



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO MOLEKULÁRNÍ KVANTOVÉ BITY: DEPOZICE A ANALÝZA CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A MORFOLOGIE VRSTEV

ORGANIC MATERIALS FOR MOLECULAR QUANTUM BITS: DEPOSITION AND CHEMICAL AND
MORPHOLOGICAL ANALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mojmír Komora

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Mojmír Komora**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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:

Organické materiály pro molekulární kvantové bity: depozice a analýza chemického složení a morfologie vrstev

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kvantové bity jsou důležitou složkou kvantových počítačů. Jednou z jejich důležitých vlastností je spinový koherenční čas, tedy střední doba, po kterou je uchována kvantová informace. Teprve nedávno bylo ukázáno, že organické molekuly mohou dosáhnout takových koherenčních časů, že se s nimi může počítat jako s perspektivními stavebními prvky kvantových počítačů. Jejich velkou výhodou je modulárnost a snadnost integrace do komplexních systémů. Cílem bakalářské práce je prostudovat základní vlastnosti kovových pthalocyaninů deponovaných v podmínkách velmi vysokého vakua (UHV) na modelové substráty (Si, SiO₂, sklo, grafen). Takto připravené substráty budou dále analyzovány s cílem popsat jejich morfologii, optické a magnetické (spinové) vlastnosti. Práce pomůže ke stanovení perspektivních komponent organických kvantových bitů a postupů jejich výroby.

Cíle bakalářské práce:


1. Stručně popište základní metody depozice materiálů v UHV podmínkách a použité experimentální metody.
2. Zjistěte vliv depozičních parametrů na složení a morfologii deponovaných vrstev.

Seznam literatury:


- H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer–Verlag, Berlin 1997.
C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani: Nanoscience, Springer–Verlag, Heidelberg 2007.

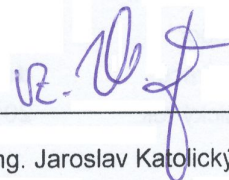
Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 20. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu





doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá experimentálnou prípravou a analýzou ultratenkých vrstiev železných phtalocyaninov na povrchu kremíkových substrátov s cieľom popísania parametrov vrstiev pri rôznych podmienkach depozície, ako depozičný čas alebo teplota substrátu. Príprava vzoriek prebiehala pomocou metódy MBE vo vakouvej aparátúre za podmienok ultravysokého vákua. Ako analytické metódy na popis chemického zloženia a morfológie pripravených vrstiev boli zvolené metódy röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie, rastovacej elektrónovej mikroskopie a mikroskopie atomárnych síl. .

Summary

This bachelor thesis deals with an experimental preparation and analysis of ultra thin films of iron phtalocyanines on silicon substrates with goal to describe parameters of films prepared under different conditions, e.g deposition time or substrate temperature. Preparation of samples was done using MBE method under conditions of ultrahigh vacuum in vacuum chamber. Analysis of chemical composition and morfology of prepared films was done with methods of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scaning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy, respectively.

Klíčová slova

Phtalocyanin, qubit, rast tenkých vrstiev, XPS, AFM, SEM, MBE, UHV

Keywords

Phtalocyanine, qubit, thin fim growth, XPS, AFM, SEM, MBE, UHV

KOMORA, M. *Organické materiály pro molekulární kvantové bity: depozice a analýza chemického složení a morfologie vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prehlasujem, že moju bakalársku prácu „Organické materiály pro molekulární kvantové bity: depozice a analýza chemického složení a morfologie vrstev“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil žiadne autorské práva tretích osôb, ani som nedovoleným spôsobom nezasiahol do cudzích osobnostných práv, a som si naplno vedomí následkov porušenia ustanovenia §11. a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia §152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa:

.....
(podpis autora)

Mojmír Komora

Rád by som sa poďakoval vedúcemu mojej bakalárskej práce, doc. Ing. Janovi Čechalovi, Ph.D. za odborné vedenie, podporu a pomoc pri vytváraní tejto práce. Ďalej by som sa rád poďakoval Ing. Josefovi Polčákovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc pri príprave vzoriek a analýze pomocou XPS. V neposlednom rade by som sa rád poďakoval celej mojej rodine a priateľom za podporu behom celého môjho štúdia.

Mojmír Komora

Obsah

Úvod	2
1 Kvantový počítač	3
1.1 Princíp	3
1.2 Využívané typy Qubitov	4
2 Ultratenké vrstvy a povrchy	6
2.1 Morfológia a štruktúra povrchov	6
2.1.1 Supermriežky	7
2.2 Rastové módy	7
2.2.1 Vrstvy kovov	9
2.3 Podmienky prípravy ultratenkých vrstiev	10
3 Príprava ultratenkých vrstiev	11
3.1 Molekulárna zväzková epitaxia	11
3.1.1 Aparatúra MBE	11
3.1.2 Efúzna cela	13
4 Metódy analýzy Ultratenkých vrstiev	14
4.1 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia	14
4.1.1 Zdroj röntgenového žiarenia	14
4.1.2 Spektrometer kinetickej energie elektrónov	14
4.1.3 Experimentálne zariadenie	15
4.2 Mikroskopia atomárnych síl	16
4.2.1 Princíp	16
4.2.2 Zobrazovacie módy	17
4.3 Rastrovacia elektrónová mikroskopia	19
4.3.1 Princíp	19
4.3.2 Zobrazovacie módy	20
5 Príprava vrstiev železného Phtalocyaninu (FePc)	22
5.1 Experimentálne zariadenie	22
5.2 Optimalizácia polohy vzorky	23
5.3 Meranie závislosti parametrov vrstvy na čase depozície	26
5.3.1 Príprava	26
5.3.2 Analýza chemického zloženia	26
5.3.3 Analýza morfológie vrstvy	29
5.4 Meranie závislosti parametrov vrstvy na teplote substrátu	34
5.4.1 Príprava	34
5.4.2 Analýza chemického zloženia	34
5.4.3 Analýza morfológie vrstvy	36
Záver	42

Úvod

Jedným z perspektívnych materiálov na výrobu kvantových bitov (qubitov) sú phtalocyaniny prechodných kovov. Tieto organokovové zlúčeniny našli široké uplatnenie v aplikáciách od kozmetického až po polovodičový priemysel. Experimenty ukázali, že phtalocyaniny otvárajú možnosť dlhému koherenčnému času, čo spolu s možnosťou ovplyvnenia medzi molekulových spinových interakcií a možnosťou depozície na povrch substrátov, dáva predpoklad na vznik efektívneho qubitu pre použitie v technických aplikáciách.

Táto bakalárska práca sa zaoberá experimentálnou prípravou a analýzou ultratenkých vrstiev železných phtalocyaninov na povrchu kremíkových substrátov s cieľom popísania parametrov vrstvy pri rôznych podmienkach depozície, ako depozičný čas alebo teplota substrátu.

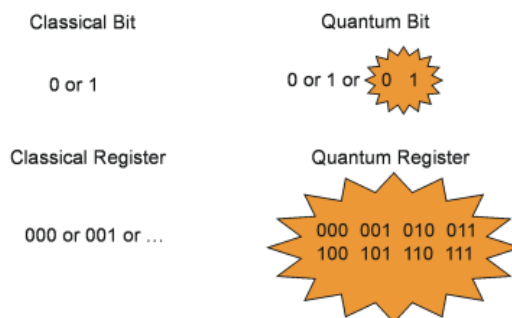
Práca je rozdelená do viacerých častí. Prvá kapitola sa zaoberá priblížením funkcie kvantového počítača a jeho komponentov. V druhej kapitole je bližšie popísaný princíp rastu ultratenkých vrstiev, ako aj typy rastových módo. V ďalších kapitolách je postupne rozoberaná metóda molekulárnej zväzkovej epitaxie, ktorá bola použitá na prípravu vrstiev, a tiež metódy na ich analýzu. Posledná kapitola sa zaoberá experimentálnou prípravou týchto vrstiev a tiež analýzou získaných výsledkov.

1. Kvantový počítač

1.1. Princíp

Technológie na spracovanie informácií, ako napríklad komunikačné a výpočtové technológie v posledných desaťročiach zmenili spôsob každodenného života a naďalej sú predmetom intenzívneho výskumu. Avšak technológie hlavne v oblasti výpočtovej techniky rýchlo dosahujú svoje limity. Vyplýva to z faktu, že jednotlivé komponenty počítača sa približujú k atomárnej úrovni, a preto prestávajú platiť zákony klasickej fyziky. Jedna z možností ako riešiť tento problém je využitie komponentov, ktoré operujú čisto len na báze kvantovo mechanických javov. Možnosti takéhoto počítača zahŕňajú nie len prekonanie limitnej veľkosti počítačových komponentov, ale aj implementovanie kvantovo mechanických javov ako superpozícia stavov alebo kvantová previazanosť častíc na proces spracovania informácií, a to je ďaleko za možnosťami bežných prístrojov.

Jedeným z hlavných rozdielov medzi bežným počítačom, a tým ktorý využíva kvantovo mechanické javy, je konštrukcia a funkcia jeho bitov¹. V klasickom spracovaní informácií sú bity objekty, ktoré môžu nadobúdať dva stavy 1 a 0. V kvantovej mechanike je možné tieto stavy zapísať pomocou Diracovej notácie, a to ako vlastné stavy $|1\rangle$ a $|0\rangle$. Kvantový bit alebo qubit nie je obmedzený len na tieto vlastné stavy, ale môže sa nachádzať aj v ich superpozícii. To znamená, že qubit sa v určitom zmysle nachádza v oboch vlastných stavoch zároveň a je možné vykonať 2 paralelne výpočty [1]. Pre systém dvoch qubitov platí superpozícia všetkých kombinácií stavov $|1\rangle$ a $|0\rangle$ a tak je možné urobiť 2^2 paralelných výpočtov. Obr. 1.1 znázorňuje porovnanie funkcie klasického a kvantového bitu. Kvantový register zložený zo série takýchto qubitov môže obsahovať všetky čísla z 2^N možností, kým klasický register môže obsahovať iba jedno číslo [1].



Obr. 1.1: Funkcie klasického bitu a qubitu reprezentované binárnymi číslami 0 a 1. Prebrané z [1], str. 2.

S vlastnosťou qubitu nachádzať sa v superpozícii stavov súvisí jav nazvaný kvantová koherencia. Tento fenomén vychádza z toho, že každý objekt vykazuje do určitej miery vlnové vlastnosti. Pokiaľ je vlna, rozdelená na viacero parciálnych vln, môžu tieto vlny spolu koherentne interferovať a vytvoriť tak stav, ktorý sa skladá z jednotlivých vln, ktoré interferovali. Analogicky sa objekt môže nachádzať v superpozičnom stave zloženom z jeho základných stavov. Kvantový koherenčný čas potom vyjadruje schopnosť qubitu zotrvať v superpozičnom stave, v ktorom je možné uskutočniť výpočet v kvantovom počítači [2].

¹basic information unit

1.2. VYUŽÍVANÉ TYPY QUBITOV

Táto vlastnosť spolu s ďalšími kvantovo mechanickými vlastnosťami, ako napríklad kvantová previazanosť častíc, vedie k problému simulovania kvantového systému ako aj k potenciálnemu nárastu výpočtových možností daného počítača.

1.2. Využívané typy Qubitov

NMRQC² je typ kvantového počítača využívajúci spinový stav molekúl ako kvantový bit. Pokiaľ sa jedná o skutočné využitie kvantového počítača tohto typu je nutné uskutočniť mapovanie dvoch logických hodnôt a to vlastných stavov daných qubitov. Na toto mapovanie je výhodné využívať molekuly s nukleárnym spinom $s = \pm 1/2$. K týmto molekulám patria napr. ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si a ³¹P.

Aj keď molekuly s nukleárnym spinom väčším ako 1/2 majú potenciál uchovať viac informácie ako qubity, väčšina algoritmov na spracovanie informácií v kvantovom počítači uvažuje prácu len s qubitmi. Navyše tieto molekuly majú väčšiu tendenciu na previazanie spinu s jeho okolím, čo vedie k rozptylu kvantovej informácie, ktorá je v molekule uchovaná [3].

Ďalším využívaným typom qubitov sú N-V³ centrá v diamante. Tieto qubity sú vytvorené párom substitučného atómu a blízkej vakancie v kryštálovej mriežke diamantu. V základnom stave formujú spinový triplet, ktorý môže byť kontrolovaný elektromagnetickým poľom. N-V centrá sa dá využiť ako senzor s vysokým rozlíšením na detekciu magnetického pola.

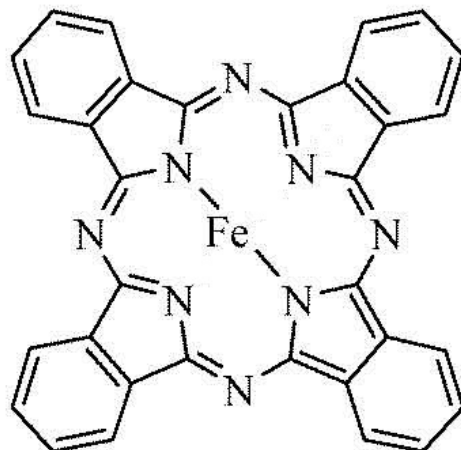
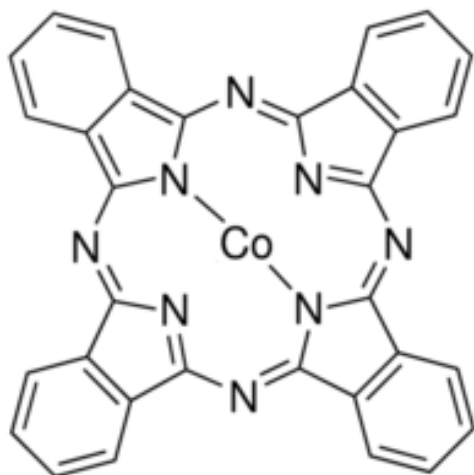
Tretí typ qubitov tvoria molekuly koordinačných komplexoch. Jedná sa o molekuly obsahujúce kov, ktorý patrí do 3 až 12 skupiny periodickej sústavy prvkov. Tieto molekuly sa ukazujú ako sľubné materiály pre tvorbu qubitov. Ich vlastnosť namodelovania medzi-qubitových interakcií podľa požiadaviek a možnosť ich depozície molekulárnym zväzkom v pravidelných usporiadaniach na povrch substrátov je predpokladom vyriešenia problému získania efektívneho qubitov pre použitie v reálnych prístrojoch. Nevýhodou týchto materiálov boli experimentálne zistené koherenčné časy s hodnotou $t = 68 \mu s$ a to pri teplote $T = 80 K$ [4].

Jedným typom týchto komplexov sú phtalocyaniny prechodných kovov. Široké použitie týchto zlúčenín siahajúce od kozmetického priemyslu až po technické aplikácie, viedlo k detailnému preskúmaniu ich materiálových vlastností ako aj k ľahkej dostupnosti a relatívne nízkej cene. Experimenty ukázali, že phtalocyaniny prechodných kovov otvárajú možnosť dlhého koherenčného času vďaka stabilnej koordinačnej geometrii molekuly ako aj nízkemu spin-orbitálnemu párovaniu [5].

Na obr. 1.2 je znázornená molekula phtalocyaninu. Tieto koordinačné komplexy môžu kryštalizovať do troch rôznych polymorfných fáz a to α , β , γ . Z nich najbežnejšie sú α a β .

²Nuclear magnetic resonance quantum computer

³ Nitrogen-Vacancy



Obr. 1.2: Štruktúrny vzorec použitých phtalocyaninových komplexoch v experimentoch – železný a kobaltový phtalocyanin. Tieto schémy boli nakreslené v programe ChemSketch 2012 (Freeware).

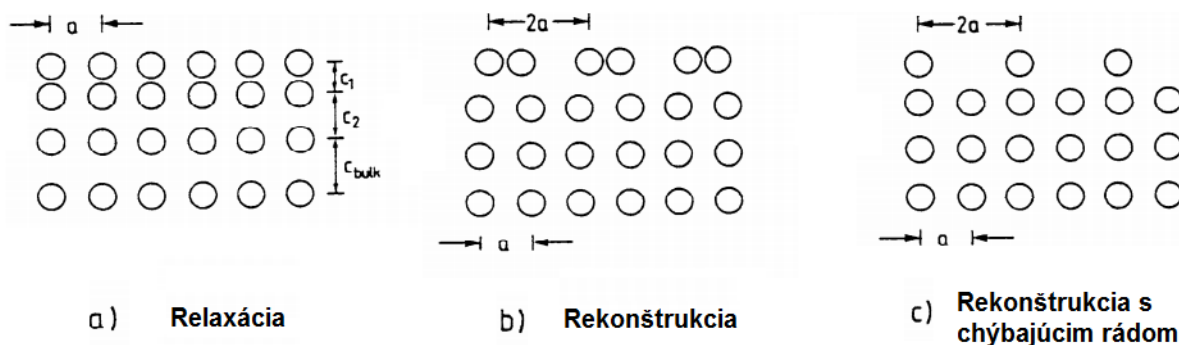
2. Ultratenké vrstvy a povrchy

Jednou zo základných vlastností kryštalickej látky je to, že jej atómy sú usporiadané do pravidelných formácií, tzv. kryštalickej mriežky. V reálnych podmienkach tieto látky obsahujú poruchy, ako napríklad rôzne substitučné atómy, dislokácie, plošné a priestorové poruchy, ktoré narušujú periodicitu danej kryštálovej mriežky. Pre vysvetlenie a porozumenie vlastností kryštalickej látky sa používa fyzikálny model ideálneho kryštálu, ktorého mriežka žiadne vyššie uvedené poruchy neobsahuje. Výraznou poruchou pravidelného usporiadania atómov je tiež jeho povrch.

