvaru klesá tlak nasycených par dané látky a atomy se budou snadněji vypařovat. Tímto mechanismem opouštějí povrchové atomy malé, energeticky nevýhodné útvary a znovu cestují po povrchu, kde se buď opět shlukují dohromady, nebo se přidávají k již existujícím větším útvarům. Ostwaldovo zrání ustává, když se na povrchu vytvoří jeden velký ostrůvek obsahující všechny částice.

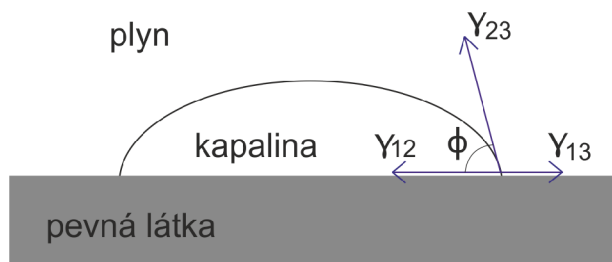
⁴Při formování kapky na povrchu pevné látky bude hodnota difúzní bariéry jiná vlivem přítomnosti rozhraní kapalina – pevná látka.

2.3 Kinetický přístup

Zabývejme se nyní případem, kdy látka ve formě kapaliny spočívá na povrchu pevné látky. Kontaktní úhel Φ je definován jako úhel, který svírá tečna k povrchu kapky v místě styku povrchu kapky a pevné látky s přímkou paralelní k povrchu pevné látky (viz obrázek 2.4). Veličinu γ lze zde chápat jako sílu na jednotkový rozměr délky rozhraní (viz [4], sec. 2.3). Rovnováha povrchových sil je vyjádřena Youngovým vztahem

$$\gamma_{23} \cos \Phi + \gamma_{12} = \gamma_{13}, \quad (2.15)$$

kde index 12 odpovídá rozhraní pevná látka-kapalina, 23 rozhraní plyn-kapalina a index 13 označuje rozhraní pevná látka-plyn. Zde se nabízí analogie se smáčivostí. Pro $\Phi = 0$ se atomy kapaliny rozprostřou po povrchu a smáčejí jej. Pokud je $\Phi > 0$ formují se částice do podoby ostrůvků a povrch nesmáčejí. Z pohledu adsorbovaných



Obrázek 2.4: Kapalina na povrchu pevné látky. Koeficienty γ znázorňují povrchová napětí v místech styku látek. Převzato z [3].

atomů je výsledná smáčivost, resp. nesmáčivost, kapaliny výsledkem vzájemných interakcí mezi atomy. Vraťme se k původnímu označení, kdy atomy kapaliny jsou značeny písmenem a a atomy pevné látky zaujímají oblast fáze b . Pak můžeme říci, že převládá-li síla vazby mezi atomy $a-a$ nad $a-b$, budou se atomy kapaliny vázat mezi sebou. Vznikající kapka minimalizuje povrch s vazbami $a-b$, tedy místo, kde je v kontaktu s pevnou látkou. Převládá-li vazba $a-b$ nad $a-a$, budou se atomy kapaliny rozkládat po celém povrchu a vytvoří smáčivý povrch.

Kapitola 3

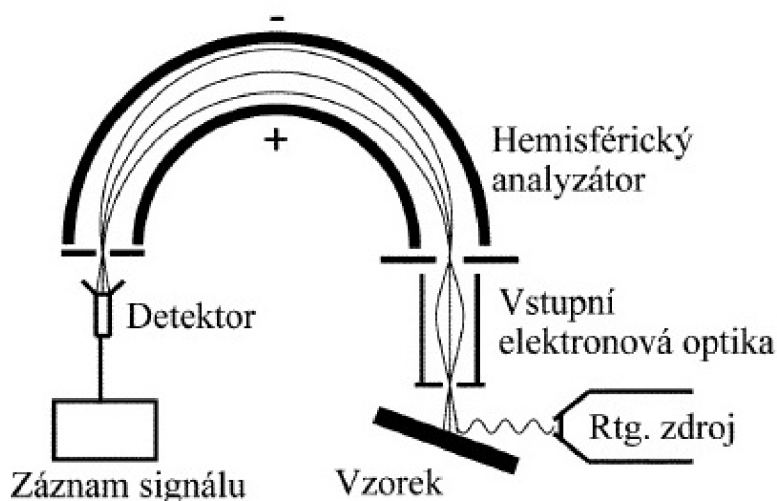
Metody analýzy povrchů a tenkých vrstev

3.1 Elektronová mikroskopie

Studium růstu ultratenkých vrstev, které jsou středem zájmu této práce, vyžaduje pokročilé analyzační metody schopné rozlišovat na zkoumaných površích jednotlivé objekty už od rozměrů pohybujících se v jednotkách nanometru. Jednou z metod pro studium morfologie je elektronová mikroskopie. Ta výrazně posunula možnosti zobrazovacích technik tam, kde optická mikroskopie narazila na difrakční omezení spojené s vlnovou délkou světla. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM – *Scanning electron microscopy*) používá místo světla svazek elektronů, kterým rastruje po povrchu zkoumaného vzorku. Urychlovací potenciál je možné měnit v rozsahu 10^2 – 10^5 V. V místě dopadu svazku jsou z materiálu vyrazeny tzv. sekundární elektrony. Tyto elektrony jsou sbírány elektrostatickým polem do detektoru. Vznikající obraz je závislostí intenzity signálu sekundárních elektronů na pozici primárního rastrovacího svazku na vzorku. Rozlišení jednotek nanometrů je sice na hranici současných možností elektronové mikroskopie, ovšem u objektů desetkrát až stokrát větších lze již dobře pozorovat struktury a plošky na jejich povrchu. Výhodou je také možnost zobrazit zkoumaný vzorek pod různými úhly. Toho je dosaženo náklonem držáku vzorků vůči výstupní optice elektronového mikroskopu.

3.2 Rentgenovská spektroskopie

Cenným nástrojem pro chemickou analýzu povrchu je rentgenovská spektroskopie (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*). Ve starší literatuře (např. v [7]) se můžeme setkat s pojmenováním ESCA (*Electron spectroscopy for chemical analysis*). Schématické uspořádání je na obrázku (3.1).



Obrázek 3.1: Schéma aparatury pro rentgenovou spektroskopii. Převzato z [6].

Na vzorek dopadá měkké rentgenové záření, jehož energie zhruba odpovídá vazebným energiím elektronů ve vnitřních slupkách atomů. Rentgenové fotony pronikají do hloubky několika mikrometrů pod povrch materiálu a mohou být pohlceny vnitřními elektrony atomů. Z atomu je pak emitován elektron, tzv. fotoelektron, s určitou kinetickou energií. Materiál opouští jen elektrony vzniklé v hloubce ne větší než několik nanometrů. Tento proces je v prvním přiblížení popsán Einsteino-
vou rovnicí

$$E_K = h\omega - E_B, \quad (3.1)$$

kde E_K je kinetická energie emitovaného elektronu, $h\omega$ je energie absorbovaného fotonu a E_B je vazebná energie elektronu, která je specifická pro každý prvek. Klíčem k jejímu určení je změřit kinetickou energii emitovaných fotoelektronů. K tomu slouží analyzátor kinetické energie spolu s detektorem. Měření musejí být prováděna ve vakuu s hodnotou tlaku lepší než $p < 10^{-6}$ Pa, aby střední volná dráha elektronů vylétujících z materiálu byla delší než vzdálenost k detektoru a současně aby byla zachována čistota vzorku. Pro XPS je převážně používán hemisférický analyzátor. Jde o soustavu dvou hemisférických elektrod o různých poloměrech se stejným středem. Na každou z nich je přiveden určitý potenciál, takže dráha elektronu vstupujícího do analyzátoru je zakřívována.

Teoreticky by výstupní optikou měly vylétat jen elektrony s konkrétní hodnotou energie a ostatní by měly dopadnout na stěny analyzátoru. V ideálním případě bychom byli schopni detekovat čáry, nebo velice úzké píky maximální intenzity signálu. Ve skutečnosti proletí analyzáto-
rem elektrony s určitým intervalem energií. Ty de-

tekujeme na chanelltronu a zaznamenáváme intenzitu signálu v závislosti na kinetické energii, kterou vybírá spektrometr hodnotami potenciálů na stěnách elektrod. Nárůst šířky píků ve fotoelektronovém spektru a přítomnost šumu má více příčin. Používané charakteristické rentgenovské záření má samo o sobě určitou pološířku. Navíc dochází k mnohonásobným kolizím některých fotoelektronů. Projevují se i nedokonalosti analyzátoru a další jevy. Výsledný pík ve fotoelektronovém spektru je pak konvolucí Lorentzova a Gaussova píku [6].