2.1. Morfológia a štruktúra povrchov

Na povrchu kryštálu sú medzimolekulárne sily v najvyšších rovinách mriežky značne zmenené. Je to spôsobené hlavne absenciou susedných atómov na vrchnej strane mriežky. Tento fakt je dôvodom zmeny rovnovážnych podmienok povrchových atómov vzhľadom k objemovej štruktúre atómu. Výsledkom sú zmeny pozícií atómov na povrchu voči atómom v hlbších vrstvách kryštalickej mriežky, tak aby odpovedali výhodnejším energetickým usporiadaniam. Rozsah týchto zmien sa líši pre kovy a polovodiče. Zatiaľ čo v kovoch sa nachádza silne delokalizovaný elektrónový plyn, vďaka čomu chemická väzba nemusí mať presne určený smer, v štvorstenných polovodičových štruktúrach je väzba značne smerová. Z tohto dôvodu má prerušenie väzby na povrchu polovodičov väčší vplyv na polohu atómov ako prerušenie väzby na povrchu kovov.

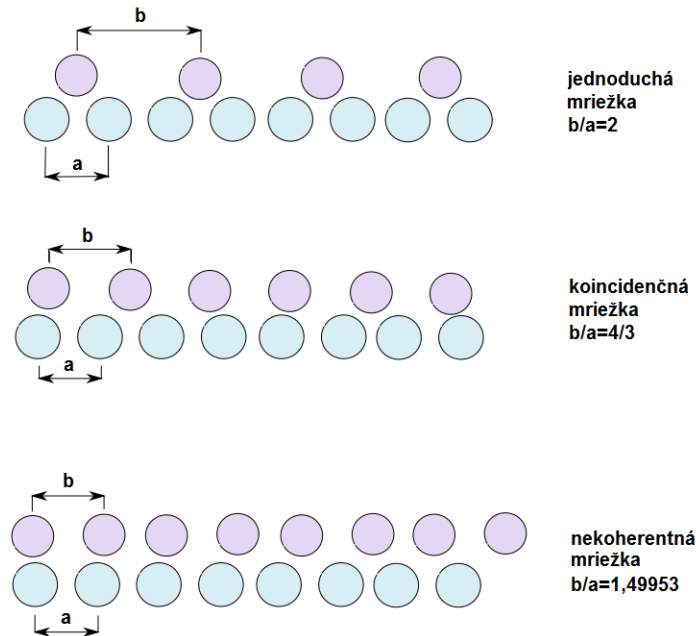
Obr. 2.1 znázorňuje schému charakteristických usporiadaní povrchových atómov v kryštalickej mriežke. Pojem *relaxácie* sa spája so zmenšením vzdialeností medzi vrstvami kryštalickej mriežky v jej vrchných častiach. V prípade dvojdimenzionálnej mriežky zobrazenej na obr. 2.1a, zostáva zachovaná periodičita rovnobežne s povrchom, teda vo vrchných vrstvách je rovnaká ako v objemovej štruktúre kryštálu. Viditeľne k väčšej poruche atómovej konfigurácie dochádza pri *rekonštrukcii*, ktorá nastáva hlavne na povrchoch polovodičov. Tu môže dôjsť k zmene periodicity v rovnobežnom smere s povrchom mriežky, ako je vidieť na obr. 2.1b a obr. 2.1c.



Obr. 2.1: Schéma preusporiadania povrchových atómov kubickej kryštálovej mriežky s mriežkovou konštantou a . Prebrané z [6], str. 74.

2.1.1. Supermriežky

Pri príprave ultratenkých vrstiev, t.j. nanášanie odlišných atómov od atómov substrátu na jeho povrch, dochádza k podobnému javu preusporiadania povrchových atómov, ako je popísané vyššie. Pokiaľ sa mriežkový parameter nanášaného materiálu nezohoduje s mriežkovým parametrom substrátu, dochádza k tvorbe tzv. *supermriežky*, ktorá sa vyznačuje odlišnou periodicitou usporiadania atómov od usporiadania v substráte. Rozpoznáva sa niekoľko typov supermriežky, ktoré sú zobrazené na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Schéma základných druhov supermriežok. Prebrané z [6], str. 80.

Jednotlivé typy supermriežok sa dajú definovať pomocou mriežkových parametrov nanesej vrstvy a substrátu. Pri *jednoduchej* supermriežke, substrát značne ovplyvňuje umiestnenie adsorbovaných atómov nanášanaj vrstvy. Toto je spôsobené významnou prevahou interakcií medzi substrátom a vrstvou, nad interakciami medzi jednotlivými adsorbovanými časticami. Naopak, pri *nekoherentnej* supermriežke, druh superštruktúry skoro výlučne udávajú medzi časticové interakcie nanášanaj vrstvy ([6] str.81).

2.2. Rastové módy

Tvorba povrchov a rozhraní je termodynamický proces, ktorý je riadený princípmi ako povrchovým napätím a voľnou energiou atómov vrstvy. Keďže pri termodynamickej rovnováhe sa počet kondenzovaných rovná počtu odparených častíc deponovaného materiálu, rýchlosť a vôbec začatie rastu vrstvy závisí od miery narušenia tejto rovnováhy.

Na obr. 2.3 sú znázornené atómarne procesy, ktoré ovplyvňujú rast ultratenkej vrstvy od jeho začiatku. Prvým procesom pri interakcii nanášaného materiálu a substrátu je *kondenzácia* jeho atómov z plynnej fázy na povrch. Tento jav sa dá matematicky vyjadriť pomocou toku dopadajúcich atómov na povrch F ([6] str.88).

2.2. RASTOVÉ MÓDY

$$F = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT_0}}, \quad (2.1)$$

kde p je tlak plynnej fázy, m je hmotnosť častíc, k je Boltzmanova konštanta a T_0 je teplota zdroja.

Pre kondenzované atómy na povrchu môže nastať ich desorbcia späť do vákuového prostredia. Čas desorbcie atómu závisí na sile väzby medzi ním a substrátom. Táto veličina podlieha Boltzmanovej štatistike s pravdepodobnosťou závislou na aktivačnej energii desorbcie a teplote. Ďalším procesom, ktorý nasleduje po kondenzácii, je jej *difúzia* po povrchu substrátu. Pri nízkom počte difundujúcich atómov sa tento proces dá definovať ako transport atómov po povrchu substrátu, popísaný difúznym koeficientom v nasledujúcej rovnici ([7], str. 6):

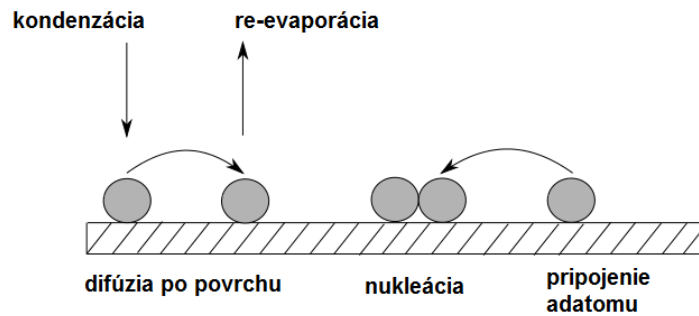
$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right), \quad (2.2)$$

kde D_0 je pre-exponenciálny faktor difúzie, E_m je energia potrebná na prekonanie migračnej bariéry, k je Boltzmanova konštanta a T je teplota substrátu.

Pokiaľ atómy difundujúce na povrchu sa zrazia s podobne pohybujúcimi sa atómami, môže dôjsť k ich spojeniu do zárodka vrstvy, a tak k začatiu procesu *nukleácie*. Miesta s najväčšou pravdepodobnosťou začatia nukleácie sa vyznačujú nejakou poruchou povrchu, kvôli väčšej väzobnej energii ako na hladkých povrchoch. Tento proces prebieha až do saturačnej koncentrácie zárodokov na povrchu n_x , kedy už nedochádza k tvoreniu nových zárodokov, ale k ich rastu do klastrov, ktoré sa potom spájajú do ostrovčekov a následným prepojením vznikne súvislá vrstva. Pri tejto koncentrácii je stredná voľná dráha difundujúcich atómov l rovná vzdialenosti medzi jednotlivými ostrovčekmi. Táto veličina spolu so saturačnou koncentraciou sa potom dá vyjadriť pomocou pomeru difúzneho koeficientu a toku dopadajúcich atómov na povrch substrátu, ako je naznačené vzťahom:

$$l \approx \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{6}}; n_x \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.3)$$

Pomer D/F ([7], str.7) je kľúčovým parametrom pre reguláciu rastu ultratenkých vrstiev. Pokiaľ sa jedná o pomalú depozíciu častíc na povrch, difúzny koeficient mnoho násobne prevyšuje tok dopadajúcich atómov, výsledná štruktúra sa nachádza blízko termodynamickej rovnováhy. Naopak, ak tok dopadajúcich atómov je vyšší ako difúzny koeficient, tj. pri rýchlejšej depozícii, podmienky rastu vrstvy sú riadené kinetickými procesmi.



Obr. 2.3: Schéma procesov prítomných pri tvorbe ultratenkých vrstiev. Prevzané z [6], str. 89.

2.2.1. Vrstvy kovov

Na obr. 2.4 sú uvedené tri druhy módov rastu ultratenkých vrstiev, ktoré sa od seba výrazne odlišujú:

Frank-van der Mervov mód (vrstva po vrstve)

Pri tomto móde interakcie medzi substrátom a deponovanou vrstvou sú silnejšie než interakcie medzi susednými atómami vrstvy. Tento fakt vedie k rastu novej vrstvy len v prípade, že predošlá vrstva bola dokončená.

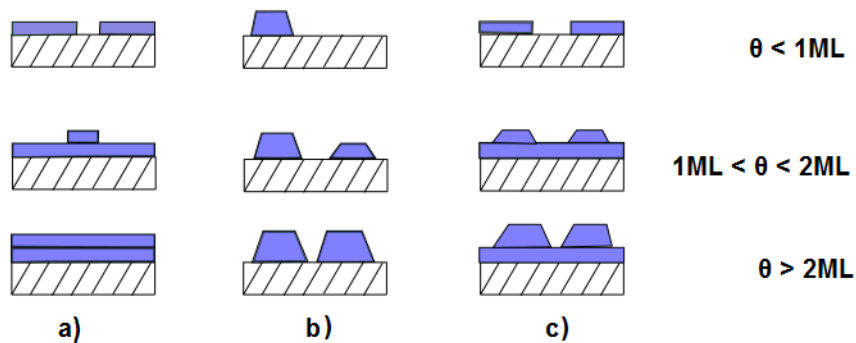
Volmer-Weberov mód (ostrovčekový rast)

Jedná sa o opačný rastový mód ako je Frank-van der Mervov rast. Interakčné sily medzi jednotlivými atómami deponovaného materiálu sú väčšie ako tie medzi materiálom a substrátom, čo vedie k neúplnému pokrytiu povrchu atómami vrstvy a k rastu vysokých ostrovčekov.

Stransky-Krastanovov mód (zmiešaný rast)

Tento mód predstavuje prechod medzi obidvoma vyššie uvedenými módmi. Po formácii jednej alebo viacerých monovrstiev dochádza k ostrovčekovému rastu. Tento proces môže byť spôsobený zmenou kryštalickej mriežky medzi substrátom a deponovanou vrstvou ako aj smerom rastu vrstvy vzhľadom na substrát.

2.3. PODMIENKY PRÍPRAVY ULTRATENKÝCH VRSTIEV



Obr. 2.4: Schéma módov rastu ultratenkých vrstiev. V časti a) je znázornený Frank-van der Merov mód, v časti b) Volmer-Weberov mód a v c) Stransky-Krastanovov mód. θ predstavuje pokrytie substrátu v monovrstvách (ML). Prevzané z [6], str. 90.

2.3. Podmienky prípravy ultratenkých vrstiev

K efektívnemu rastu ultratenkých vrstiev je nutné dosiahnuť správne podmienky, ktoré tento proces ovplyvňujú. Hlavné podmienky sú ([8], str. 8):

- Povrch substrátu: K dosiahnutiu veľkého difúzneho koeficientu, t.j. veľkej pohyblivosti adatómov po povrchu substrátu, je nutné, aby bol substrát atomárne hladký, pretože s rastúcou drsnosťou sa objavujú miesta s vyššou väzobnou energiou, ktoré tieto atómy zachytávajú.
- Tlak: Toto je nutná podmienka pre udržanie čistoty pripravovanej vzorky a zamedzeniu jeho kontaminácie plynými látkami prítomnými v atmosfére. Využitím UHV¹, čo je tlak v rádoch nižších ako 10^{-6} Pa je táto čistota dosiahnutá, ako aj lepšia kontrola nad rastom vrstvy, vďaka väčšiemu času potrebnému na rast monovrstvy.
- Teplota: Teplota substrátu značne ovplyvňuje priebeh rastu ultratenkej vrstvy, ako aj vznik samotných ostrovčekov pri nukleácii. Pri vyššej teplote rastie difúzia atómov po povrchu, a tak aj počet adatómov tvoriaci stabilný ostrovček. Naopak pri klesajúcej teplote rastie počet jednotlivých ostrovčekov, ale ich nasledujúci rast je pomalší.

¹Ultra High Vacuum

3. Príprava ultratenkých vrstiev

V procese depozície atomárnych vrstiev je povrch prekrývaný po monovrstvách nanášaným materiálom. Výsledná povrchová štruktúra sa môže nachádzať od amorfného stavu až po kryštalický.

Jedným z najčastejších druhov procesov používaných na depozíciu ultratenkých vrstiev sú metódy PVD¹. Jedná sa o procesy depozície atomárnych vrstiev, pri ktorých je nanášaný materiál vyparovaný z pevnej alebo kvapalnej fáze vo forme jednotlivých atómov alebo molekúl. Para týchto molekúl je potom transportovaná cez vákuové prostredie až na povrch substrátu, kde skondenzuje a začne sa proces tvorby vrstvy. Využitie týchto metód spočíva v tvorbe vrstiev hrúbky v rozmedzí od jednotiek nanometrov až po jednotky mikrometrov, avšak je možné ich využiť aj na prípravu multivrstvových povrchov ako aj špecifických nanoštruktúr [9].

3.1. Molekulárna zväzková epitaxia

MBE² je metóda používaná najmä na prípravu ultratenkých vrstiev zlúčenín polovodičov, kovov a izolantov, ktorá umožňuje presnú kontrolu nad zložením povrchu. Ide o PVD metódu, pri ktorej atómy alebo molekuly, získané termálnym odparením zo zdroja, dopadnú na substrát bez kolízie so zbytkovým plynom v systéme. Z tohto dôvodu na túto metódu sú potrebné podmienky ultravysokého vákua a to 10^{-5} až 10^{-10} Pa.

V tomto procese je materiál zo zdroja premenený na svoju plynnú fázu zväčšením tlaku jeho nasýtených pár. To je spôsobené nárastom teploty. Vďaka tejto skutočnosti sa častice v plynnej fáze rozšíria do vákuového priestoru a dosiahnu povrch substrátu, kde začne ich kondenzácia [9].

3.1.1. Aparatúra MBE

Na obr. 3.1 je znázornená aparatúra na prípravu ultratenkých vrstiev pomocou metódy MBE. Pozostáva z vákuovej komory vyrobenej z nerezovej oceli, ktorá je pripojená pomocou vstupného ventilu k zvyšku UHV klasteru v Laboratóriu povrchov a tenkých vrstiev Ústavu fyzikálneho inžinierstva. Funkcia tohto ventilu spočíva v zabránení kontaminácie, či už danej komory alebo ostatných komôr, pri jej používaní.

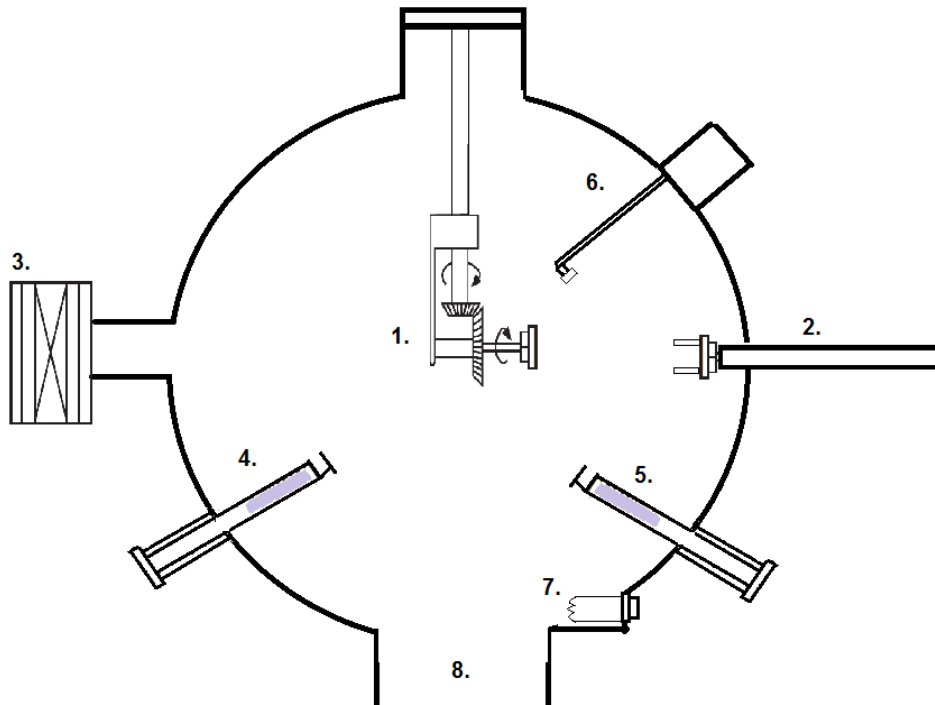
Vákuum v tomto systéme je dosiahnuté a udržiavané pomocou viacerých druhov púmp. Pri rozčerpávaní komory sa používa turbomolekulárna výveva, ktorá je zapojená spolu s rotačnou pumpou. Zvyčajne sa kombináciou týchto dvoch vývev dosiahne v komore tlak v rádoch 10^{-4} Pa. Po dosiahnutí tohto tlaku prichádza na rad čerpanie pomocou iónovej vývevy, ktorá je lokalizovaná v spodnej časti aparatúry. Čerpanie iónovou vývevou prebieha aj po dosiahnutí požadovanej hladiny tlaku a slúži na jeho udržanie. Pre zlepšenie vákua v komore sa používa tzv. proces *vypekania*. Jedná sa o proces, kedy je komora zahrievaná pomocou sérií vodivých vlákien pripojených na externý zdroj, za účelom odparenia molekúl vody zo stien aparatúry a ich vyčerpania vývevou. Po tomto procese sa tlak v komore vyskytuje zvyčajne v rádoch 10^{-6} až 10^{-8} Pa. V poslednej fáze sa na

¹Physical Vapor Deposition

²Molecular Beam epitaxy

3.1. MOLEKULÁRNA ZVÄZKOVÁ EPITAXIA

zníženie tlaku používa titánová sublimačná pumpa. Jej princíp spočíva v nažhavení titánového vlákna vo vnútri komory, čím dochádza k sublimácii titánu. Pri tomto procese sa chvíľkovo zvýši tlak, avšak ten opäť poklesne vo chvíli, keď sublimovaný titán vytvorí na stenách komory reaktívnu vrstvu. Táto vrstva potom reaguje so zbytkovým plynom v komore a prichytáva ho na steny, odkiaľ už nemôže uniknúť.