Navíc lze ve spektru najít píky, které vznikají jiným než výše uvedeným způsobem. Jsou to například signály od tzv. Augerovských elektronů. Tyto elektrony jsou z atomů emitovány složitějším procesem, kdy absorpcí fotonu nejprve vznikne prázdná hladina v některé vnitřní slupce atomu. Ta je následně zaplněna elektronem z vyšších hladin a až při tomto přechodu je z atomu emitován augerův elektron. Na detekci těchto elektronů je založena Augerovská spektroskopie (AES – *Auger electron spectroscopy*). V XPS spektru typicky tvoří píky malých intenzit.

Dále v XPS spektru najdeme tzv. satelitní píky kopírující hlavní píky tvarem a vzájemným rozložením, ovšem posunuté směrem k nižší vazebné energii. Vznikají v důsledku nemonochromatickosti rentgenového záření. Kvůli existenci spinu elektronu jsou některé energetické hladiny rozštěpeny. Ve spektru je pak vidíme jako dublety. Tento jev nastává pro všechny stavy elektronu s nenulovým vedlejším kvantovým číslem $l \neq 0$. Pík buďto vidíme jako dvojitý, nebo se může stát, že píky jsou tak blízko sebe, že kvůli rozlišení spektrometru je nelze odlišit a vidíme jeden široký pík (například Si2p).

Ačkoliv technika XPS pracuje s vnitřními elektrony atomů, které cítí především síly od samotného jádra atomu, dojde při chemickém navázání prvku k malému posuvu jeho píků v řádech desetin až jednotek elektronvltu. Tento tzv. chemický posuv je dobře měřitelný a můžeme takto identifikovat vzniklé chemické vazby.

Integrace píků podle energie dává hodnotu, odpovídající množství prvku na studovaném místě vzorku. Tomuto výpočtu musí předcházet nafitování vhodného pozadí a jeho odečtení od měřeného píku. Protože intenzita rentgenového záření není při každém měření vždy stejná, není možné porovnávat jednotlivé píky z různých měření, ale lze sledovat poměry ploch pod různými píky v jednom spektru. Tento údaj je již mezi jednotlivými spektry porovnatelný. Toho lze využít například při experimentech, kdy se sledují změny na vzorku bezprostředně po vystavení teplotě, tzv. žíhání. Tímto postupem můžeme pozorovat změny intenzit signálu určitých prvků na povrchu v důsledku změny uspořádání povrchových struktur, desorpce, difuze atd.

Pomocí XPS lze určit i tloušťku vrstvy tak, že měříme více spekter v jednom místě pro různé úhly vzorku vůči analyzátoru.

3.3 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil patří do kategorie SPM (*Scanning probe microscopy*). AFM (*Atomic force microscopy*) je technikou, která umožňuje měření topografie a dalších vlastností povrchu s atomárním rozlišením. Sondou, která zkoumá povrch, je raménko (*cantilever*) zakončené hrotem, na jehož špičce se v ideálním případě nachází jediný atom. Vychýlení raménka je sledováno laserovým paprskem, který se od něj odrazí na fotocitlivou segmentovanou diodu. Výchylka se projeví změnou proudu diodou.

V kontaktním módu se hrot přímo dotýká povrchu, přitlačován určitou silou, a piezoskenery pohybuje se vzorkem. Sledováním změn prohnutí raménka v závislosti na poloze na vzorku získáváme informace o topografii.

Raménko má z výroby svými geometrickými a materiálovými charakteristikami určenou vlastní frekvenci kmitání. Toho lze využít v takzvaném bezkontaktním módu měření. Přiblíží-li se kmitající raménko k povrchu vzorku, ocitne se v poli působení krátkodosahových meziatomových sil, popsáném Lennardovým-Jonesovým potenciálem (viz [2], str 96). Silové působení povrchu se projeví změnou frekvence. V tomto módu se hrot nedotýká povrchu.

Je třeba zmínit, že provádíme-li měření na vzduchu, vytvoří se na povrchu zkoumaného vzorku vždy vrstvička nečistot a zkondenzované vlhkosti z okolí. Řešením je umístit AFM ve vakuové aparatuře, což si klade speciální nároky na jeho konstrukční řešení a použité materiály. Existuje ještě možnost měřit v přechodném módu, kdy raménko kmitá nad vzorkem jako v bezkontaktním režimu, ale amplitudu kmitů zvětšíme tak, že se hrot dotkne povrchu a může proniknout povrchovou vrstvou vodních par a nečistot. Tento přechodný mód se nazývá *tapping mode*.

AFM se ukázalo být mnohostrannou technikou pro analýzu povrchů, která ve svých modifikacích umožňuje měřit mnoho jeho různých vlastností. Například měření lokální vodivosti (*current sensing AFM*), rozložení náboje a výstupní práce pomocí kelvinovské mikroskopie (*KFM – Kelvin force microscopy*) a další.

Kapitola 4

Zařízení pro depozice a příprava substrátů

4.1 UHV Aparatura

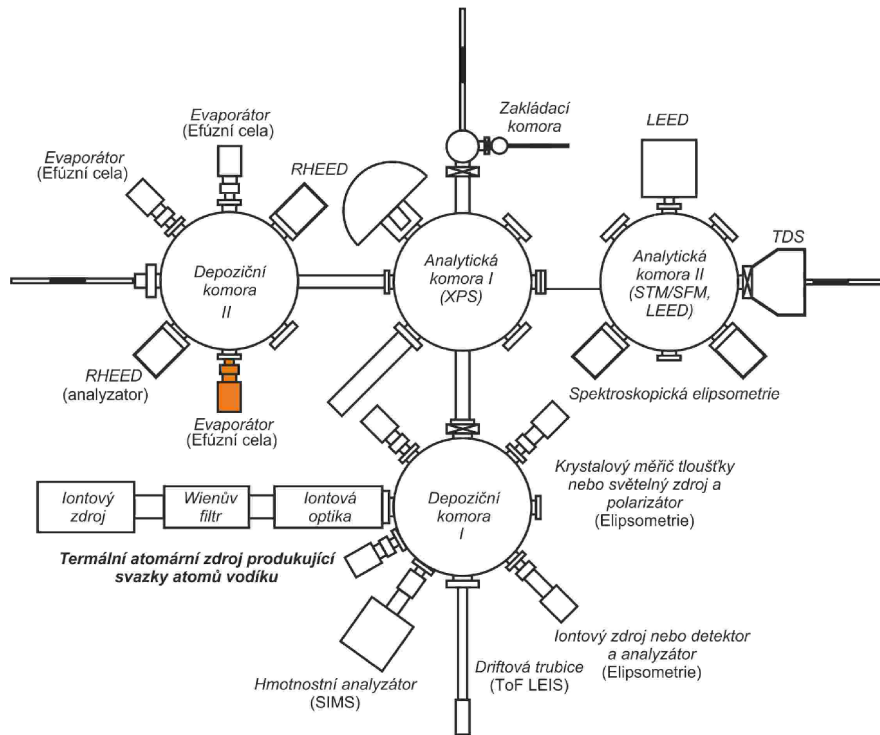
Pro přípravu vzorků byla použita ultravakuová aparatura v laboratoři pevných látek a povrchů na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Její schématický náčrt je na obrázku (4.1). Aparatura je tvořena systémem navzájem propojených komor mezi nimiž jsou ventily. Požadovanou hodnotou základního tlaku je dána jejich konstrukční specifičnost, zejména použité materiály a způsoby čerpání.

Pro depozice zlata pomocí epitaxe z molekulárního svazku je určena komora označená na obrázku (4.1) jako Depoziční komora II. Základní tlak v této komoře se pohybuje v řádu 10^{-8} Pa a odpovídá tedy podmínkám ultravysokého vakua.

4.2 Efúzní cela

Efúzní cela je zařízení pro vytváření směrovaného svazku neutrálních částic. Částice jsou získávány vypařováním daného materiálu umístěného uvnitř efúzní cely a kolimátorem je vybrána ta část atomů, které mají správný směr. Efúzní cela použitá pro depozice zlata je schématicky znázorněna na obrázku (4.2).

Jejími hlavními částmi jsou kalíšek (na obrázku zeleně) z pyrolitického nitridu boru (PBN), thoriem pokryté wolframové vlákno, a kolimační trubice. Vlákno a kalíšek jsou umístěny ve válcovitém pouzdře vyrobeném z tzv. *free oxygen copper* (F.O.Cu), což je vysoce čistá měď s dobrou tepelnou vodivostí. Odvod tepla je důležitý pro udržení stabilních podmínek uvnitř cely. Princip činnosti je následující. Na kalíšek s deponovaným materiálem je průchodkou přivedeno napětí $U_k = 800$ V. Vlákno je žhveno proudem přibližně $I_v = 2$ A a termoemisi jsou z něj generovány elektrony. Tyto termoemisi elektrony jsou urychlovány kladným potenciálem smě-



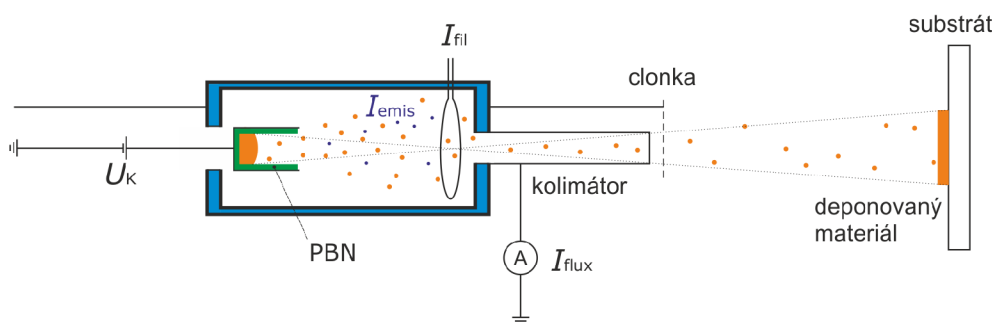
Obrázek 4.1: Schématický náčrt Ultravakuové aparatury Ústavu fyzikálního inženýrství. Efúzní cela pro depozice zlata je znázorněna žlutě.

rem ke kalíšku a ty, jenž na něj dopadnou, vytvářejí emisní proud I_{emis} . Výkon P , kterým je ohříván kalíšek, je pak dán součinem

$$P = U_k \cdot I_{\text{emis}}. \quad (4.1)$$

Materiál umístěný v kalíšku se vlivem vysoké teploty vypařuje. Rozdělení rychlostí takto vzniklých částic je Maxwellovo a rozdělení směrů je kosinové, jak je popsáno v části (1.2). Velké množství částic dopadne na vnitřní stěny efúzní cely. Jen určitá část má správný směr, aby prošla kolimátorem, a tyto částice pak tvoří vystupující svazek. Část z nich může být v oblasti mezi kalíškem a vláknem ionizována srážkou s termoemisními elektrony urychlovanými ke kalíšku. Takto vznikne mezi částicemi určitý podíl iontů, který je úměrný počtu neutrálních atomů. Ionty dopadající na stěny kolimátoru vytvářejí elektrický proud I_{flux} . Tento proud je úměrný toku neutrálních částic ke vzorku. Termální energie částic ve vystupujícím svazku je typicky 0,1 – 1 eV. Pro reálné efúzní zdroje požadujeme, aby se částice při průchodu kolimačními trubicemi nesrážely. Tedy platí podmínka

$$\Lambda \leq L, \quad (4.2)$$



Obrázek 4.2: Schéma efúzní cely.

kde Λ je délka kolimátoru a L je střední volná dráha. Pokud je tato podmínka splněna, svazek si zachovává vlastnosti popsané v sekci (1.2).

Rozbíhavost svazku a šířka stopy, ve vzdálenosti, kde umístíme substrát, je závislá na geometrii zdroje a poloze kalíšku a kolimátoru. Čím delší je kolimátor, tím je svazek užší, resp. směrovější.

Před ústím kolimátoru je mechanická clonka, tzv. *shutter*, kterou lze řídit začátek a konec depozice. To je podstatné kvůli reprodukovatelnosti experimentu. Před zahájením depozice je třeba dosáhnout ustálených parametrů svazku (I_{flux}). Cella je napojena na řídicí jednotku. Ta umožňuje měnit hodnoty U_k , I_{emis} a současně měří teplotu uvnitř cely a proud I_{flux} mezi kolimátorem a zemí.

4.3 Kalibrace efúzní cely

Před začátkem této práce nebyla efúzní cely používána. Prvním depozicemi sloužily ke kalibraci a stanovení vhodných parametrů experimentu. Přípravná fáze zahrnovala detekci svazku, měření rychlosti depozice a testování provozních vlastností zařízení (stabilita generovaného svazku v průběhu depozice, funkčnost chlazení a elektroniky).

4.3.1 Detekce atomárního svazku

Detekce atomárního svazku Au obnáší provedení depozic při různých pozicích substrátu vzhledem k efúzní cele. Vrstva napařeného zlata je na křemíku často dobře rozpoznatelná pouhým okem, takže k určení optimální polohy substrátu není zapotřebí žádných složitých metod. Stopa je kruhového charakteru, takže stačilo lokalizovat její okraj a pak opravit pozici substrátu tak, aby střed stopy co nejlépe souhlasil se středem vzorečku. Takto byla určena pozice držáku vzorku v depoziční

komoře pro následující experimenty. Souřadnice $[x, y, z]$ jsou prostorové souřadnice na používaném manipulátoru a Φ je polární úhel.

$$x = 11 \text{ mm}$$

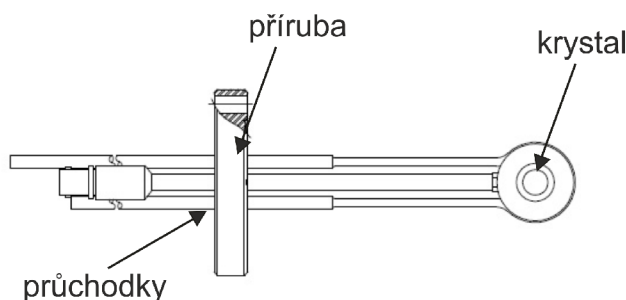
$$y = 15 \text{ mm}$$

$$z = 500 \text{ mm}$$

$$\Phi = 155^\circ$$

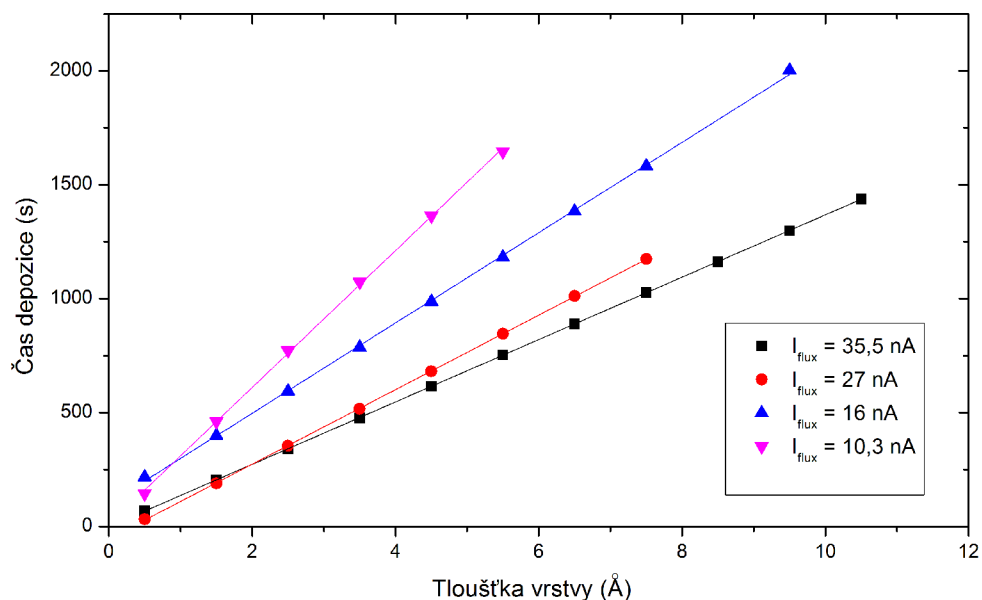
4.3.2 Měření rychlosti depozice

Zásadním parametrem pro depozice tenkých vrstev je rychlost jejich růstu, přesněji rychlost, s jakou se deponovaný materiál hromadí na substrátu. Pro měření rychlosti depozice byl použit krystalový měřič typ STM-100, jehož výrobcem je firma “Sycon Instruments”. Schématický náčrt zařízení je na obrázku (4.3).



Obrázek 4.3: Schématický náčrt zařízení STM-100 pro měření rychlosti depozice. Obrázek převzat z [11]

Nejdůležitější částí měřiče je krystal, který kmitá na své vlastní frekvenci. Tato frekvence je snímána elektronikou. Krystalový měřič nastavíme tak, aby svazek z atomárního zdroje dopadal na krystal. Při depozici budou na krystalu ulpívat atomy, čímž se bude měnit jeho hmotnost. To se projeví změnou vlastní frekvence jeho kmitání, která je sledována elektronikou. Měřením tloušťky vrstvy v závislosti na čase pomocí STM-100 byl získán graf na obrázku (4.4). Různé křivky odpovídají různým hodnotám I_{flux} . Z opakovaných měření se ukázalo se, že parametr I_{flux} je spolehlivým údajem charakterizujícím depoziční rychlost. I když ostatní parametry (výkon P) se mohou během depozic měnit, lze konstatovat, že zachováním stejné hodnoty I_{flux} se zachová i rychlost depozice. Pro další depozice jsme jako vyhovující zvolili hodnotu $I_{\text{flux}} = 16 \text{ nA}$.