Obr. 3.1: Schéma aparátúry ultravysokého vákuu na metódu MBE v laboratóriu Ústavu fyzikálneho inžinierstva č.518, VUT. 1. Manipulátor polohy vzorky. 2. Manipulátor presunu vzorky. 3. Vstupný ventil. 4. Molekulový zdroj FePc. 5. Atomárny zdroj Al. 6. Rezonančný kryštál. 7. Titánová sublimačná pumpa. 8. Iónová pumpa.

Ako zdroje materiálov pre tenké vrstvy v danej aparátúre momentálne slúžia atomárny zdroj hliníka a molekulový zdroj železných phtalocyaninov, ale aparátúra môže byť upravená na použitie viacerých zdrojov. Zdroje sú založené na princípe Knudsenovej efúznej cely, ktorej princíp bude vysvetlený v nasledujúcej sekcii.

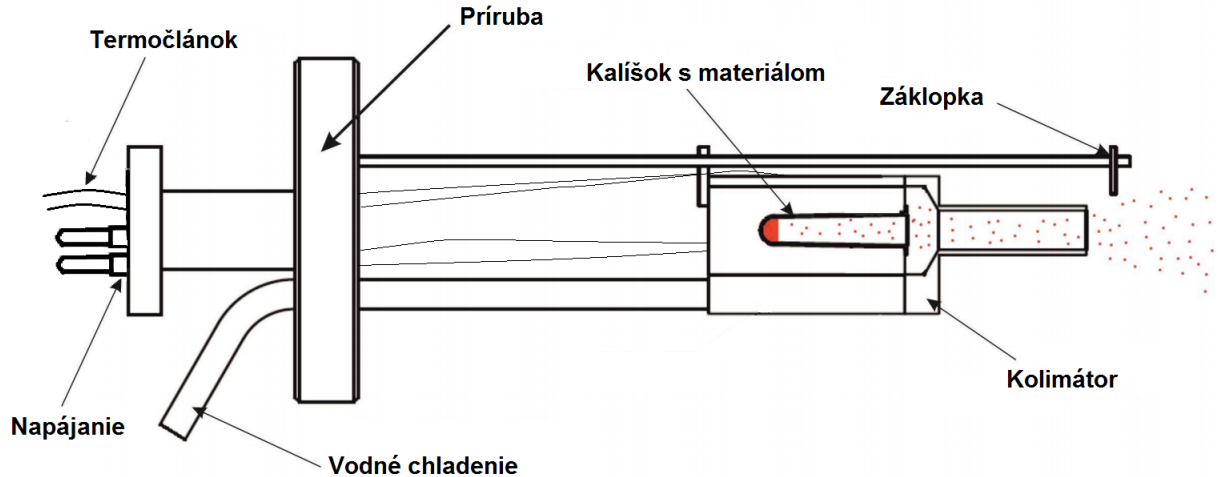
Na charakterizáciu vrstvy priamo v komore slúži rezonančný kryštál, ktorý podľa zmeny frekvencie kmitania dokáže určiť hrúbku vrstvy počas depozície. Táto aparátúra je spojená do vákuového klastra, v ktorom sa nachádzajú prístroje na analýzu vzoriek metódami XPS³ alebo LEED⁴. Je teda možné substrát s nadeponovanou vrstvou presunúť bez toho, aby bol vystavený atmosférickému tlaku.

³X-ray Photoelectron Spectroscopy

⁴Low Energy Electron Diffraction

3.1.2. Efúzna cela

Ako zdroj materiálov ultratenkých vrstiev pripravených metódou MBE sa používa efúzna cela. Podľa typu termálneho ohrevu deponovaného materiálu sa môžu tieto cely rozlišovať na tie s priamym ohrevom pomocou elektrického prúdu a tie, ktorých ohrev je realizovaný elektrónovým bombardovaním. Na obr. 3.2 je znázornená efúzna cela s priamym ohrevom používaná v tomto experimente. Vlákno zahrieva steny kalíška s deponovaným materiálom, v ktorom dochádza k sublimácii. Tieto atómy vytvárajú prúd, ktorý je usmerňovaný kolimátorom, až na pripravený substrát.



Obr. 3.2: Schéma efúznej cely na metódu zväzkovej epitaxie. Prebrané z [10], str. 7.

Aj keď kalíšok s deponovaným materiálom, je zvyčajne vyrobený z pyrolitického nitridu bóru, ktorý dokáže zniesť teploty až do 1400 °C, štandardné efúzne cely sú obmedzené na prácu do teploty pod 1200 °C, čo je v dosahu teplôt potrebných na odparenie látok ako Si, Ge, Al a Ga ([11], str. 84).

Jedným z hlavných charakteristík efúznej cely je intenzita dopadu častíc na substrát, nazývaná *flux* I , ktorý je popísaný rovnicou ([11], str. 85):

$$I = 2.653 \cdot 10^{22} \frac{p \cdot A}{r^2 \sqrt{M \cdot T}}, \quad (3.1)$$

kde p je tlak v efúznej cele, A je plocha otvoru v kolimátore, r je vzdialenosť medzi otvorom cely a substrátom, M je hmotnosť častíc deponovaného materiálu a T je teplota daného materiálu.

4. Metódy analýzy Ultratenkých vrstiev

4.1. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia¹(XPS²) je jednou z najpoužívanejších metód analýzy povrchov a tenkých vrstiev. Táto metóda podáva kvantitatívnu analýzu o chemickom zložení, tiež o väzbách atómov so svojim okolím. Dáva možnosť určiť hrúbku vrstvy a pomocou uhlovo závislých meraní, určiť rozloženie sledovaných atómov v závislosti od hĺbky pod povrchom vzorky.

4.1.1. Zdroj röntgenového žiarenia

Metóda XPS pracuje s vysoko energetickým žiarením potrebným na vybudenie elektrónov z ich vnútorných vrstiev. K tomuto sa používa mäkké³ röntgenové, alebo v špecifických prípadoch synchrotrónové žiarenie. Zdroj takéhoto žiarenia musí zodpovedať viacerým materiálovým a konštrukčným podmienkam, aby sa dosiahlo čo najlepšieho rozlíšenia, ako aj obsiahnutiu širokého spektra energií, aby bolo možné analyzovať všetky prvky periodickej tabuľky. Z tohto dôvodu sa ako materiály anódy volia prvky horčíka a hliníka. Ich energia charakteristického žiarenia⁴ je $E_v = 1253,6$ eV pre horčík a $E_v = 1486,6$ eV pre hliník, čo sú dostatočné energie na analyzovanie širokého spektra. Pološírky spektrálnych čiar týchto prvkov sú prijateľne nízke, čo zaručuje dobré rozlíšenie jemných posuvov čiar a ich štiepenia. Pre zníženie pološírky spektrálnej čiary zdroja sa používa monochromátor vyrobený z kryštálu kremeňa. Difrakciou na tomto kryštáli vzniká monochromatické žiarenie, ktoré vedie k zúženiu spektrálnej čiary anódy na 0,3 eV na úkor zníženia intenzity žiarenia dopadajúceho na vzorku.

4.1.2. Spektrometer kinetickej energie elektrónov

Analýza pomocou metódy XPS je založená na meraní kinetickej energie fotoelektrónov. Tieto fotoelektróny sú merané pomocou spektrometra pozostávajúceho zo vstupnej elektrónovej optiky, hemisférického analyzátora, detektora a dátového systému.

Vstupná elektrónová optika slúži k sústredeniu a vymedzeniu vstupujúcich fotoelektrónov do analyzátora. Pri režime "high magnification" sú elektróny fokusované s najväčšou uhlovou akceptanciou⁵, a to z uhla približne $\pm 8^\circ$ ([12], str. 20). Tento mód je vhodný pre meranie malých oblastí na vzorke. Druhý mód používaný pri meraní je "low magnification", pri ktorom je uhlová akceptancia najmenšia. V tomto móde je zároveň najväčšia analyzovaná plocha vzorky, čo je výhodné pre meranie veľkých oblastí homogénnych vzoriek, ako aj uhlovo závislých meraní.

¹Táto kapitola je spracovaná podľa [12]

²X-ray Photoelectron Spectroscopy

³röntgenové žiarenie s vlnovou dĺžkou $\lambda \geq 10^{-10}$ m

⁴charakteristické žiarenie vzniká pri prechode elektrónu medzi hladinami, čo má za následok vyžiarenie fotónu s rovnakou energiou ako je rozdiel energie hladín prechodu

⁵maximálna uhlová odchyľka od smeru tangenciálneho k strednému polomeru v otvore analyzátora

4. METÓDY ANALÝZY ULTRATENKÝCH VRSTIEV

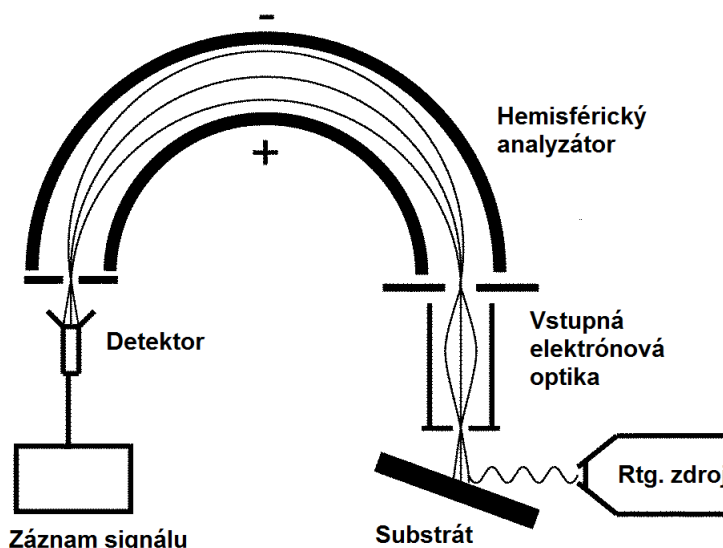
Hemisférický analyzátor je najvhodnejší typ analyzátoru používaný v metóde XPS. Tvoria ho dve sústredné hemisféry, na ktoré sú privádzané záporné potenciály, pričom platí, že potenciál na vonkajšej hemisfére je v absolútnej hodnote väčší ako ten na vnútornej. Elektróny, ktoré vletia do tohto analyzátoru sa potom pohybujú po kruhovej trajektórii s polomerom R_0 , ktorý je rovný aritmetickému priemeru polomerov hemisfér.

Poslednou časťou je v spektrometri detektor, ktorý zachytáva elektróny na konci hemisférického analyzátoru. Súčasťou tohto detektora je tzv. *channeltron*, ktorý pôsobí ako kanálový násobič. Zosilnenie signálu týmto násobičom je rádovo 10^8 . Takto získaný signál je vedený do predzosilňovača a potom zmenený na optický signál smeruje do zosilňovača a čítača impulzov, spojeného s počítačom.

4.1.3. Experimentálne zariadenie

Na obr. 4.1 je znázornené zariadenie na meranie metódou XPS. Zo zdroja röntgenového žiarenia dopadajú vysoko energetické fotóny na povrch vzorky a v celej tejto oblasti môžu byť absorbované povrchovými atómami.

Energia týchto fotónov je odovzdaná vnútorným elektrónom, ktoré sú následne emitované z atómu s kinetickou energiou rovnou rozdielu energie fotónu a väzbovej energie elektrónu v atóme. I keď žiarenie dopadajúce na vzorku môže prenikať až do hĺbky niekoľko mikrometrov, elektróny sú zo vzorky vyžarované len z hĺbky niekoľko nanometrov kvôli ich strednej voľnej dráhe⁶, ktorá býva v rádoch nanometrov. Tieto elektróny sú potom sústredenú elektrónovou optikou a cez analyzátor prechádzajú až ku detektoru.



Obr. 4.1: Schéma aparatury pre meranie metódou XPS. Prebrané z [12], str. 14.

⁶priemerná dĺžka trajektórie pri ktorej nedôjde ku zrážke elektrónu

4.2. Mikroskopia atomárnych síl

Mikroskopia atomárnych síl (AFM) je jedna z najrozšírenejších metód rastrovacej sondovej mikroskopie. Táto metóda bola vyvinutá v roku 1986 Gerdom Binningom, Calvinom F. Quatom a Christopherom Herberom v laboratóriách IBN v Zürichu.

Jedna z hlavných výhod tejto metódy je jej flexibilita, čo sa týka druhov pozorovaných vzoriek, ktoré sa môžu líšiť od kryštalických materiálov až po živé organizmy. Ďalšími výhodami AFM je jeho zobrazovacia rýchlosť ako aj nenáročnosť na čistotu použitých vzoriek.

4.2.1. Princíp

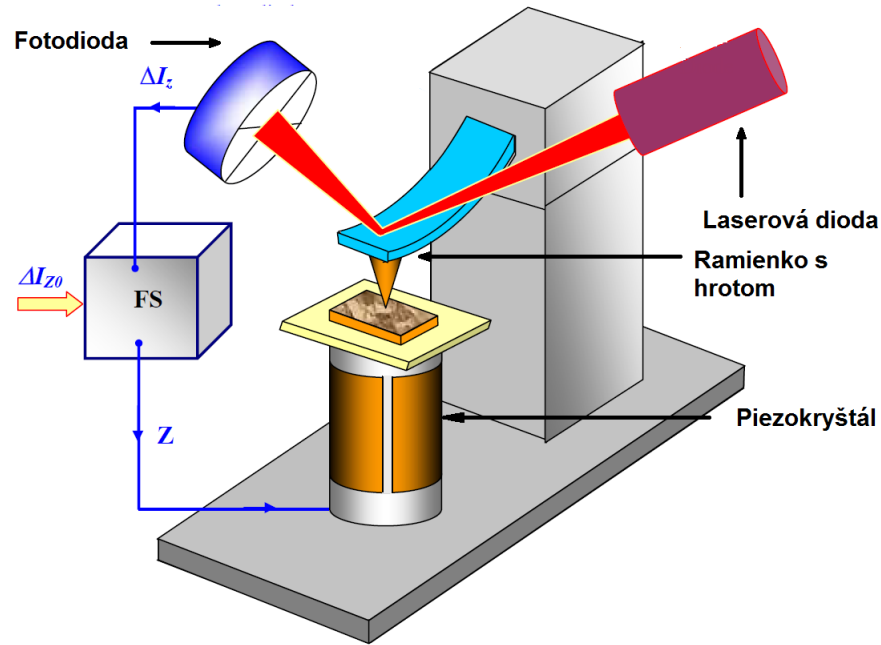
Princíp mikroskopu atomárnych síl spočíva v meraní interakčných síl medzi použitým hrotom a povrchom substrátu. Sila, ktorá sa aplikuje na ramienko s hrotom, spôsobí ohyb daného ramienka. Meraním tohto ohybu je možné vyhodnotiť interakciu medzi hrotom mikroskopu a povrchom analyzovanej vzorky.

Interakčné sily merané metódou AFM sa dajú kvalitatívne popísať uvažovaním interakcie medzi dvoma atómami, ktorých priebeh potenciálnej energie sa dá aproximovať Lenard-Jonesovým potenciálom. Ten je daný celkovou potenciálnou energiou odpudivej a van der Waalovskej sily a má tvar ([13], str. 53):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (4.1)$$

Prvý člen v rovnici (4.1) popisuje ďaleko dosahové príťažlivé pôsobenie medzi atómami, spôsobené dipól-dipólovou interakciou, zatiaľ čo druhý člen v rovnici popisuje krátko dosahové odpudivé pôsobenie, ktoré má súvis s Pauliho vylučovacím pravidlom. Parameter r_0 je rovnovážna vzdialenosť medzi atómami, kedy hodnota energie nadobúda svoje minimum.

Na obr. 4.2 je znázornená experimentálna zostava mikroskopu atomárnych síl. Substrát, na ktorom prebieha meranie, je umiestnený na držiaku z niekoľkých piezoelektrických kryštálov. Tieto piezoelementy umožňujú zmenu polohy vzorky voči sonde, aplikovaním elektrického napätia. Zmeny silových pomerov hrotu a povrchu vzorky spôsobujú odchýlky ramienka s hrotom z jeho rovnovážnej polohy, ktoré sú detekované laserom zo zdroja. Tento laserový lúč je pomocou zrkadla sústredený na ramienko a jeho odraz je zaznamenávaný pomocou štvorsegmentovej fotodiódy. Zmeny elektrického signálu získavaného na fotodióde sú následne využité na korekciu pomocou spätnej väzby a použité k získaniu informácie o štruktúre vzorky.



Obr. 4.2: Schéma aparatury pre meranie metódou AFM. Prebrané z [13], str. 56.

4.2.2. Zobrazovacie módy

Ako je spomínané v minulej sekcii, interakcia medzi hrotom a povrchom vzorky je reprezentovaná Lenard-Jonesovým typom sily, ktorá je príťažlivá na veľké vzdialenosti⁷ a odpudivá na veľmi krátke vzdialenosti. Na obr. 4.3 je znázornený priebeh interakčnej sily spolu s vyznačenými intervalmi síl, pri ktorých sa využívajú jednotlivé módy.