Obrázek 4.4: Měření rychlosti růstu vrstev při depozici pro různé hodnoty parametru I_{flux} .

V průběhu kalibrace efúzní cely a testovacích depozic se nevyskytly žádné závady. Spektrum získané metodou LEIS odhalilo nehomogenní rozložení zlata na vzorku. Následně byl proveden posuv kalíšku o 6 mm směrem ke kolimátoru. Tím se průměr svazku v místě vzorku zvětšil a zajistilo se tak rovnoměrné pokrytí substrátu.

4.4 Příprava substrátů

Jako substrát pro depozice zlata byl ve všech případech použit monokrystalický křemík Si(111) s definovanou vodivostí v intervalu $\sigma = (0,028 - 0,03) \Omega \text{ cm}^{-1}$. Lep-táním byl připraven křemíkový substrát, který dále označuji jak Si(111) δ H. Dalším povrchem je křemík s nativní vrstvou oxidu (o tloušťce asi 2 nm) a je značen jako SiO₂. Poslední povrchovou modifikací byl křemík, zbavený nečistot procesem tep- lotního žíhání, označovaný jako Si(111) 7x7. Následující odstavce pojednávají o konkrétních způsobech úpravy a výsledných vlastnostech takto vzniklých povrchů.

4.4.1 Si(111) δ H

Křemík je odolný vůči působení většiny kyselin. Výjimkou je leptání kyselinou fluorovodíkovou HF. Proces leptání je vysoce směrový. Některé krystalové roviny jsou vůči leptání odolnější než jiné. Takovým příkladem je rovina Si(111), která je kyselinou naleptávána jen velice obtížně. Naproti tomu ostatní roviny jsou kyselinou leptány snadněji. Povrch, tvořený rovinou (111), který není dokonale rovný, vystavuje vnějšímu okolí i jiné krystalové roviny. Ponoříme-li takovýto materiál do HF, budou odleptány tyto nerovnosti a vznikne v ideálním případě dokonale hladký povrch. Na povrchu naleptaného křemíku se během máčení v kyselině vytvoří chemicky navázaná vrstva vodíku. Vodík substrát dobře pasivuje a dává mu hydrofobní vlastnosti. Připravené vzorky byly leptány ve dvouprocentní HF po dobu dvou minut. Žíháním na teplotu 200 °C byl vzorek zbaven nečistot, ale nedošlo k desorpci vodíku.

4.4.2 Si(111) s 2 nm SiO₂

Křemík Si(111)7x7 s vrstvou nativního oxidu je třeba po dobu alespoň dvou hodin žíhat na teplotu přibližně 500 °C. Při této teplotě z povrchu SiO₂ odchází různé nečistoty (především uhlovodíky), které na něm mohou ulpět po dobu kdy je vystaven atmosféře.

4.4.3 Si(111) 7x7

Abychom získali čistý povrch křemíku, musíme z něj odstranit vrstvu nativního oxidu a uhlovodíkových nečistot. Toho lze dosáhnout ohřevem substrátu na vysokou teplotu. Ta by měla být vyšší než 1200 °C, přičemž optimální je přiblížit se teplotě blízké bodu tání křemíku (1414 °C, podle [12]). Vzoreček nemůže být na takto vysoké teplotě dlouhou dobu kvůli výrazné desorpci částic z povrchu způsobující výrazný nárůst tlaku v komoře. Postup úpravy, který se užívá je takzvané *flashování*¹ Flashovací pulzy se periodicky opakují v intervalu jedné minuty. Jinak je substrát udržován na teplotě asi 600 °C. Vzoreček by měl být vystaven vysoké teplotě celkem alespoň po dobu jedné minuty. Flashovací cyklus tedy proběhne 20–30 krát. Po provedení všech cyklů, při patřičném vakuu $p < 10^{-7}$ Pa, by měl být vzoreček teoreticky dokonale čistý. Nastavíme jeho teplotu na 850 °C a necháme jej rovnoměrně, po dobu asi 10 minut, chladnout na pokojovou teplotu. Samotný Si(111) má povrchovou rekonstrukci 7x7. Během tohoto chladnutí vzniká na jeho povrchu schodovitá struktura tvořená terasami s výškovým rozdílem jedné až tří monovrstev.

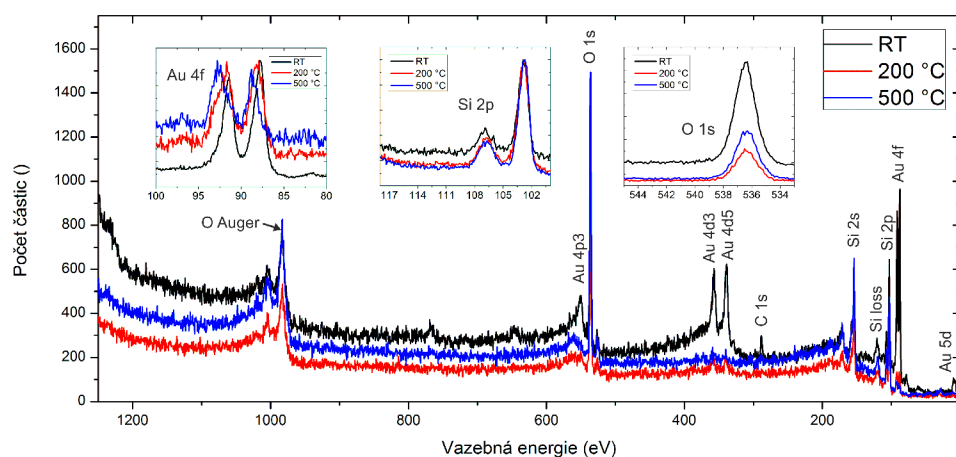
¹Jedná se krátké proudové pulzy (většinou 2–3 sekundy), kdy je vzorek vystaven vysoké teplotě přibližně v rozmezí 1200–1400 °C.

Kapitola 5

Dosažené výsledky

Zlato bylo naneseno na různě modifikované povrchy Si(111) a to Si(111) δ H, Si(111) s nativní vrstvou SiO₂ a Si(111) 7x7. Doba depozice byla ve všech případech 30 minut a 12 sekund. Tato doba odpovídá při hodnotě $I_{\text{flux}} = 16$ nA pokrytí substrátu vrstvou o tloušťce 2 nm. Pro srovnání byla na každý vzorek provedena depozice za pokojové teploty a za zvýšených teplot substrátu (200 °C, 300 °C, 400 °C a 500 °C). Substrát byl během experimentu ohříván průchodem proudu. Následující odstavce shrnují výsledky analýzy těchto vzorků.

5.1 Si(111) s nativní vrstvou SiO₂



Obrázek 5.1: XPS spektra pro Au na SiO₂ při různých teplotách. Pro porovnání jsou vložena normalizovaná užší spektra píků Au 4f, Si 2p a O 1s.

V energiovém spektru XPS (5.1) se nacházejí výrazné píky zlata Au 4f, Au 4d, křemíku Si 2s, Si 2p a kyslíku O 1s. Na Si(111) s vrstvou SiO₂ za pokojové teploty je patrný velmi slabý signál částic uhlíku, což svědčí o velice dobré čistotě připravené vrstvy. Výraznější píky zlata (Au 4f, Au 4d) se nacházejí jen v XPS spektrech vzorku připraveného při depozici za pokojové teploty. Při teplotách substrátu 200 °C a vyšších, zlato na povrchu Si(111) s vrstvou nativního SiO₂ prakticky neulpívá. O tom vypovídají jednak měření XPS spekter i měření skenovacím elektronovým mikroskopem. Pouze po depozici za pokojové teploty byly pozorovány drobné zlaté ostrůvky o velikosti jednotek nanometrů (Viz obrázky 5.2 a,b). Z pohledu akomodčních procesů je pravděpodobně omezen i proces výměny tepla mezi atomy zlata a substrátem, a proto zlato z povrchu snadno opět desorbuje. Tento proces je pak ještě významější, je-li navíc depozice prováděna za zvýšené teploty substrátu. Můžeme říci, že koeficient ulpění je velmi nízký (viz kapitola 2).

5.2 Si(111) δH

Z XPS spekter vrstev zlata na Si(111) δH je patrné, že zlato na tomto povrchu ulpívá a intenzita jeho píků (Au 4f, Au 4d) s teplotou klesá. Spolu s obrázky z elektronového mikroskopu (5.4) lze pokles intenzity signálu přičíst změně uspořádání zlata na povrchu. Zlato se formuje do ostrůvků, jejichž velikost a hustota je závislá na teplotě. Se zvyšující se teplotou se zvětšuje difúzní délka částic zlata po povrchu a ostrůvky se pak snadněji shlukují (Obrázek 5.5). Proto pokrývají na vzorku menší plochu. To je vidět také na detailu píku Si 2p v grafu na obrázku (5.3). Intenzita píku vzhledem k pozadí s teplotou zřetelně roste.

5.3 Si(111) 7x7

Povrch Si(111) 7x7 je zajímavý zejména svou specifickou terasovitou morfologií. Ostrůvky se hromadí na povrchových nerovnostech a výhodným nukleačním místem je schod mezi jednotlivými terasami. Při pokojové teplotě se částice shromažďují právě na těchto terasách, protože jejich difúzní délka během depozice je kratší než šířka terasy.

Na obrázku (5.8 b) ze skenovacího elektronového mikroskopu můžeme pozorovat, že při teplotě 200 °C stále ještě převažuje anizotropní difuze. Energie částic jim dovoluje migrovat po terase, ale ne přeskačovat mezi různými terasami. Difúzní délka je v tomto případě závislá na směru pohybu částice. Mezi teplotami 300 a 200 °C je patrná výrazná změna velikosti ostrůvků. Při teplotě substrátu 300 °C (obrázek 5.8 c) už pravděpodobně částice migrují i mezi jednotlivými terasami a dochází tak k formování větších útvarů o průměru přibližně 100–200 nm.

Tato změna uspořádání by měla být patrná v XPS spektru (5.10) poklesem poměru Au/Si. Pro Si(111) 7x7 nastává pokles až při teplotě nad 350 °C. Tento nesoulad může být způsoben tím, že pro ohřev vzorku během depozice byl použit jiný zdroj než pro experiment s postupným žíháním (5.5). Údaje o skutečné teplotě vzorku jsou získávány pyrometrem, který spolehlivě měří až od teploty vyšší než 500 °C. Srovnání teplot uvedených u obrázků z elektronového mikroskopu a grafu na obrázku (5.10) je tedy možné jen přibližně. Kdyby si údaje o teplotách odpovídaly, pak by, podle mého názoru, byly relativní poměry Au/Si dobře korelované s obrázky z elektronového mikroskopu.

5.4 Vliv teploty na ultratenké vrstvy Au na Si(111)

Pro tyto experimenty byly na povrchy Si(111) s nativní vrstvou SiO₂, Si(111) δH a Si(111) 7x7 (viz 4.4) nanášeny 2 monovrstvy zlata. Vzorky pak byly postupně žháný v teplotním rozmezí od 30–900 °C. Na příslušné teplotě byl vzorek vždy ponechán po dobu tří minut. Pak bylo žhání vypnuto a bylo změřeno XPS spektrum. Takto byla pro každý vzorek získána série asi sedmdesáti spekter. Z naměřených dat byla pro každý vzorek získána závislost poměru ploch píku Au 4f a Si 2p na teplotě (viz graf na obrázku 5.10). Toto měření může vypovídat o procesech přeuspořádávání zlata na substrátu, případně o procesech difuze nebo desorpce při různých teplotách.

U všech tří substrátů nastává výrazný pokles poměru Au/Si přibližně do hodnoty 400 °C. To lze pravděpodobně přisoudit procesu Ostvaldova zrání (viz kapitola 2), tedy postupnému zvětšování zlatých ostrůvků. Pokles pro Si(111) 7x7 nastává později. To může být způsobeno terasovitě členěným povrchem, který je difúzní bariérou a v jednom směru brání migraci částic. Proces zrání se tedy výrazně projeví, až když je teplota dostatečně vysoká, aby byla tato bariéra překonána. To by mohlo být vysvětlením pro schodovitý charakter průběhu křivky poměru Au/Si pro Si(111) 7x7. Povrch SiδH je hladký a tomu pravděpodobně odpovídá i pozvolný počátek poklesu křivky Au/Si.

Při vyšších teplotách může docházet k opětovnému oddělování některých částic od vzniklých ostrůvků a tak znovu k nárůstu poměru zlata ku křemíku. Tento nárůst je malý pro Si(111) 7x7 a SiδH, ale je výrazný pro SiO₂. Pravděpodobně dochází k tvorbě větších ostrůvků a odkrývání povrchu substrátu, následované rozpadem podkladové vrstvy SiO₂, která od teploty přibližně 550 °C desorbuje. Poté zřejmě dojde k rozproštění zlata po povrchu a při vyšších teplotách k jeho desorpci.

Jak je uvedeno v podkapitole 5.3, existuje určitá nejistota, pokud jde o hodnoty teplot nižší než 500 °C. Z toho důvodu není s dobrou přesností možné vynést do grafu 5.10 například eutektickou teplotu směsi Au-Si (≈360-390 °C, [18]).

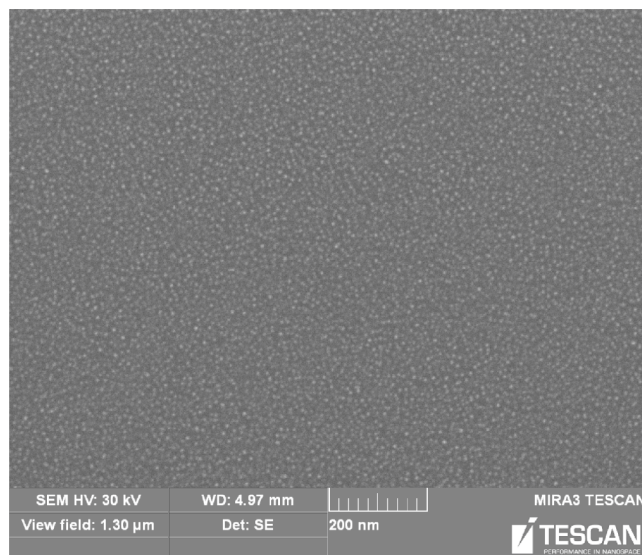
5.5 Vznik vazby Au-Si

Vznik chemické vazby mezi zlatem a křemíkem není příliš dobře popsáným problémem. V našich experimentech docházelo ve spektrech vzorku Si(111) δH k nárůstu intenzity signálu těsně u píku Si 2p směrem k vyšší vazebné energii. Tento pík neopovídá běžně popsanému spektru SiO₂ (jak jej lze nalézt např. v [14]). V některých člancích je tento nárůst signálu připisován vzniku vazby Au-Si. Fitování bylo provedeno v programu “Unifit” podle dat prezentovaných v [16].

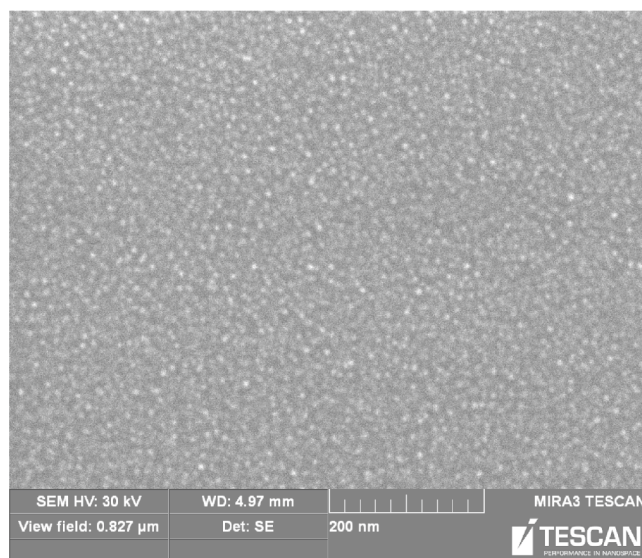
Naměřený pík byl sestaven ze tří komponent. Jednalo se o pík čistého křemíku na pozici odpovídající energii 102,6 eV s pološířkou 1,2 eV. Druhou komponentou byl pík SiO₂ na pozici 103,4 eV a s pološířkou 1,4 eV. Třetí složkou byl v pík na

pozici 104,8 eV a o pološířce 1,1 eV. Tento pík je přisuzován právě vazbě Au-Si. Graf získaný fitováním je na obrázku (5.12)

Tato data však nelze v našem případě pro fitování použít. Na vzorku Si(111) δ H s dvěma monovrstvami zlata by se neměl žádný kyslík vyskytovat. Může na něm sice ulpět při horším tlaku v aparatuře, ale i tento kyslík by měl z povrchu desorbovat při teplotě 550 °C. Lze tedy konstatovat, že ve spektrech píku Si 2p substrátu Si(111) δ H pokrytého dvěma monovrstvami zlata dochází vlivem vysoké teploty (> 500 °C) k utváření vazby, která nepřísluší vazbě SiO₂.