Kontaktný mód

Jedná sa o historicky prvý mód používaný v metóde AFM. Hrot sa pri tomto type merania nachádza v kontakte s povrchom meranej vzorky, tak že medzi nimi pôsobí odpudivá interakcia. Tento mód je často krát používaný so simultánnym meraním trenia, prílnavosti a tvrdosti povrchu. Jedným typom z týchto meraní je mikroskopia laterálnych síl (LFM), kedy trecie sily spôsobia torzné vychýlenie ramienka s hrotom a tak horizontálnu odchýlku laseru ([14], str. 94). Nevýhodou merania v kontaktnom móde je priamy mechanický kontakt hrotu a substrátu, kedy môže dôjsť ku poškodeniu hrotu ako aj meranej vzorky.

Bezkontaktný mód

V tomto operačnom móde je ramienko s hrotom rozkmitané na frekvenciu blízko jeho rezonančnej frekvencie⁸ v relatívne veľkej vzdialenosti od povrchu s amplitúdou približne 1 nm ([13], str. 69). Gradient interakčných síl spôsobuje zmeny v rezonančnej frekvencii, ktoré sú zaznamenávané ako informácie o povrchu danej vzorky. Keďže oscilácie ramienka s hrotom prebiehajú v relatívne veľkej vzdialenosti od povrchu, nie je možné dosiahnuť také rozlíšenie topografie substrátu ako pri módoch s malou vzdialenosťou hrotu od

⁷zvyčajne viac než niekoľko Angstrémov ([14], str.93)

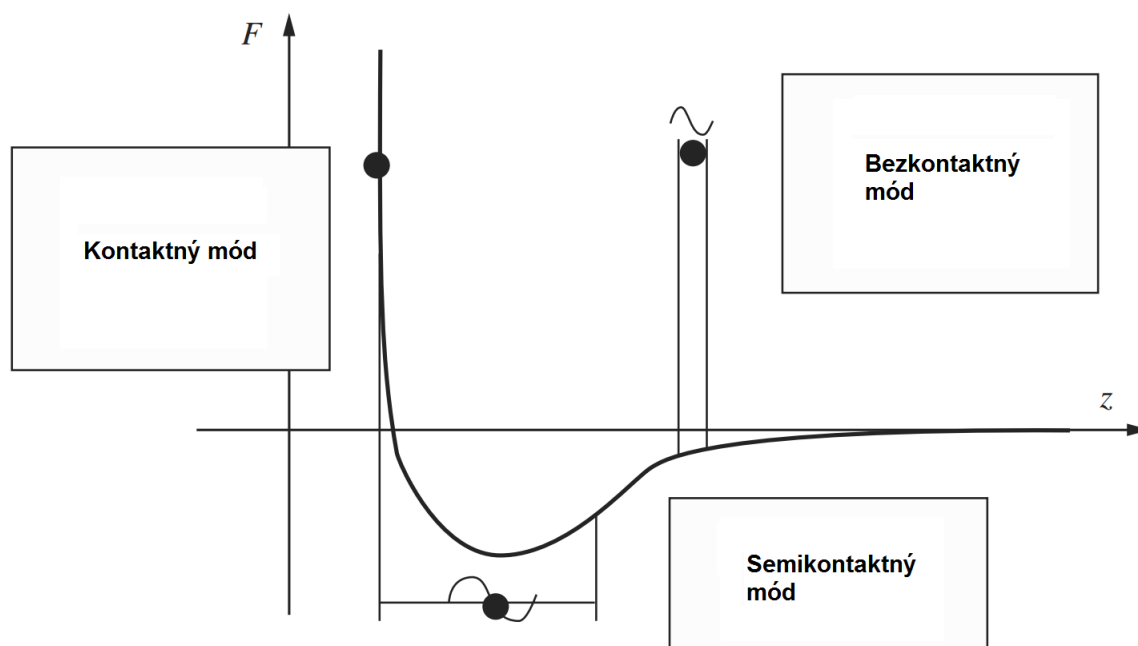
⁸tieto frekvencie sa pohybujú od 10–1000 kHz ([13], str.57)

4.2. MIKROSKOPIA ATOMÁRNYCH SÍL

vzorky. Tento mód je však výhodný pre merania ďaleko dosahových magnetických alebo elektrických síl, s použitím vodivých alebo feromagnetických sond ([14], str. 95).

Semikontaktný mód

Tento mód, tiež nazývaný aj ako poklepový mód, sa líši od bezkontaktného módu tým, že amplitúda jeho kmitov sa pohybuje od 10–100 nm ([13], str. 71). Ramienko s hrotom je priblížené ku vzorke tak, že v spodnej časti polovice kmitu sa dotýka povrchu vzorky. Sily pôsobiace na vzorku v tomto móde môžu byť veľmi malé a čas kontaktu krátky, takže nedochádza takmer k žiadnej trecej sile. Pre tento fakt, pri pozorovaní topografie vzorky nedochádza takmer k žiadnemu poškodeniu povrchu, čo je výhodné pre meranie organických a iných typov vzoriek, ktoré majú nízku povrchovú tvrdosť ([14], str. 95).



Obr. 4.3: Priebeh Lenard-Jonesovej interakčnej sily medzi hrotom a povrchom. Čierne bodky v grafe vyznačujú jednotlivé zobrazovacie módy a priebeh ich interakčnej sily. Prebrané z [14], str. 94.

4.3. Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM) je zariadenie, ktoré využíva sústredený lúč elektrónov na analýzu vzorky v rozmeroch mikro až nanometroch. Toto rozlíšenie je možné dosiahnuť vďaka faktu, že elektrónom je možné podľa de Broglieho⁹ vzťahu priradiť vlnovú dĺžku, ktorá je v zásade kratšia ako pri fotónoch použitých v optickom mikroskope.

Medzi hlavné prednosti rastrovacieho elektrónového mikroskopu patrí vysoká rozlišovacia schopnosť¹⁰, veľká hĺbka ostroty a veľké spektrum signálov, ktoré vzniká interakciou medzi primárnym lúčom elektrónov a atómami pozorovanej vzorky. Získané dáta obsahujú veľké množstvo informácií nielen o topografii, materiálu vzorky, kryštalografickej štruktúre, ale aj o rozložení elektrických a magnetických polí, a v neposlednom rade aj prvkovom zložení.

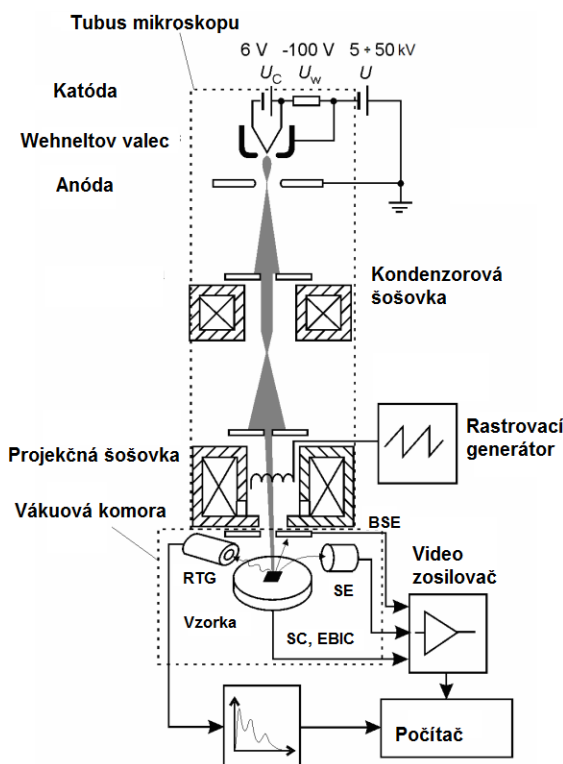
4.3.1. Princíp

Na obr. 4.4 je znázornená schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Činnosť tohto mikroskopu spočíva vo využití úzkeho lúča primárnych elektrónov, emitovaných z katódy. Emitované primárne elektróny sú následne urýchľované potenciálovým gradientom medzi katódou a anódou a stretávajú sa v prvom bode skríženia ich trajektórií. Rozsah energie emitovaných elektrónov sa zvyčajne pohybuje v hodnotách od jednotiek keV až po 50 keV. Ako zdroj elektrónov v SEM sa zvyčajne používa wolframové alebo LaB₆ vlákno pre termálnu emisiu a Schottského emitore pre autoemisiu ([15], str.125). Cieľom je dostať elektrónový lúč s čo najmenším priemerom kríženia trajektórií elektrónov na povrchu vzorky. Pre daný primárny prúd lúča sa tento priemer dosahuje pomocou sústavy elektromagnetických šošoviek. Vychýlenie lúča v dvoch kolmých osiach, ktoré je potrebné pre raster, je realizované pomocou sústavy cievok a ostrenie do roviny vzorky pomocou projekčnej šošovky.

⁹de Broglieho vzťah pre vlnovú dĺžku hmotných častíc je definovaný ako pomer redukovanej Planckovej konštanty a hybnosti danej častice : $\lambda = \frac{h}{mv}$

¹⁰rádovo v jednotkách nm

4.3. RASTROVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA



Obr. 4.4: Schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu. RTG – detektor röntgenového žiarenia, SE – detektor sekundárnych elektrónov, BSE – detektor spätne odrazených elektrónov, EBIC – detektor elektrického prúdu indukovaného lúčom elektrónov, SC – detektor elektrického prúdu vo vzorke. Prebrané z [16].

4.3.2. Zobrazovacie módy

Zobrazovanie sekundárnymi elektrónmi

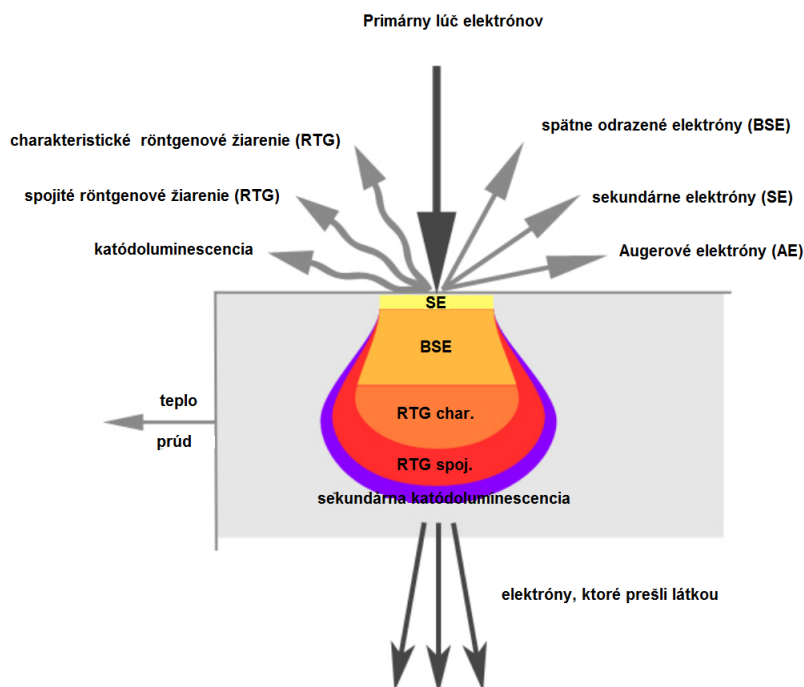
Zo zákona zachovania energie platí, že akákoľvek strata energie primárnych elektrónov sa prejaví ako energia získaná elektrónmi z vnútorných orbitálov atómov. V prípade valenčných elektrónov alebo elektrónov tvoriacich väzbu, dôjde k ich vyrazeniu vďaka slabej väzbe k príslušnému atómu. Rozdiel energie dopadajúcich elektrónov a väzobnej energie elektrónov v atómovom obale potom tvorí kinetickú energiu sekundárnych elektrónov. Ako nabité pohybujúce sa častice, môžu tieto elektróny interagovať s ostatnými elektrónmi v látke. Pri týchto interakciách dochádza k strate kinetickej energie, čo môže viesť k uväzneniu sekundárneho elektrónu v látke. Výsledkom týchto procesov je, že len vyrazené elektróny v blízkosti¹¹ povrchu sú schopné opustiť látku s dostatočnou energiou na dosiahnutie detektora. Signál zo sekundárnych elektrónov detekovaný mikroskopom je získaný z elektrónov, ktoré opustili látku. Tento mód sa využíva prevažne na získanie informácií o topografii pozorovanej vzorky.

¹¹ $\delta < 2 \text{ nm}$ ([15], str.131)

Zobrazovanie späťne odrazenými elektrónmi

Späťne odrazený elektrón (BSE) je primárny elektrón, ktorý opustil pozorovanú látku pod uhlom väčším ako 90° . Tento odraz môže byť výsledkom viacerých zrážok, pri ktorých bol uhol odrazu menší než 90° , avšak jediná zrážka pri ktorej dôjde k odrazu s uhlom väčším ako 90° je tiež pravdepodobná. Pri týchto takmer elastických zrážkach dôjde len k malému poklesu kinetickej energie primárnych elektrónov, čo slúži ako rozoznávaci faktor týchto elektrónov od sekundárnych, pri ktorých je kinetická energia výrazne nižšia. Väčšie atómy¹² majú väčšiu pravdepodobnosť na vytvorenie elastickej zrážky s prichádzajúcim elektrónom kvôli ich väčšiemu účinnému prierezu. Dôsledkom tohto faktu je, že počet späťne odrazených elektrónov rastie so zvyšujúcim sa atomárnym číslom pozorovanej vzorky. ([15], str.137). Obrázky vytvorené týmto módom sa dajú využiť na získanie informácií o chemickej kompozícii pozorovanej vzorky.

Na obr. 4.5 je znázornený priebeh interakcie primárneho lúča elektrónov z pozorovanou látkou. Najmenšiu únikovú hĺbku majú sekundárne elektróny, ktorá je menej ako 2 nm. Signál zo späťne odrazených elektrónov (BSE) vzniká približne v polovici hĺbky, do ktorej primárny lúč dokáže preniknúť. Pre urýchľovacie napätie 3kV je táto úniková hĺbka v rádoch desiatok až stoviek nanometrov ([15], str.137). Okrem vyššie spomenutých typov elektrónov, vzniká pri dopade primárneho lúča aj spojité a charakteristické röntgenové žiarenie. Spojité žiarenie vzniká prudkým spomalením elektrónov v dôsledku ich zrážky s nabitými časticami v látke. Táto strata sa prejaví vyžiarovaním fotónov s frekvenciou, ktorá zodpovedá hodnotám rntg. spektra. Charakteristické žiarenie je výsledkom prechodu elektrónu z vyššej energetickej hladiny na nižšiu, čomu predchádzalo vyrazenie elektrónu z nižšej hladiny.



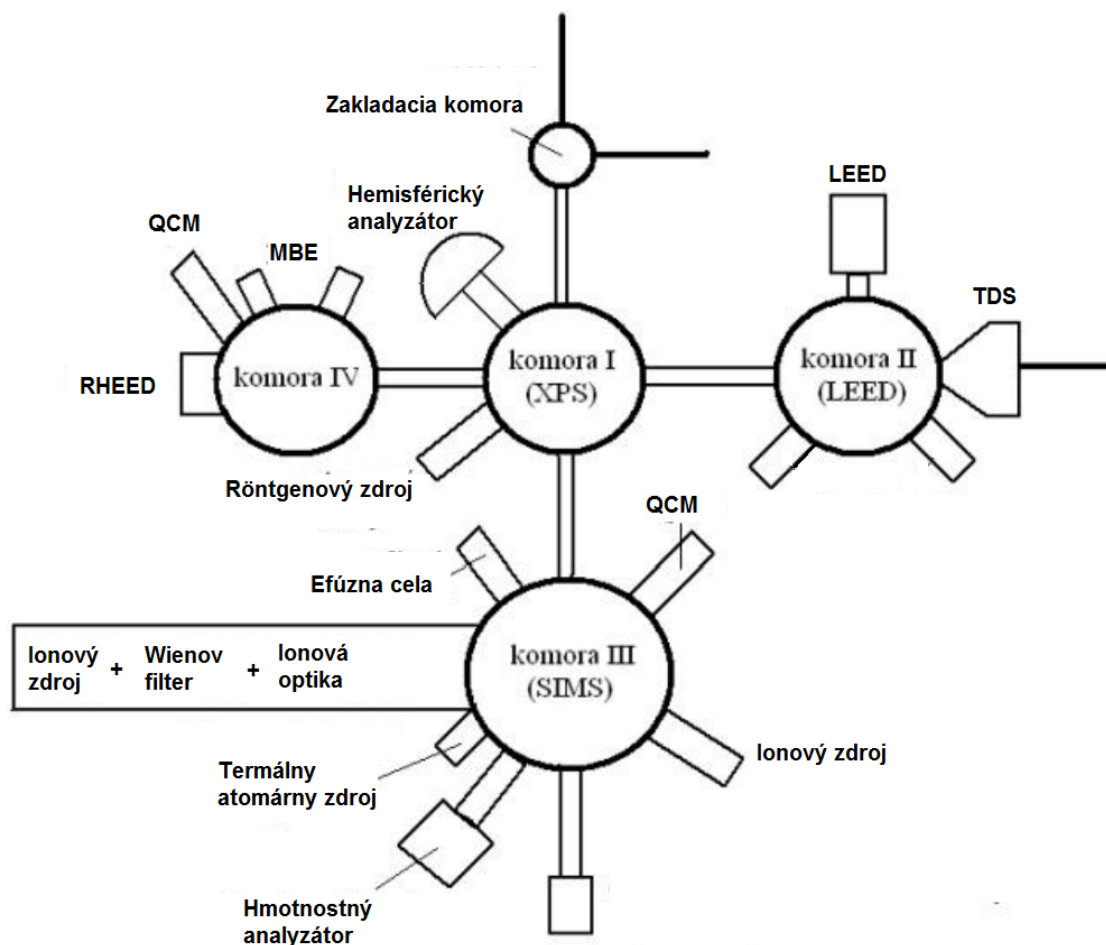
Obr. 4.5: Schéma interakcie primárneho lúča elektrónov s pozorovanou látkou. Prebrané zo [17].