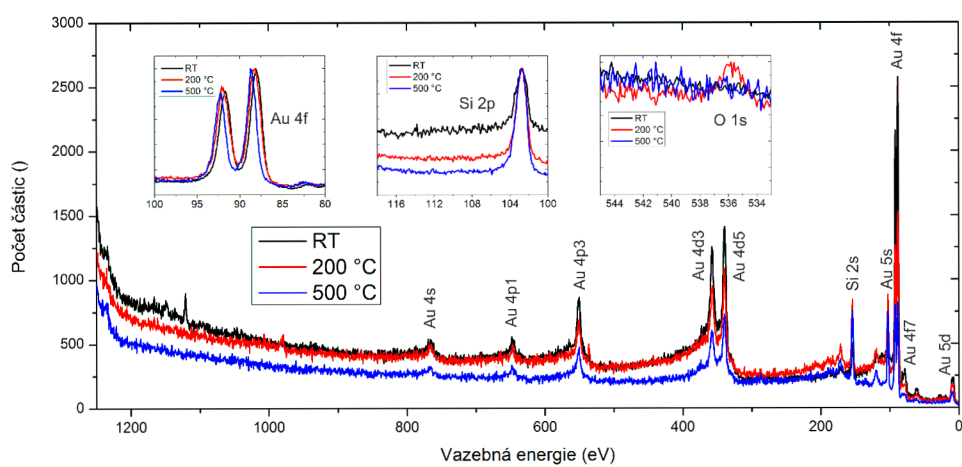


Obrázek 5.1 a) Au na SiO_2 . Pokrytí 2nm za pokojové teploty.

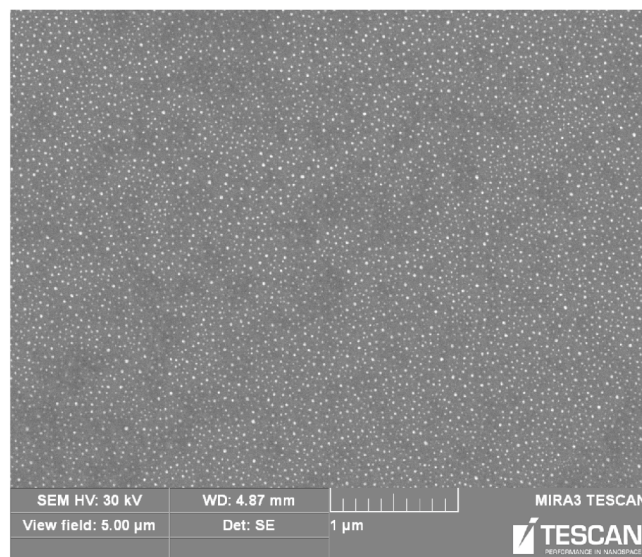
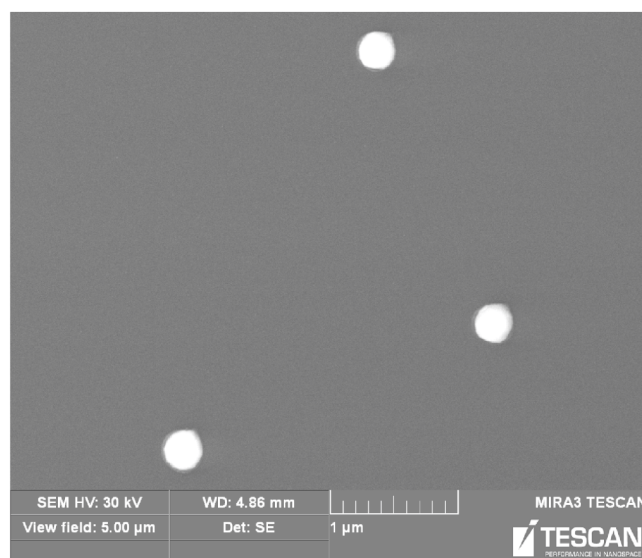


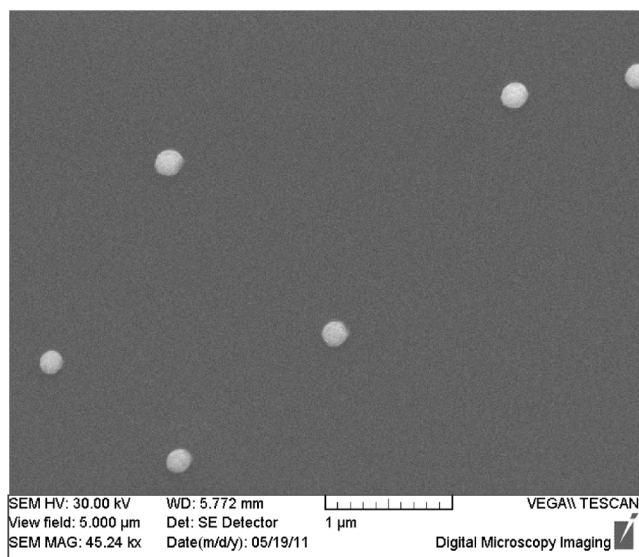
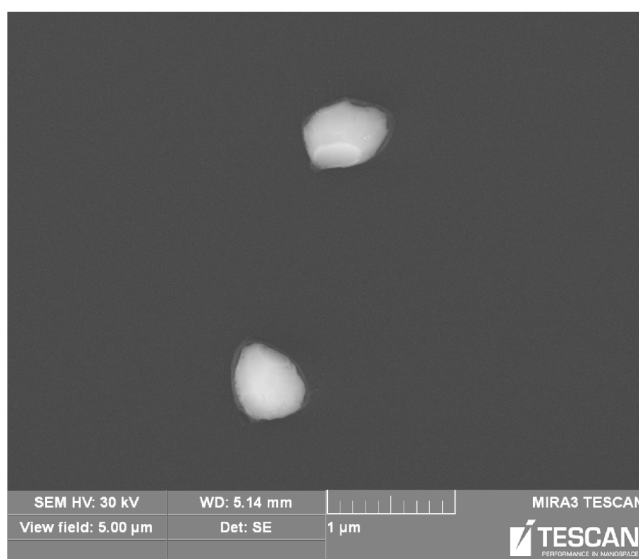
Obrázek 5.2 b) Au na SiO_2 . Pokrytí 2nm za pokojové teploty.

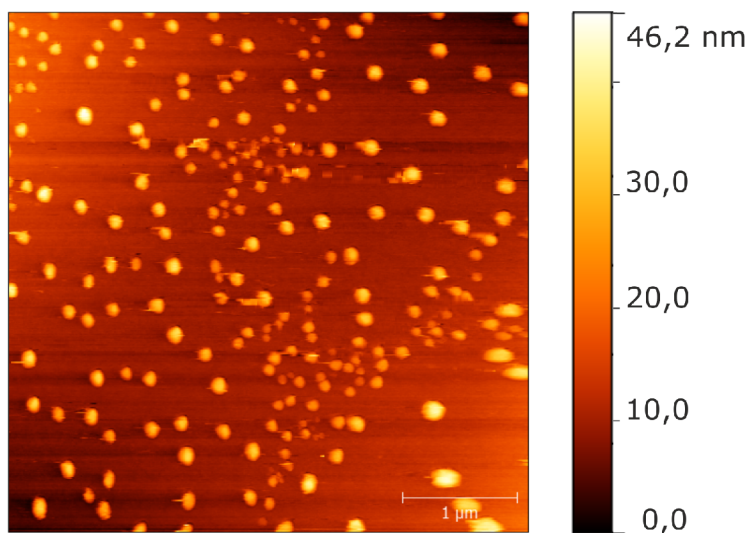
Obrázek 5.2: SEM měření. Substrát Si(111) s nativní vrstvou SiO_2



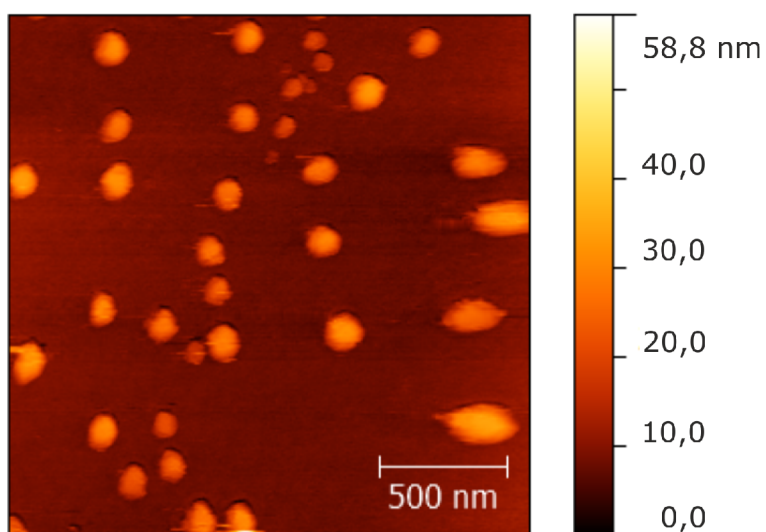
Obrázek 5.3: XPS spektra pro Au na Si(111) δ H při různých teplotách. Píky ve vložených grafech jsou vyneseny normalizovaně.