¹²atómy s väčším protónovým číslom Z

5. Príprava vrstiev železného Phtalocyaninu (FePc)

5.1. Experimentálne zariadenie

Na obr. 5.1 je znázornená vakuová aparátúra, v ktorej prebiehala príprava vzoriek. Táto aparátúra sa skladá z piatich komôr: zariadenie LEED, komora vybavená metódou SIMS, analytická komora vybavená metódou XPS, komora na depozíciu metódou MBE (detailnejší popis tejto komory je uvedený v sekcii 3.1.1) a základacia komora pre transport vzoriek do vakuového prostredia a naspäť. Tieto komory sú prepojené pomocou magnetických tyčí, ktoré slúžia k presúvaniu vzoriek medzi nimi. Každá komora má vlastný manipulačný systém, ktorým je vzorka nastavená do polohy na meranie alebo do polohy na presun. Na tento manipulátor sú privedené kontakty na tepelné čistenie vzoriek. Všetky tieto komory sú od seba oddelené pomocou série ventilov.

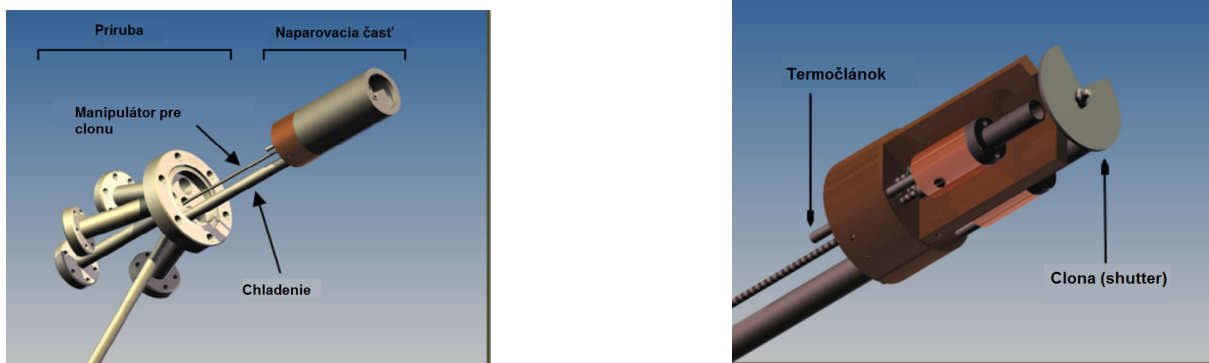


Obr. 5.1: Schéma vakuovej aparátúry. Prebrané z [18].

Ako zdroj molekúl železných phtalocyaninov bola použitá efúzna cela pre depozíciu organických materiálov zakonštruovaná podľa [19]. Model zostavy efúznej cely je zobrazený

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)

na obr. 5.2. Princíp tejto cely spočíva na sublimácii molekúl z PBN¹ kalíška. Zahrievanie kalíška je realizované wolfrámovým vláknom, ktoré zahrieva medennú piecku. Rýchly prenos tepla medzi pieckou a kalíškom zaisťuje indiový kontakt. Teplota piecky je meraná termočlánkom typu J, ktorý je privedený do žliabku v spodnej časti piecky. Vo vrchnej časti naparovacej časti cely sa nachádza kolimátor z nerezovej oceli na usmernenie lúča molekúl.



Obr. 5.2: Model efúznej cely na depozíciu organických materialov použitej v experimente. Prevzaté z [19].

5.2. Optimalizácia polohy vzorky

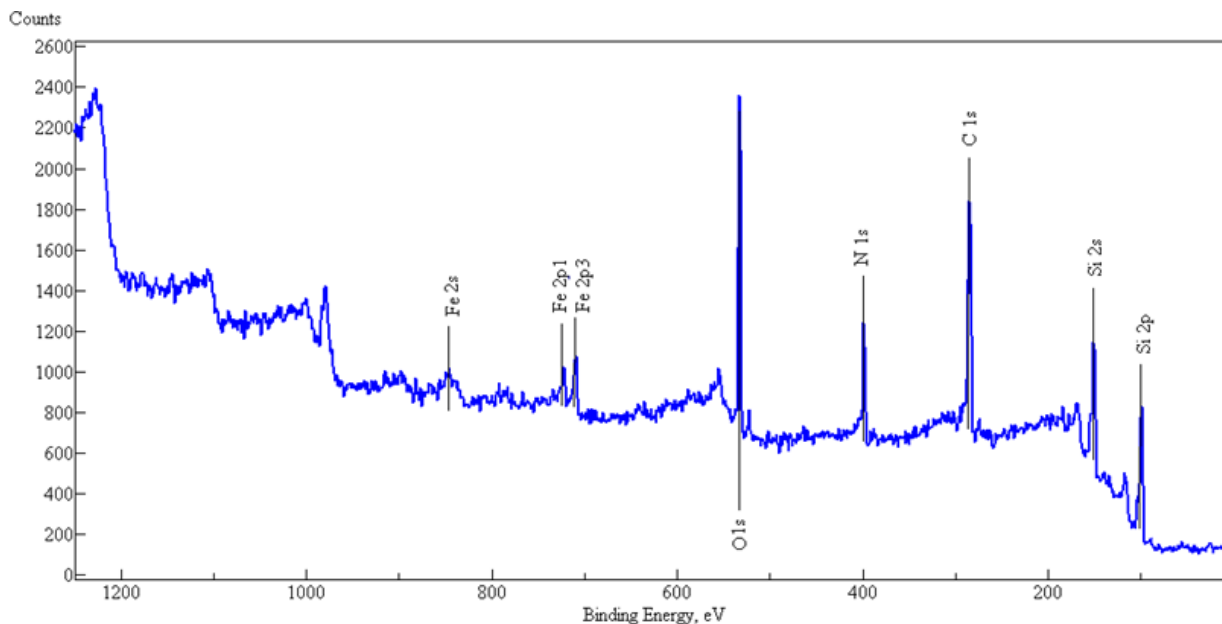
Pre dosiahnutie depozičnej stopy na daný substrát, je nutné upraviť polohu vzorky v depozičnej aparatúre voči pevne danej polohe kolimátoru efúznej cely. Z tohto dôvodu bol urobený odhad pozície substrátu. Pre tento účel bol zvolený kremíkový substrát (Si(100)) s natívnou vrstvou SiO₂ na jeho povrchu. Keďže sa jednalo o vzorku, na ktorej sa pozorovalo len množstvo nadeponovaného materiálu, nebola požadovaná veľká čistota substrátu. Na čistenie bol použitý len prúd plynného dusíka. Za účelom obsiahnutia čo najväčšej plochy merania, boli volené rozmery daného substrátu s hodnotami 2×2 cm².

Parametre depozičie boli volené s ohľadom na dostatočne výrazný signál jednotlivých prvkov pri meraní pomocou metódy XPS. Čas depozičie bol $t = 300$ min pri elektrickom prúde prichádzajúcom do efúznej cely $I = 1,64$ A, čo zodpovedá teplote $T = 302$ °C.

Na obr. 5.3 je znázornené *prehľadové spektrum*, ktoré bolo namerané na danej vzorke. Pri všetkých experimentoch bola pozornosť zameraná na signály z charakteristických prvkov zloženia phtalocyaninov, a to železa (Fe) a dusíku (N).

¹pyrolytic boron nitride

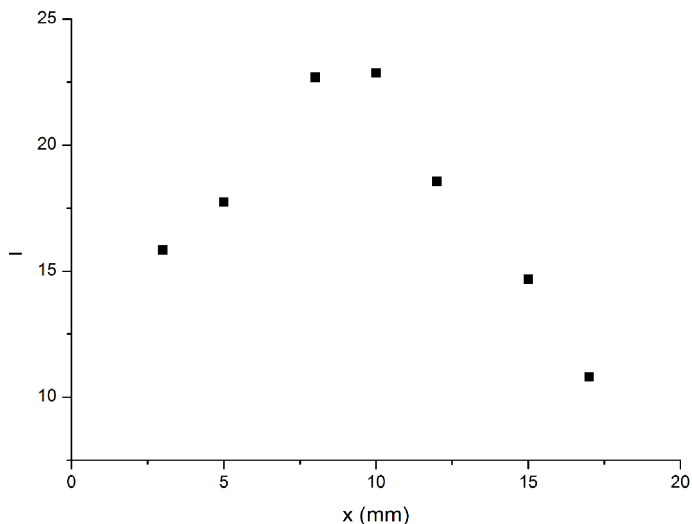
5.2. OPTIMALIZÁCIA POLOHY VZORKY



Obr. 5.3: Wide spektrum phtalocyaninovej vrstvy na substráte. Označené sú signály od charakteristických prvkov substrátu a vrstvy.

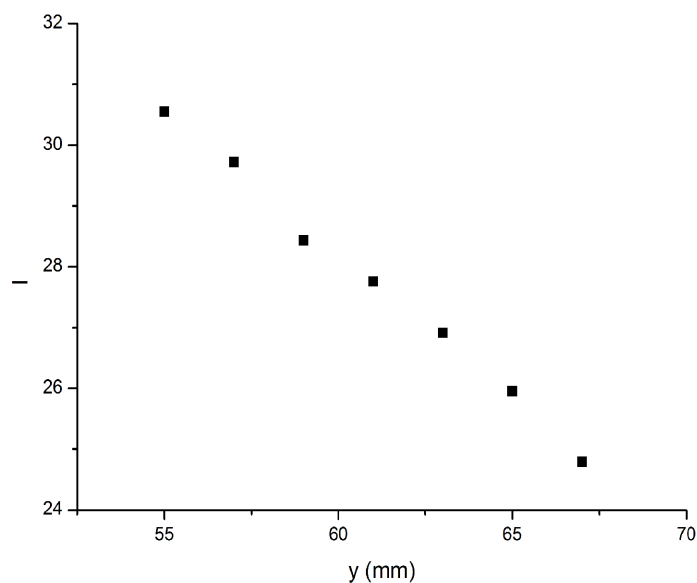
Pre ďalšiu analýzu bol nameraný detail signálov od Fe 2p_{1/2} a Fe 2p_{1/3} v rozmedzí väzobných energií $E_v = 730$ eV až $E_v = 695$ eV. Tieto detailné spektrá boli merané pri zmene polohy vzorky v osi x a y . Výsledné spektrá boli analyzované pomocou softwaru UNIFIT. Keďže nie je možné zaručiť presnú pozíciu zdroja röntgenového žiarenia voči substrátu, pre analýzu bola použitá relatívna intenzita, ktorá je výsledkom pomeru nameranej intenzity a referenčnej hladiny zvolenej vo wide spektre.

Na obr. 5.4 a obr. 5.5 sú znázornené grafy závislosti relatívnej intenzity na polohe substrátu v osi x a na polohe v osi y . Z týchto závislostí je možné pozorovať, že maximum intenzity sa nachádza v strede vzorky vo vodorovnej osi a na spodnej časti vzorky v zvislej osi.



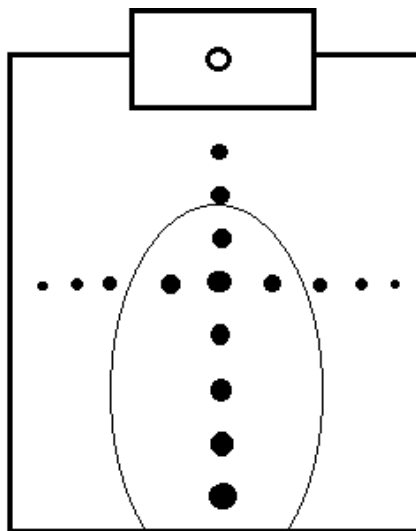
Obr. 5.4: Graf znázorňujúci priebeh intenzity na polohe v osi x .

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



Obr. 5.5: Graf znázorňujúci priebeh intenzity na polohe v osi y .

Obr. 5.6 zobrazuje vizualizáciu jednotlivých analyzovaných pozícií merania. Väčšie body znázorňujú miesta merania s väčšou intenzitou a menšie body miesta s menším nameraným signálom železa. Časť elipsy na obrázku znázorňuje depozičnú stopu, ktorá bola určená pomocou merania. Keďže poloha substrátu v depozičnej aparátúre je pootočená o uhol 45° , získaná poloha meraním XPS bola prevedená do súradnicovej sústavy otočenej práve o tento uhol a nová pozícia bola nastavená pred ďalšou depozičiou.



Obr. 5.6: Vizualizácia merania intenzity signálu železa v jednotlivých pozíciach na vzorke.

5.3. Meranie závislosti parametrov vrstvy na čase de- pozície

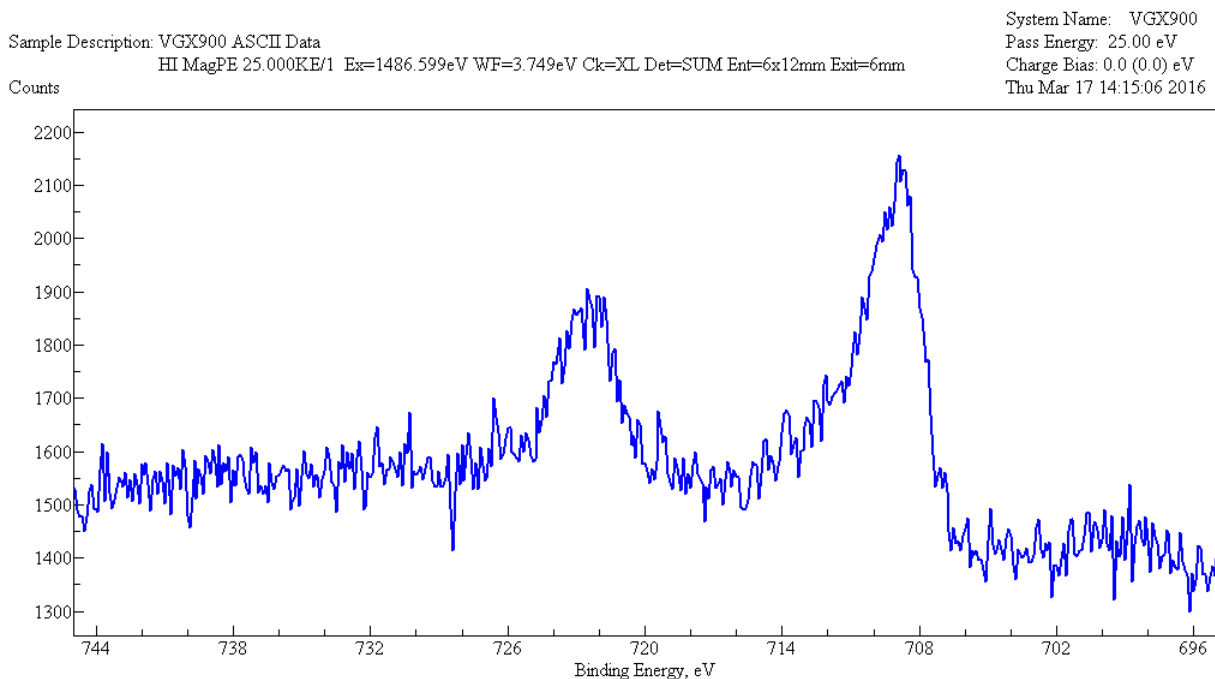
5.3.1. Príprava

Pre tieto experimenty boli použité substráty Si s povrchovou rovinou (100), na ktorých povrchu sa nachádza natívna vrstva SiO₂. Čistenie substrátu prebiehalo ofukovaním plynným dusíkom pri atmosférickom tlaku a tepelným čistením po dobu dvoch hodín pri teplote 500 °C vo vakuovom prostredí.

V podmienkach ultravysokého vákuu bola urobená séria depozícií pri teplote 325 °C s rôznym časom vystavenia substrátu prúdu molekúl od 0 až do 60 minút.

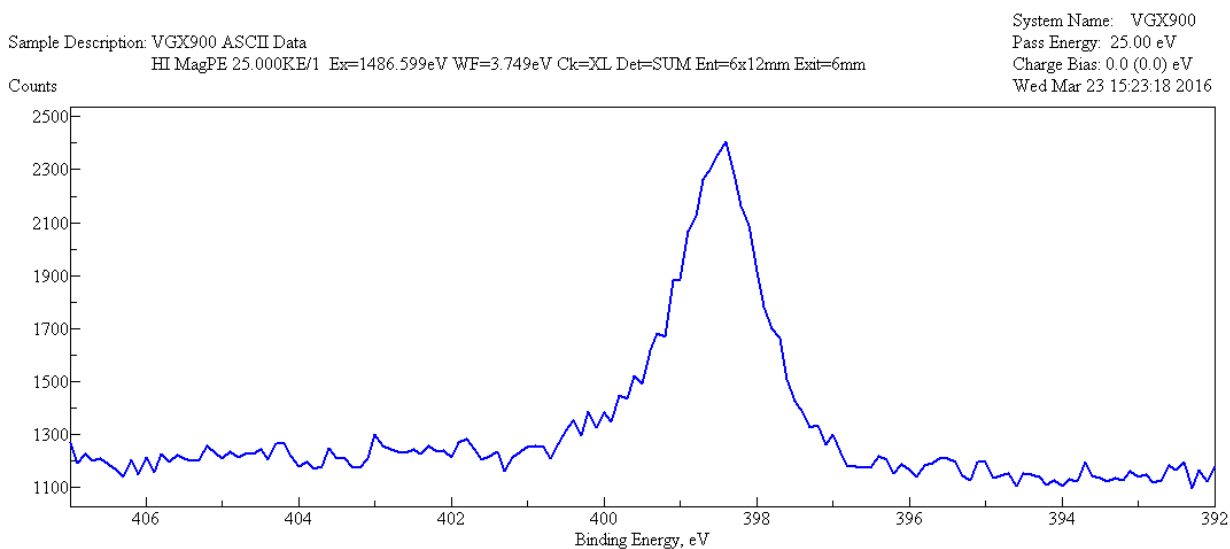
5.3.2. Analýza chemického zloženia

Po dokončení depozície bol substrát presunutý do vákuovej komory vybavenej na meranie metódou XPS. Ako prvé bolo namerané *prehľadové spektrum* vzorky. Analýzou tohto spektra bola urobená kontrola dostatku materiálu v efúznej cele, prípadne vychýlenia kolimátoru. Po nameraní tohto spektra nasledovalo meranie detailných spektier charakteristických prvkov deponovanej vrstvy a to spektier železa a dusíku, ktoré sú zobrazené na obr. 5.7 a obr. 5.8.