Obrázek 5.4 a) Au na Si δ H. Pokrytí 2 nm za teploty 200 °CObrázek 5.4 b) Au na Si δ H. Pokrytí 2 nm za teploty 300 °CObrázek 5.4: SEM měření. Substrát Au na Si(111) δ H.

Obrázek 5.5 a) Au na Si δ H. Pokrytí 2 nm za teploty 400 °CObrázek 5.5 b) Au na Si δ H. Pokrytí 2 nm za teploty 500 °CObrázek 5.5: SEM měření. Substrát Si(111) δ H.

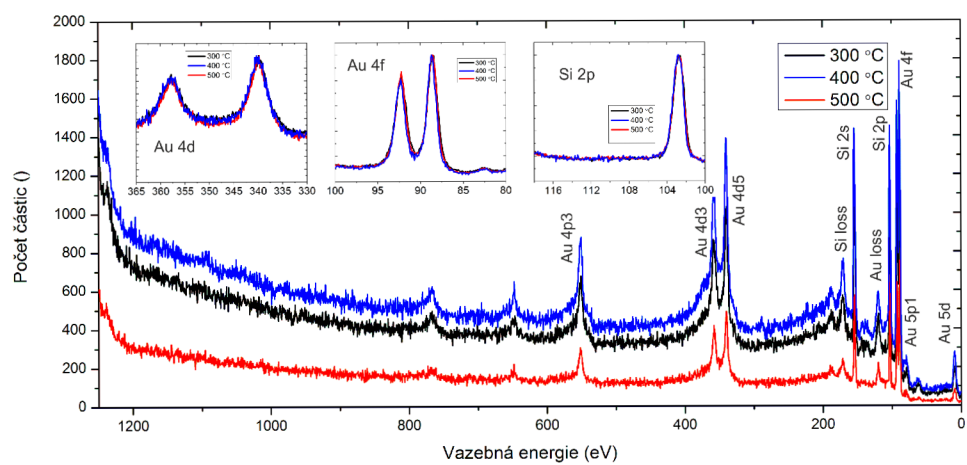


Obrázek 5.6 a) Au na Si δ H. Pokrytí 2nm za teploty 400 °C.
Zobrazená oblast 5x5 μ m.

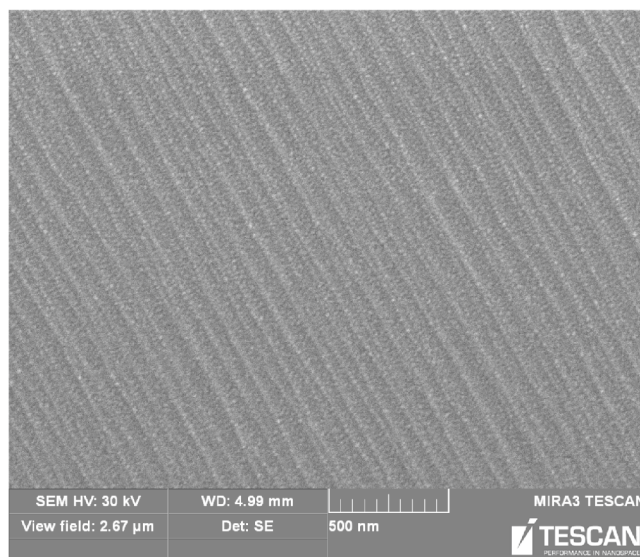


Obrázek 5.6 b) Au na Si δ H. Pokrytí 2nm za teploty 400 °C.
Zobrazená oblast 2x2 μ m.

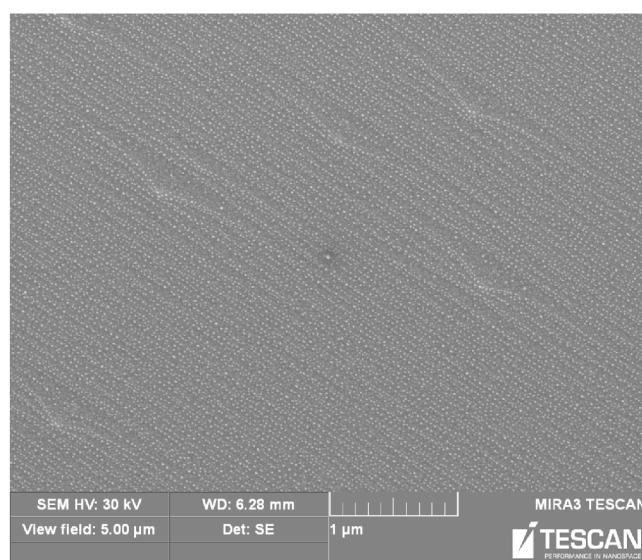
Obrázek 5.6: AFM měření v kontaktním módu. Substrát Si(111) δ H.



Obrázek 5.7: XPS spektra pro Au na Si(111) 7x7 při různých teplotách. Píky ve vložených grafech jsou vyneseny normalizované.

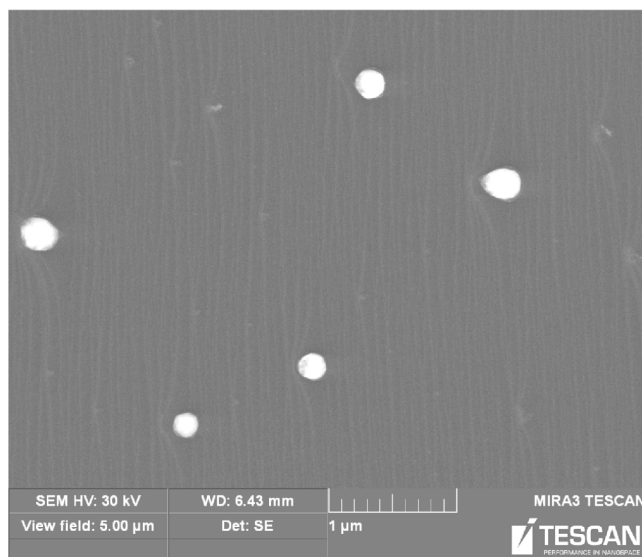


Obrázek 5.8 a) Au na Si(111)7x7. Pokrytí 2 nm za pokojové teploty.

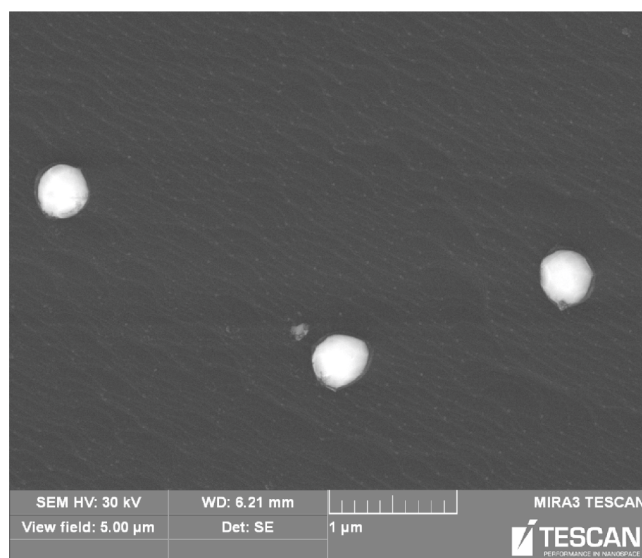


Obrázek 5.8 b) Au na Si(111)7x7. Pokrytí 2 nm za teploty 200 °C

Obrázek 5.8: SEM měření. Substrát Si(111) 7x7.

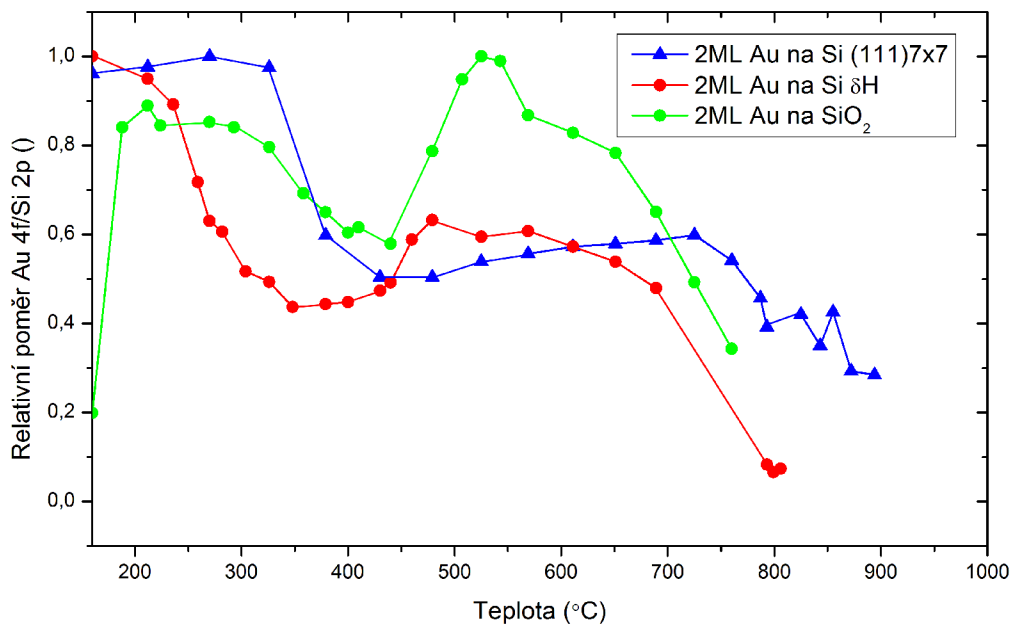


Obrázek 5.9 a) Au na Si(111)7x7. Pokrytí 2 nm za teploty 300 °C.