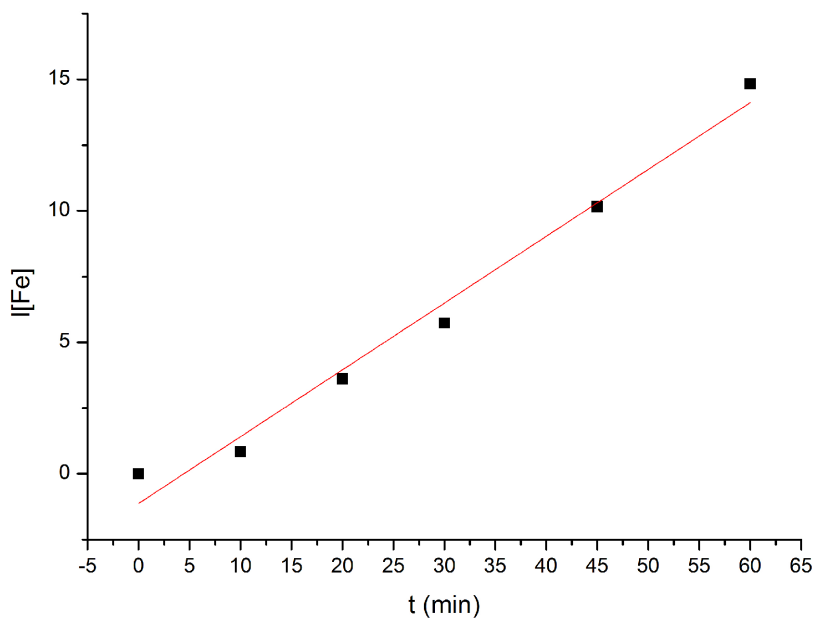
Obr. 5.7: Detailné spektrum Fe 2p_{1/2} a Fe 2p_{3/2} vzorky s depozičným časom $t = 60$ min.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



Obr. 5.8: Detailné spektrum N 1s vzorky s depozičným časom $t = 60$ min.

Tieto spektrá boli ďalej analyzované pomocou softwaru UNIFIT a závislosť relatívnej intenzity² na čase depozičie bola vynesená do grafu na obr. 5.9. resp. na obr. 5.10.



Obr. 5.9: Graf závislosti relatívnej intenzity železa na čase depozičie.

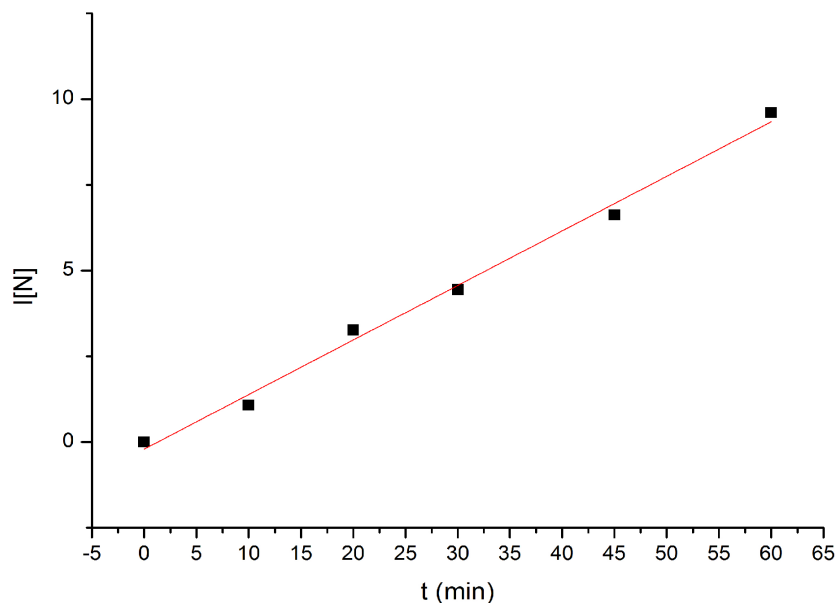
Pomocou softwaru OriginPro bola do tejto závislosti vynesená regresná krivka, ktorá udáva vzťah pre intenzitu závislú na čase depozičie v tvare:

$$I_{Fe} = (0,245 \pm 0,017)t - (1,12 \pm 0,57). \quad (5.1)$$

²pomer nameranej intenzity v detailných spektrách a referenčnej hladiny intenzity zvolenej v prehľadovom spektre

5.3. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA ČASE DEPOZÍCIE

Závislosť intenzity dusíka na čase depozície na obr. 5.10 bola rovnako ako predošlá závislosť zobrazená v softwari OriginPro a bola zistená jej regresná krivka.



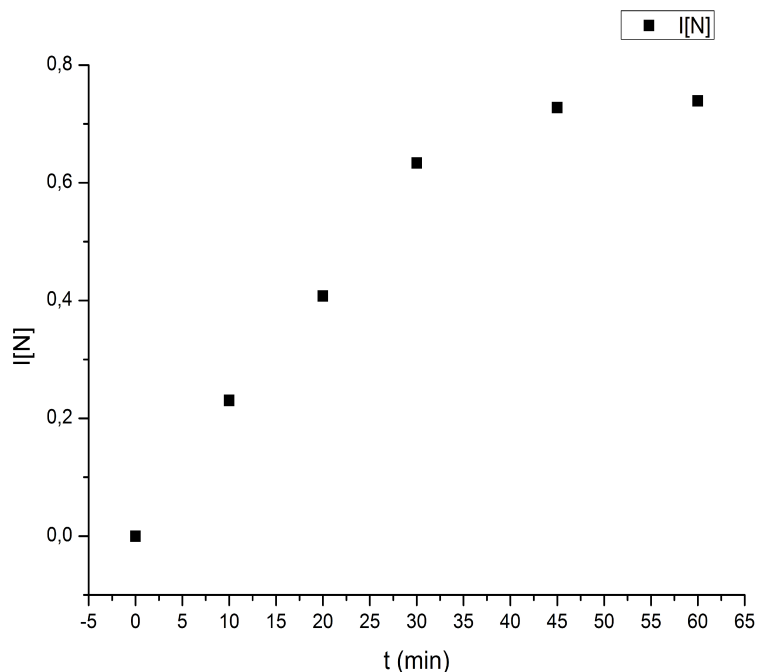
Obr. 5.10: Graf závislosti relatívnej intenzity dusíku na čase depozície.

Vzťah pre intenzitu v závislosti na čase depozície v tomto prípade je:

$$I_N = (0,159 \pm 0,006)t - (0,21 \pm 0,22). \quad (5.2)$$

Analýza spektier dusíka odhalila jeho sekundárny signál pri väzobnej energii $E_v = 399,9$ eV. Podľa databázy nameraných spektier sa pri tejto energii nachádza NSi_2O [20]. To by mohlo znamenať, že sekundárny signál dusíka z phtalocyanínu ukazuje jeho väzbu k substrátu. Ďalším vysvetlením pre tento dvojitý signál môže byť, že signál s väčšou intenzitou korešponduje so substitučným atómom dusíka v aromatickej väzbe ($E_v = 398$ eV) a druhý signál ($E_v = 399,9$ eV) korešponduje s dusíkom vo väzbe C-NH₂ [21]. Závislosť relatívnej intenzity na čase depozície je zobrazená v grafe na obr. 5.11.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



Obr. 5.11: Graf závislosti relatívnej intenzity sekundárneho signálu dusíka na čase depozície.

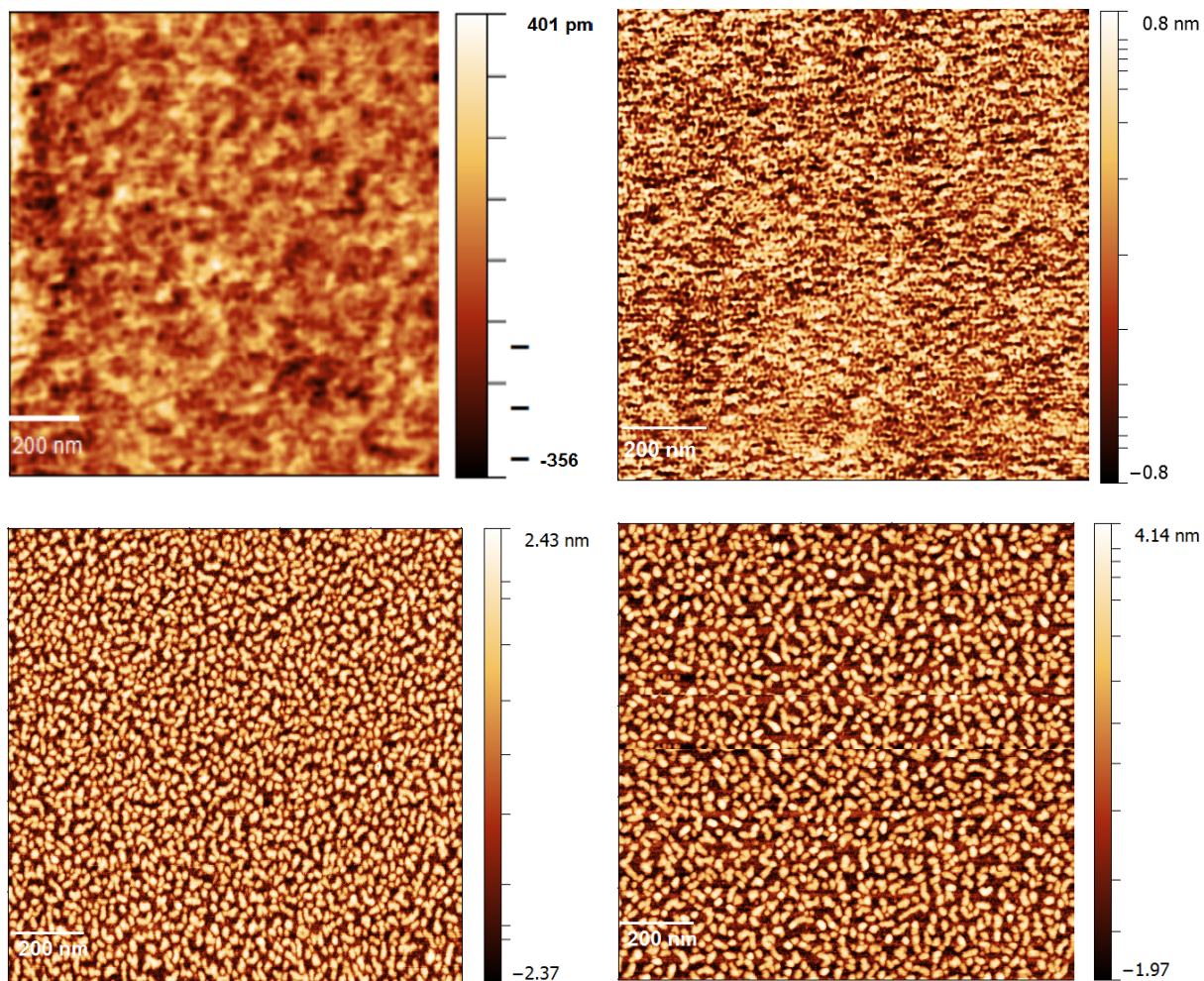
Z priebehu tejto závislosti je vidieť saturácia intenzity pri vyšších časoch depozície. Toto by mohlo naznačovať prekrytie substrátu, kedy už nedochádza k väzbe phtalocyaninov na substrát, ale na predtým nadeponovanú vrstvu.

5.3.3. Analýza morfológie vrstvy

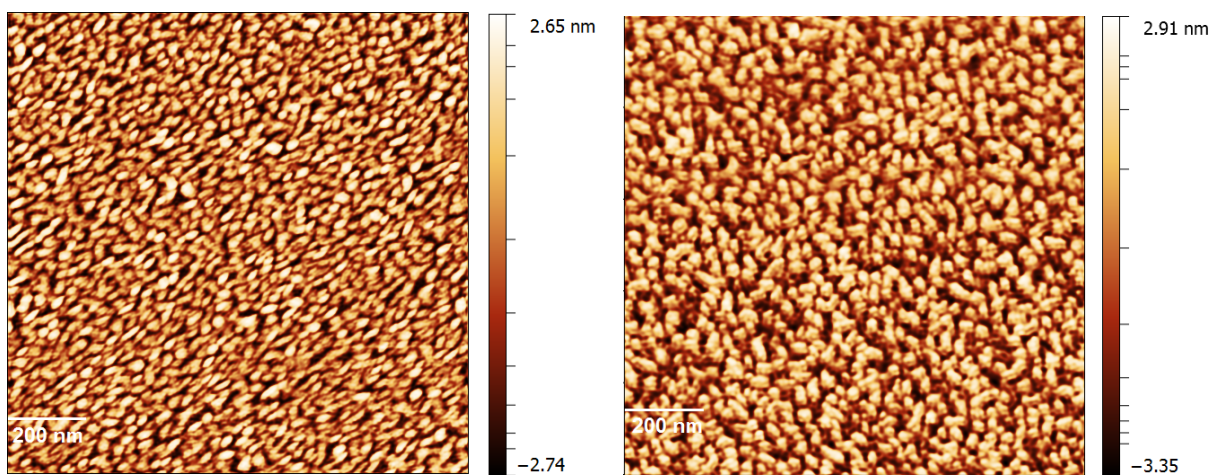
Ako prvá metóda na pozorovanie morfológie danej vrstvy bola zvolená Mikroskopia atómárných síl. Keďže sa jedná o vrstvy organického materiálu, nie je možné použitie kontaktného módu bez poškodenia danej vrstvy. Preto bol pre analýzu volený semikontaktný mód s hrotom typu NGS 2016. Veľkosť skenu bola zvolená na $1 \mu\text{m}^2$, keďže pri menších skenoch dochádzalo k výraznému zhoršeniu rozlíšenia, ako aj ku konvolúcii hrotu s pozorovaným povrchom. Z tohto dôvodu by pre lepšiu analýzu povrchu touto metódou bolo vhodné použitie *ultra sharp* hrotu.

Na obr. 5.12 a obr. 5.13 sú znázornené skeny vzoriek s časmi depozície od 0 do 60 minút.

5.3. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA ČASE DEPOZÍCIE



Obr. 5.12: Morfolófia vzoriek meraná pomocou AFM. Depozície: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min.



Obr. 5.13: Morfolófia vzoriek meraná pomocou AFM. Depozície : 45 min, 60 min.

Pomocou programu Gwyddion a týchto skenov boli pozorované vlastnosti vrstvy ako pokrytie povrchu, výška a šírka jednotlivých ostrovčekov. Pokrytie povrchu bolo analy-

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)

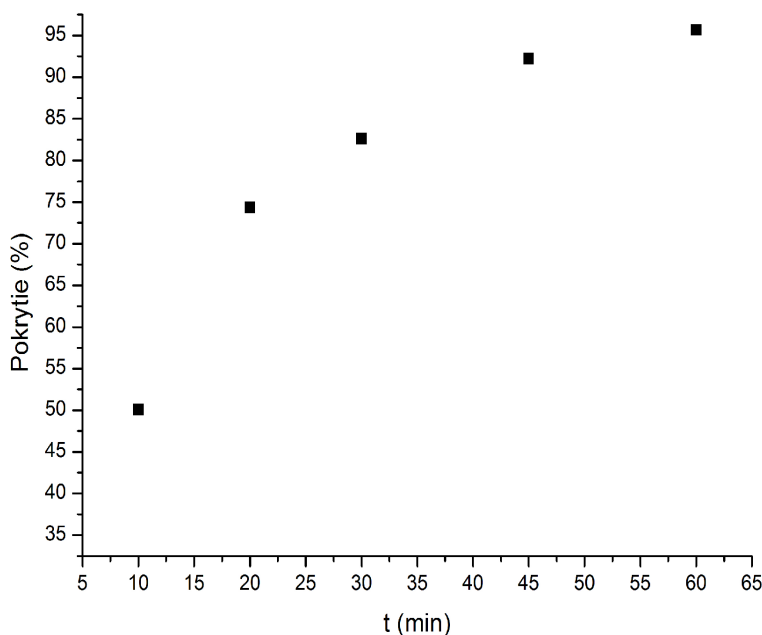
zované prekrytím skenu maskou, ktorá prekryvala nulovú hladinu³. Na obr. 5.14 je graf závislosti percentuálneho pokrytia povrchu vrstvou na čase depozície. Z grafu je možné pozorovať, že pokrytie povrchu substrátu vrstvou sa so zvyšujúcim časom depozície výrazne zvyšuje a pri depozičnom čase $t = 60$ min nastáva takmer úplne prekrytie substrátu vrstvou.

Ďalším parametrom, ktorý bol analyzovaný pomocou programu Gwyddion je veľkosť jednotlivých ostrovčekov. Na obr. 5.15 je graf závislosti veľkosti jednotlivých ostrovčekov vrstvy na čase depozície. Z tohto grafu je možné pozorovať, že rozmery jednotlivých ostrovčekov sa pohybujú od 20 nm až po 50 nm. Z pozorovania závislosti veľkosti týchto ostrovčekov na čase depozície sa zdá, že ich rast podlieha exponenciálnej závislosti a to v tvare:

$$d = (4,6 \pm 0,9) \exp[(0,034 \pm 0,002)t] + (13,73 \pm 1,33). \quad (5.3)$$

Tento priebeh závislosti veľkosti jednotlivých ostrovčekov na čase depozície je nezvyčajný, keďže podľa očakávania by sa mal rast jednotlivých ostrovčekov spomaľovať s rastúcim pokrytím povrchu substrátu.

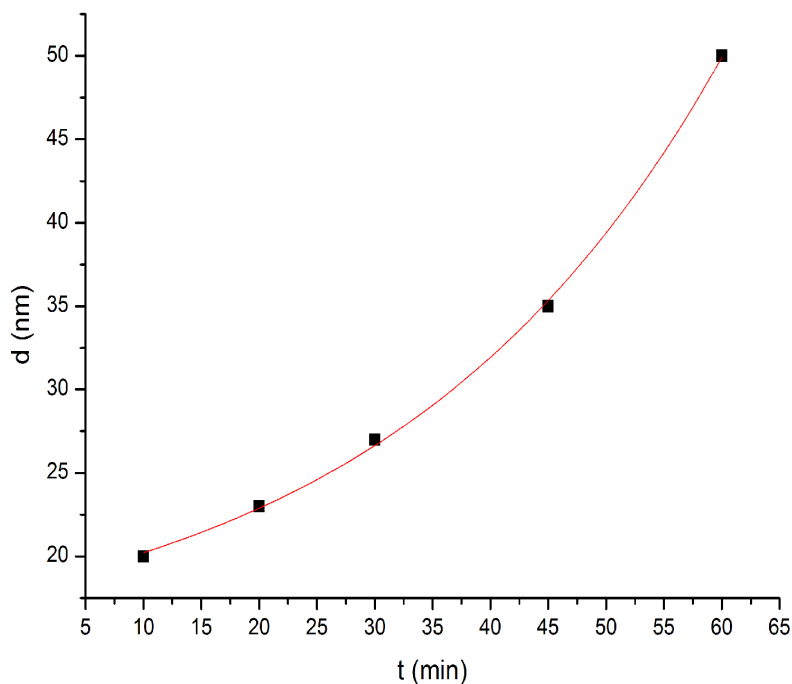
Posledným meraným parametrom bola výška jednotlivých ostrovčekov nadeponovanej vrstvy, ktorej závislosť na čase depozície je zobrazená na obr. 5.16. Pri tejto závislosti je možné pozorovať nárast výšky ostrovčekov pri nízkych časoch depozície a konštantnú výšku cca. 3 nm pri dlhších časoch depozície.



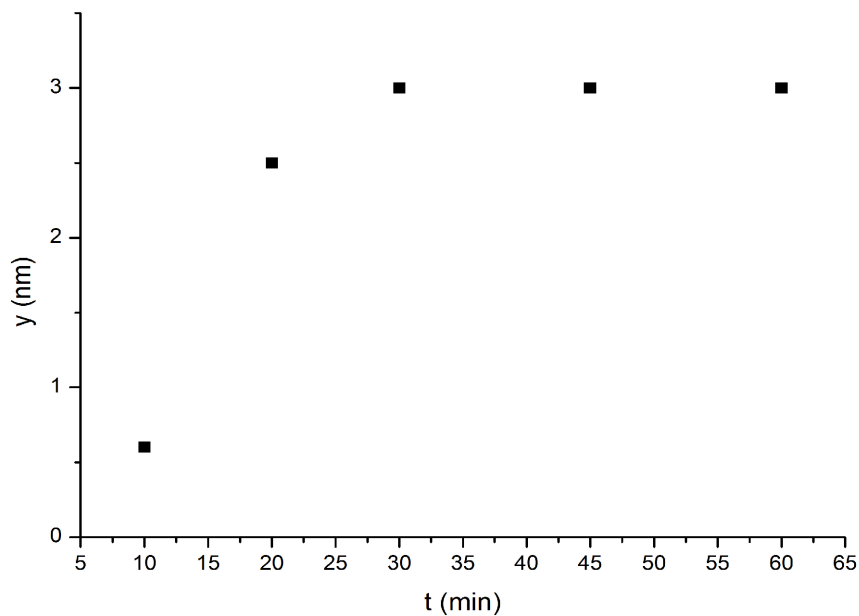
Obr. 5.14: Graf závislosti pokrytia na čase depozície.

³nulová hladina bola nastavená podľa výšky vrstvy pri depozícii s časom $t = 0$ min

5.3. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA ČASE DEPOZÍCIE



Obr. 5.15: Graf závislosti veľkosti jednotlivých ostrovčekov vrstvy na čase depozície.



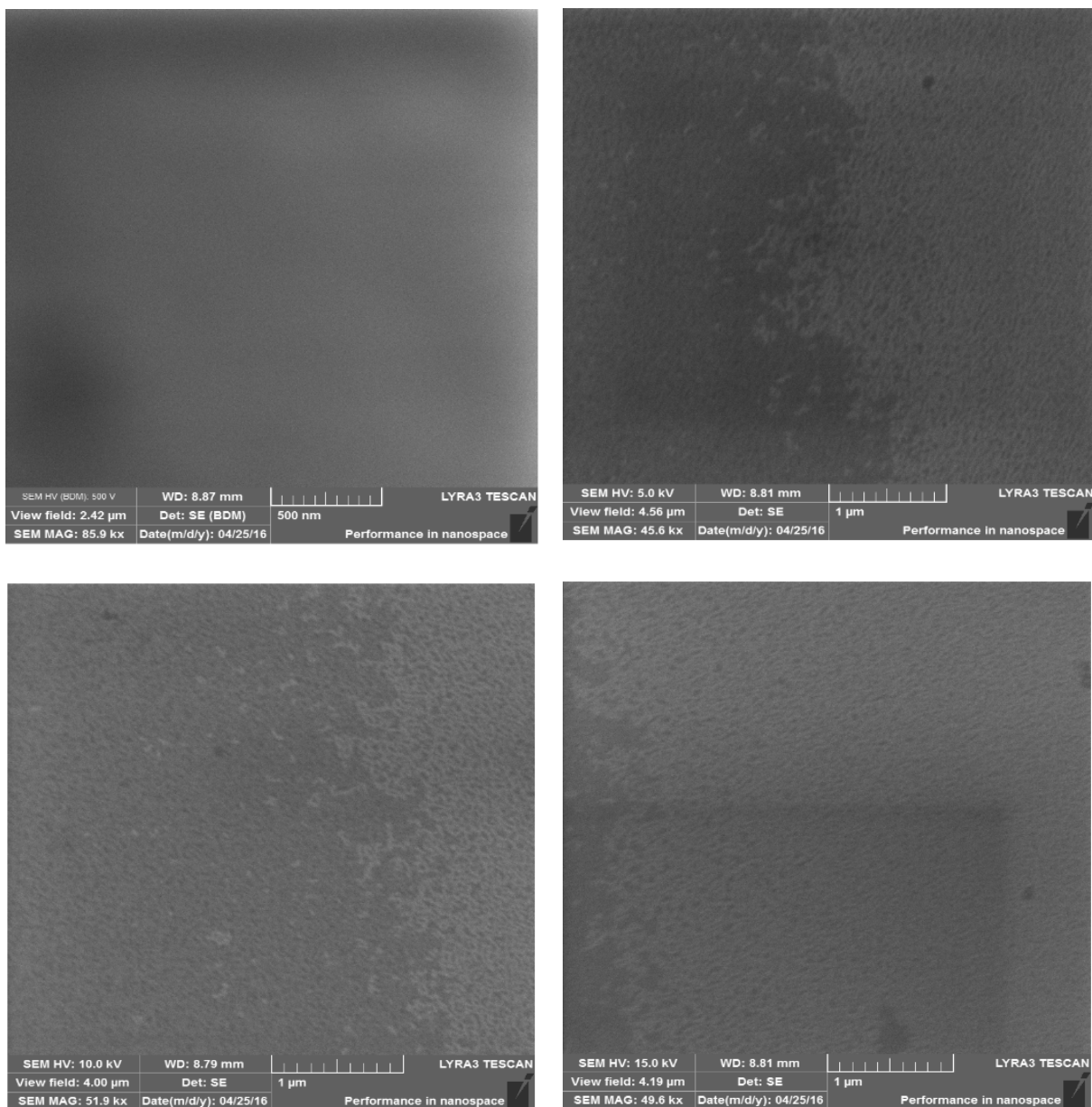
Obr. 5.16: Graf závislosti výšky jednotlivých ostrovčekov vrstvy na čase depozície.

Z určených parametrov vrstvy sa dá usúdiť, že pri danom intervale depozičných vrstiev nastáva prudký rast veľkosti jednotlivých ostrovčekov, ako aj takmer úplné prekrytie substrátu deponovanou vrstvou, zatiaľ čo rast vrstvy do zvislého smeru nastáva len v prvých fázach depozície a neskôr výška zostáva konštantná. Za toto správanie môže byť zodpo-

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)

vedný proces *koalescencie*, pri ktorom dochádza k nárastu strednej veľkosti nukleačných ostrovčekov v dôsledku ich spájania pri priamom vzájomnom kontakte [22].

Ako komplementárna metóda k metóde mikroskopie atomárnych síl, bola zvolená metóda elektrónovej mikroskopie. Táto metóda však neposkytuje pri takto vytvorených vrstvách dostatočne dobré výsledky, ktoré by mohli byť použité na analýzu morfológie a štruktúry povrchu. Na analýzu povrchu phtalocyaninových vrstiev boli postupne vyskúšané rôzne urýchľovacie napätia elektrónového lúču od 5 kV až do 20 kV, vrátane BDM⁴ pri ktorom bolo výsledne urýchľovacie napätie v stovkách voltov. Na obr. 5.17 sú znázornené niektoré merania pri rôznych urýchľovacích napätiach.



Obr. 5.17: Zobrazenie vrstvy pri 60 minútovej depozícii pomocou urýchľovacích napätí: 500 V, 5 kV, 10 kV, 15 kV.

⁴Beam Deceleration Mode

5.4. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA TEPLOTE SUBSTRÁTU

Pre ďalšie experimenty bolo zvolené urýchľovacie napätie $U = 15$ kV, avšak vrstvy depozíc kratších ako 60 minút nebolo možné zobrazit' použitím žiadneho urýchľovacieho napätia.

5.4. Meranie závislosti parametrov vrstvy na teplote substrátu

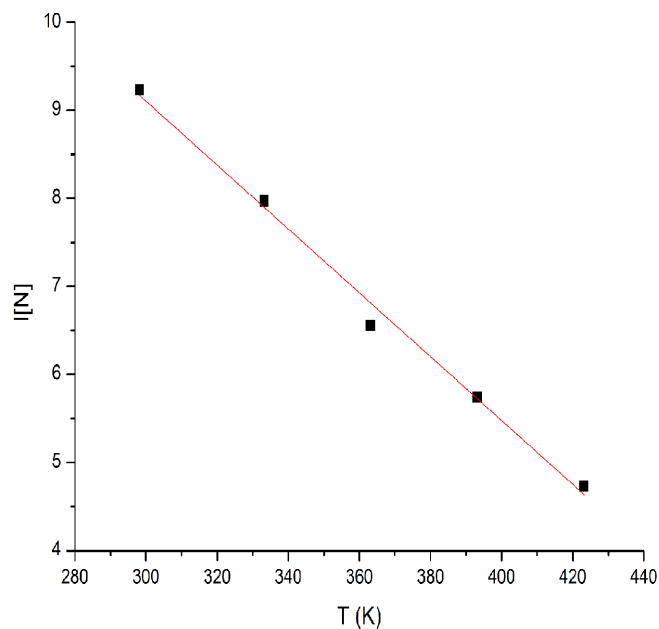
5.4.1. Príprava

Pre tieto experimenty boli rovnako ako pri predošlej sérii depozícií použité substráty Si s povrchovou rovinou (100), na ktorých povrchu sa nachádza natívna vrstva SiO_2 . Čistenie substrátu prebiehalo ofukovaním plynným dusíkom pri atmosférickom tlaku a tepelným čistením po dobu dvoch hodín pri teplote 500°C vo vákuovom prostredí.

V podmienkach ultravysokého vákuu bola urobená séria depozícií pri teplote 325°C vo vnútri efúznej cely, pri depozičnom čase $t = 60$ min a pri rôznych teplotách substrátu od 25°C až po 150°C .

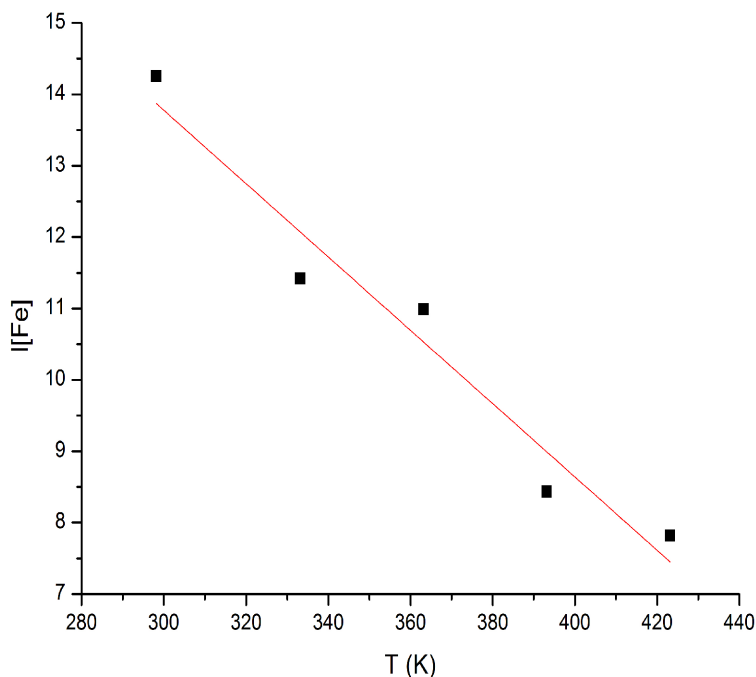
5.4.2. Analýza chemického zloženia

Rovnako ako v predošlej sekcii boli merané detailné spektrá prvkov železa a dusíku, ktoré boli potom analyzované v programe UNIFIT. Závislosti relatívnej intenzity sú zobrazené na obr. 5.18 a obr. 5.19.



Obr. 5.18: Graf závislosti relatívnej intenzity dusíku na teplote substrátu.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



Obr. 5.19: Graf závislosti relatívnej intezity železa na teplote substrátu.

Z týchto závislostí je možné pozorovať pokles relatívnej intezity meraných prvkov so zvyšujúcou sa teplotou substrátu, ktorý má lineárny charakter, ktorého matematické vyjadrenie je ukázané v rovniciach (5.4) a (5.5).

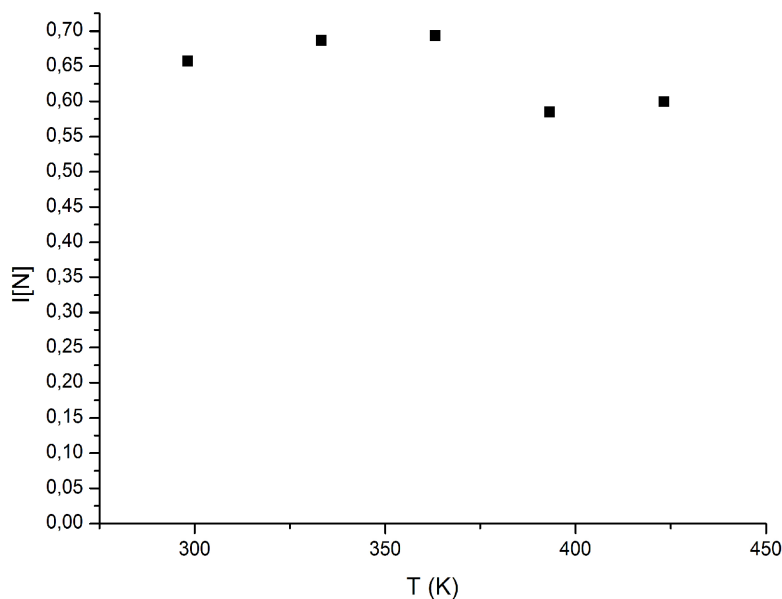
$$I[N] = (-0,036 \pm 0,002)T + (19,98 \pm 0,63). \quad (5.4)$$

$$I[Fe] = (-0,051 \pm 0,007)T + (29,19 \pm 2,38). \quad (5.5)$$

Tento pokles intezity súvisí s časom desorpcie atómu na povrch, ktorý podlieha Boltzmannovej štatistike, ako aj s poklesom difúzneho koeficientu, ktorý je podľa rovnice (2.2) nepriamo úmerný teplote substrátu.

Pri meraní spektier dusíka bol opäť pozorovaný signál pri väzobnej energii $E_v = 399,9$ eV. Priebeh intezity tohto signálu je znázornený na obr. 5.20. Z tejto závislosti sa dá pozorovať, že relatívna intezita sekundárneho signálu dusíka zostáva takmer konštantná s malým poklesom pri teplotách 393 K (120 °C) a 423 K (150 °C).

5.4. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA TEPLOTE SUBSTRÁTU

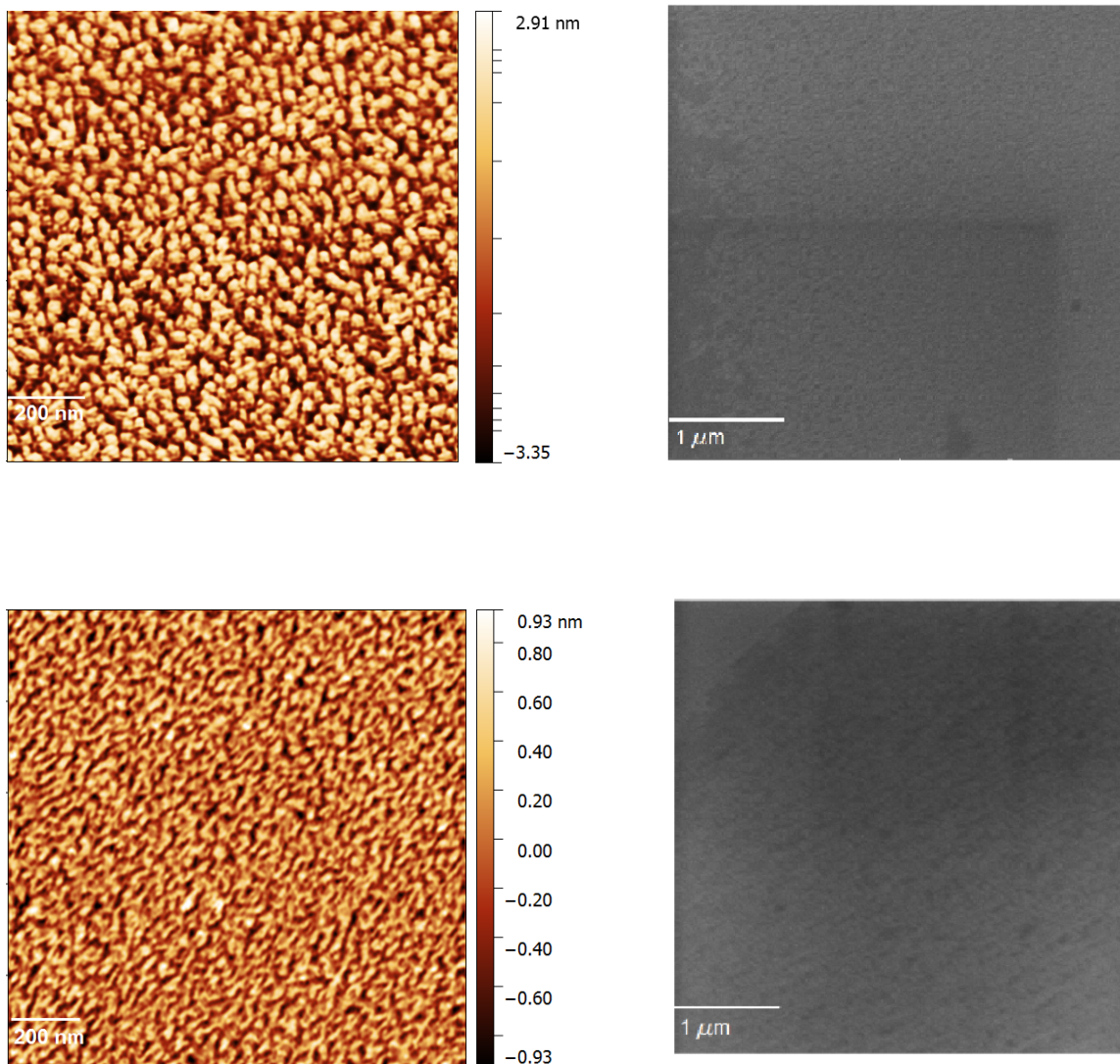


Obr. 5.20: Graf závislosti relatívnej intezity sekundárneho signálu dusíka na teplote substrátu.