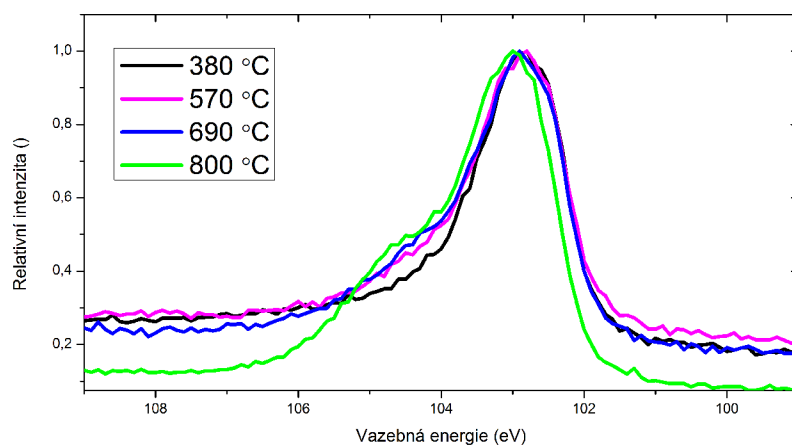


Obrázek 5.9 b) Au na Si(111)7x7. Pokrytí 2 nm za teploty 400 °C.

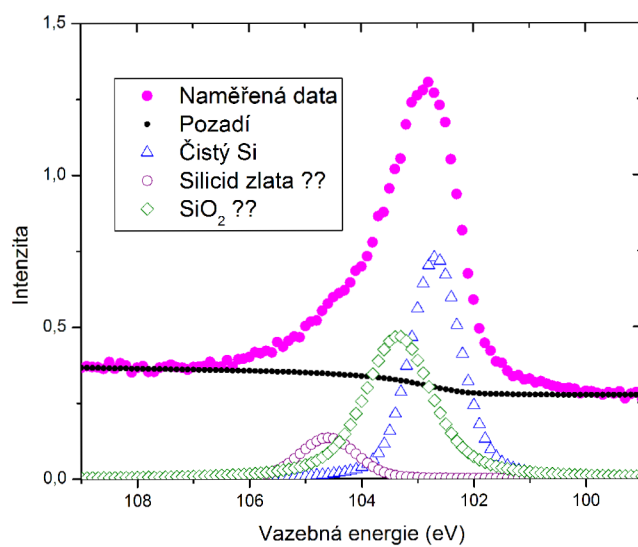
Obrázek 5.9: SEM měření. Substrát Si(111) 7x7.



Obrázek 5.10: Poměry píků Au 4f/Si 2p při postupném teplotním žíhání. Údaje byly normovány.



Obrázek 5.11: XPS spektra píku Si 2p vzorku zlata na Si(111) δ H měřená krátce po žíhání vzorku. Je patrný nárůst intenzity v oblasti vyšších vazebných energií. Fitováním se nepodařilo spolehlivě určit, z jakých komponent se skládá.



Obrázek 5.12: XPS spektrum píku Si 2p vzorku zlata na Si δ H. Spektrum je sestaveno ze složek odpovídajících čistému Si, SiO₂ a zlatému silicidu (viz legenda).

Závěr

Cílem této práce bylo studovat růst zlata nanášeného metodou molekulární svazkové epitaxe na různě modifikované povrchy Si(111). V první kapitole je stručně popsána metoda MBE a efúze plynu. Teorie související s procesem depozice a růstem tenkých vrstev je nastíněna v kapitole 2. Poté následuje kapitola 3, jenž poskytuje přehled analyzačních metod, které byly použity pro získání výsledků prezentovaných v závěrečné kapitole 5. Kapitola 4 zahrnuje popis UHV aparatury a efúzní cely, spolu s nastíněním procesu její kalibrace. Je zde také podkapitola věnovaná přípravě substrátů pro následné depozice zlata.

Ve shodě s očekáváním byl pozorován Volmerův-Weberův růstový mód a obrázky z elektronového mikroskopu jsou dobrou ilustrací závislosti difúzních parametrů tohoto systému na teplotě. Překvapivým zjištěním je prakticky nulové výsledné pokrytí vzorků s nativní vrstvou SiO₂ zlatem po depozici za zvýšené teploty (200 °C a více). Zajímavý průběh také vykazuje měření poměrů píků Au 4f/Si 2p během teplotního žíhání vzorků s SiO₂ pokrytých vrstvou zlata. Nárůst poměru je přičítán opětovnému rozložení částic zlata do vrstvy. Ani jeden z těchto jevů nebyl u substrátů Si(111) 7x7 a Si(111) δ H pozorován. Série fotoelektronových spekter (graf na obrázku 5.10) měřených po žíhání vzorků ukazuje, že teplotně aktivované procesy hrají zásadní úlohu při následném uspořádávání zlatých ostrůvků.

Spektra křemíku Si 2p byla zkoumána kvůli teplotní závislosti poměrného zastoupení zlata vůči křemíku a možné přítomnosti silicidové vazby. Přítomnost této vazby se však nepodařilo potvrdit ani vyvrátit.

Další experimenty by mohly být věnovány snaze o zvládnutí selektivního růstu zlatých ostrůvků. Nabízí se například vytvoření nukleačních míst na substrátu pomocí litografie nebo modifikace povrchu pomocí lokální anodické oxidace. Výsledky prezentované v kapitole 5 obsahují některé podklady potřebné pro experimenty se selektivním růstem.

Literatura

- [1] M. A. Herman, H. Sitter: *Molecular beam epitaxy, Fundamentals and current status, 2nd edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996, ISBN 3-540-60594-0.
- [2] Charles Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha, 1985.
- [3] Kurt W. Kolasinski: *Surface science, Foundations of catalysis and nanoscience, 2nd edition*. John Wiley and sons, Ltd, London, 2009, ISBN 978-0-470-03308-1.
- [4] F. Bechstedt: *Principles of Surface Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003, ISBN 3-540-00635-4.
- [5] Stanislav Průša: *Vývoj ToF LEIS spektrometru pro zkoumání povrchů tenkých vrstev*. Dizertační práce, VUT v Brně, 2003, vedoucí práce: Tomáš Šíkola.
- [6] Jan Čechal: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Dizertační práce, VUT v Brně, 2006, vedoucí práce: Petr Dub.
- [7] Milton Ohring: *The Materials Science of Thin Films*. Academic press, Inc. San Diego, 1991, ISBN 0-12-524990-X.
- [8] Elías Ferreira-Vila et al.: *Intertwined magneto-optical and plasmonic effects in Ag/Co/Ag layered structures*. Physical review B, 2009, 80, s. 125132.
- [9] Charles Kittel, Herbert Kroemer: *Thermal Physics, Second Edition*. W. H. Freeman and Company, New York, 1997, ISBN 0-7167-1088-9.
- [10] Leon I. Maisel, Reinhard Glang: *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, Library of Congress Catalog Card Number 73-79497.
- [11] Sycon Instruments: *STM-100 MF - Thickness / Rate Monitor, User's manual*. Sycon Instruments, 1997, Dodáváno jako součást STM-100,
- [12] Web of Elements. <http://www.webelements.com>. 10.5.2011, [online].

- [13] Wikipedia: Molecular beam epitaxy. http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_beam_epitaxy. 1.5.2011, [online].
- [14] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <http://srdata.nist.gov/xps/DataDefinition.aspx>. 5.5.2011 [online].
- [15] V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele. *Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires*. Chemical Review, 2010, 110, s. 361-388.
- [16] B. Sundaravel et al. *XPS and SIMS Analysis of Gold Silicide Grown on a Bromine Passivated Si(111) Substrate*. Applied Surface Science, 1999, 137, s. 103-112.
- [17] Y. L. Huang, M. Seibt, W. Schröter. *Epitaxial Growth Due to Phase Separation of Disordered Eutectic Au:Si Alloys on Silicon*. Solid State Phenomena, 2004, Vols. 95-96, s. 617-622.
- [18] D. Hourlier, P. Perrot. *Au-Si and Au-Ge Phases Diagrams for Nanosystems*. Materials Science Forum, 2010, Vol. 653, s. 77-85.