5.4.3. Analýza morfológie vrstvy

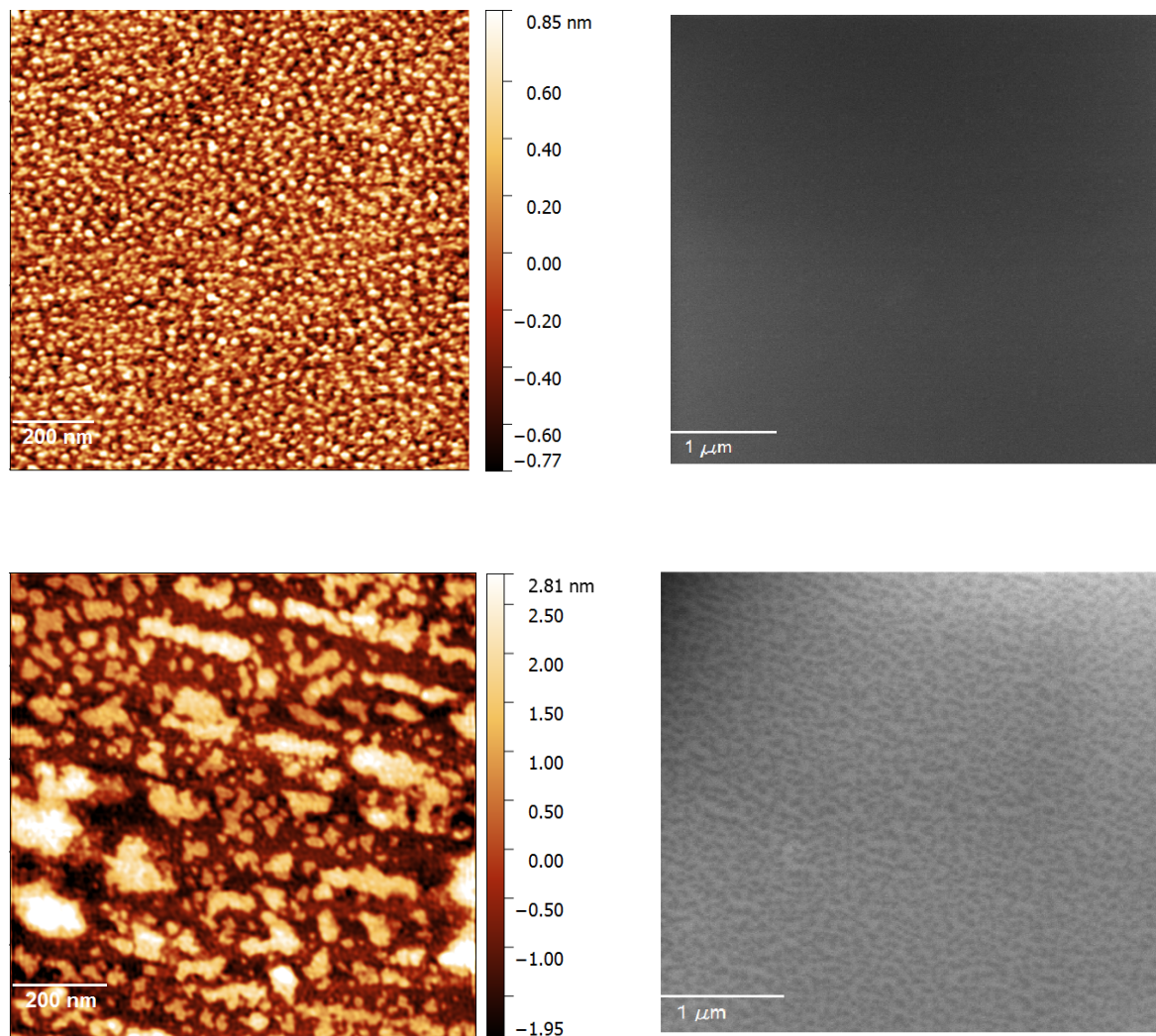
Rovnako ako pri meraní parametrov vrstvy pri rôznych časoch depozície bola zvolená Mikroskopia atomárnych síl ako hlavná metóda na pozorovanie morfológie vrstvy. Takisto bol zvolený semikontaktný mód s hrotom typu NGS 2016 a veľkosťou skenu $1 \mu\text{m}^2$. Keďže sa jednalo o vrstvy s depozičným časom $t = 60 \text{ min}$, bolo možné použiť na analýzu aj metódu elektrónovej mikroskopie, avšak táto metóda bola použitá len na kontrolu výsledkov dosiahnutých pomocou mikroskopie atomárnych síl. Urýchľovacie napätie pri týchto experimentoch bolo zvolené na $U = 15 \text{ kV}$ a *view field* $v = 4 \mu\text{m}$, pri ktorých sa dosiahlo najlepšie rozlíšenie. Na obr. 5.21 až obr. 5.23 sú zobrazené výsledky meraní týmito metódami.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



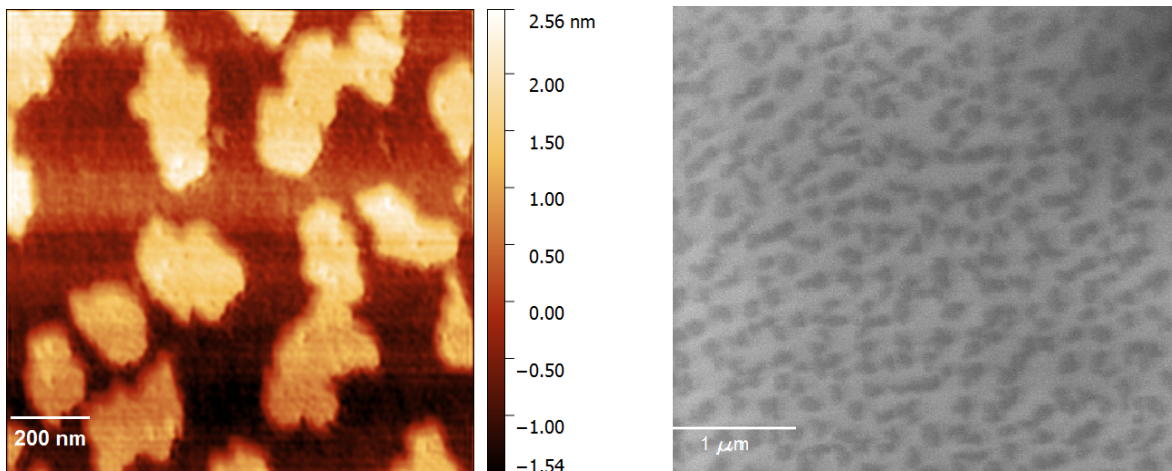
Obr. 5.21: Morfolófia vzoriek meraná pomocou AFM a SEM pre teploty: 25 °C, 60 °C.

5.4. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA TEPLOTE SUBSTRÁTU



Obr. 5.22: Morfolófia vzoriek meraná pomocou AFM a SEM pre teploty: 90 °C, 120 °C.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)

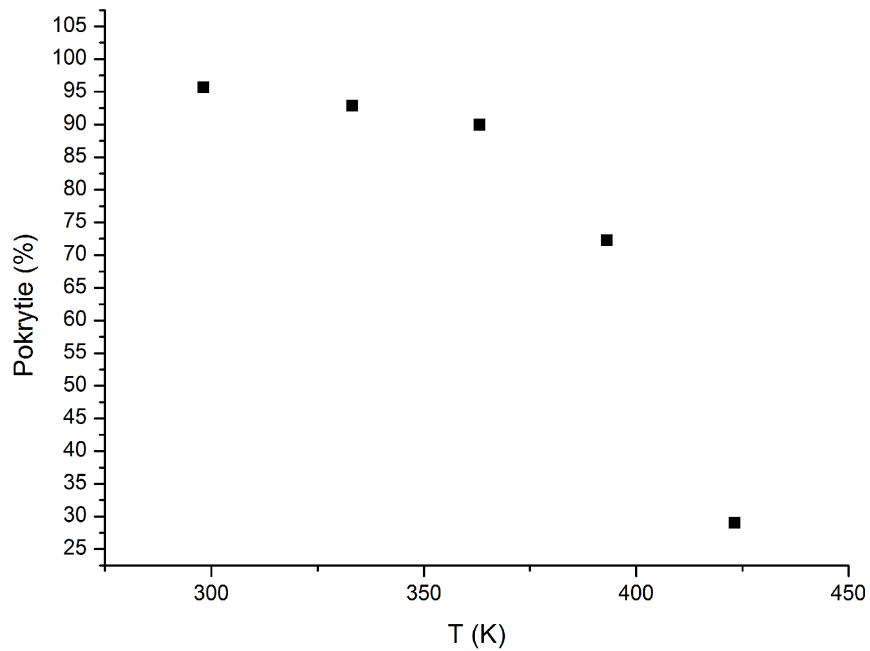


Obr. 5.23: Morfolófia vzoriek meraná pomocou AFM a SEM pre teplotu: 150 °C.

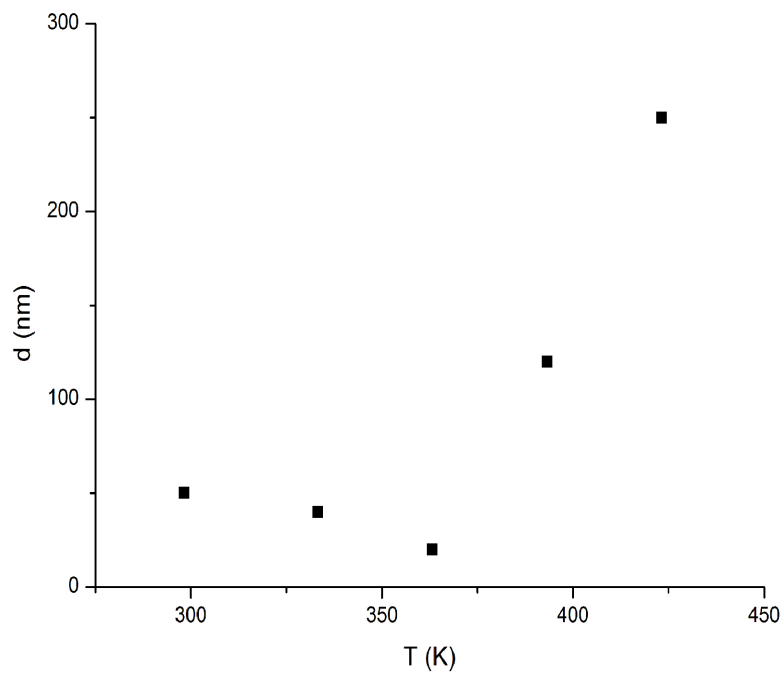
Tieto dáta boli taktiež spracované v programe Gwyddion, pričom predmetom analýzy boli znovu parametre vrstvy ako pokrytie povrchu, veľkosť a výška jednotlivých ostrovčekov. Grafy týchto parametrov sú zobrazené na obr. 5.24 až obr. 5.26.

Z priebehu pokrytia na obr. 5.24 je možné pozorovať mierny pokles po teplote 363 K (90 °C) a výrazný pokles pri vyšších teplotách, kde pri teplote 423 K (150 °C) dosahuje pokrytie substrátu hodnotu 30%. Veľkosť jednotlivých ostrovčekov, ktorej priebeh je znázornený na obr. 5.25 spočiatku klesá do teploty 363 K (90 °C), avšak pri teplotách vyšších ako daná teplota nastáva prudký rast tejto veľkosti, ktorá dosahuje hodnotu približne 250 nm pri teplote 423 K (150 °C). Na obr. 5.26 je znázornený priebeh výšky ostrovčekov v závislosti na teplote substrátu pri depoziácii. Pri zvyšovaní teploty substrátu je viditeľné zmenšenie výšky jednotlivých ostrovčekov na približnú výšku 1 nm. Zmena vo výške nastáva pri teplote 393 K (120 °C), kedy výška narastie na hodnotu 2 nm a ďalej na hodnotu 2,5 nm pri teplote 423 K (150 °C). Z týchto experimentov sa pre vrstvy železných phtalocyaninov javí teplota cca. 370 K, kedy nastávajú výrazné zmeny ako v pokrytí substrátu vrstvou tak aj v veľkosti a výške jednotlivých ostrovčekov.

5.4. MERANIE ZÁVISLOSTI PARAMETROV VRSTVY NA TEPLOTE SUBSTRÁTU

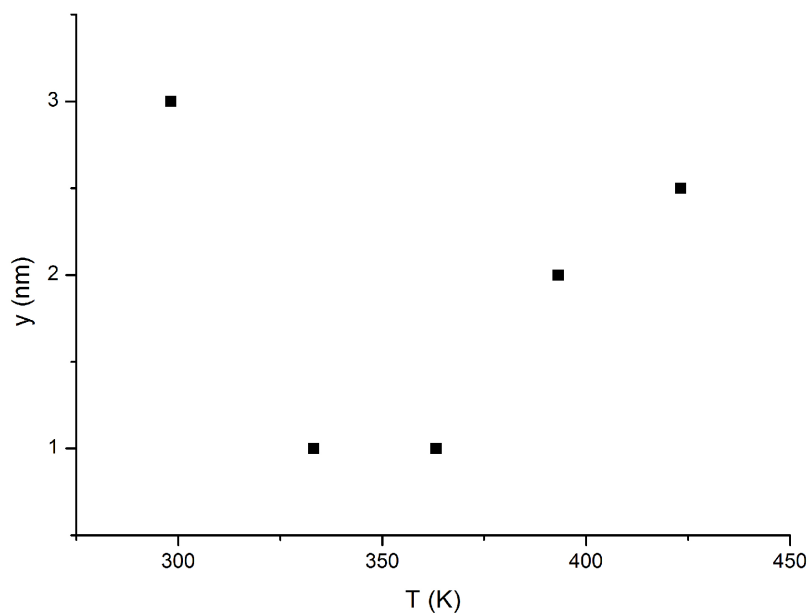


Obr. 5.24: Graf závislosti pokrytia substrátu vrstvou na teplote substrátu.



Obr. 5.25: Graf závislosti veľkosti ostrovčekov na na teplote substrátu.

5. PRÍPRAVA VRSTIEV ŽELEZNÉHO PHTALOCYANINU (FEPC)



Obr. 5.26: Graf závislosti výšky ostrovčiekov na na teplote substrátu.

Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo preštudovať problematiku rastu tenkých vrstiev phtalocyaninov a následne urobiť ich experimentálne štúdium pomocou metód XPS, AFM a SEM. Teoretický popis rastu ultratenkých vrstiev na povrchu je uvedený v kapitole 2 a použitá metóda ich prípravy v kapitole 3. Vzorky pre tieto experimenty boli pripravené pomocou efúznej cely v podmienkach ultravysokého vákua pre rôzne depozičné parametre (čas depoziácie, teplota substrátu), na použité substráty kremíku Si(100) s natívnou vrstvou SiO₂. S procesom výroby súvisí problém s optimalizovaním polohy vzorky voči efúznej cele v aparátúre. Keďže depoziácie materiálu prebiehajú pri relatívne nízkych teplotách (325 °C), na vzorke nie je viditeľná žiadna svetelná stopa z vyhriateho materiálu, podľa ktorej by bolo možné polohu optimalizovať. Pre tento účel je nutné použiť meranie pomocou metódy XPS pri rôznych polohách na vzorke a z nameraných intenzít určiť výhodnejšiu pozíciu vzorky pre depoziáciu. Tento spôsob je však časovo veľmi náročný a mohol by sa zjednodušiť vhodnou modifikáciou efúznej cely.

Pri analýze chemického zloženia vrstiev pri rôznych časoch depoziácie bolo zistené, že relatívne intenzity charakteristických prvkov železných phtalocyaninov (prvky Fe a N) rastú lineárne pri depozičných časoch 0 až 60 minút. Pri analýze spektier dusíku bol pozorovaný sekundárny signál pri väzbovej energii $E_v = 399,9$ eV. Pôvod tohto signálu nie je úplne objasnený a je diskutovaný vo viacerých vedeckých článkoch.

Štúdium topografie a morfológie vrstiev bolo realizované pomocou metódy AFM. Ako pozorované parametre vrstvy boli zvolené: pokrytie substrátu, výška a veľkosť ostrovčekov. Z meraní je možné pozorovať, že pri čase depoziácie $t = 60$ min dochádza takmer k úplnému pokrytiu substrátu vrstvou. Pri pozorovaní závislosti veľkosti ostrovčekov na čase depoziácie sa zdá, že tento priebeh má exponenciálny charakter. Toto nezodpovedá prvotnému predpokladu, kedy sa uvažovalo že s rastúcim pokrytím vrstvy sa rast veľkosti ostrovčekov bude spomaľovať, ako je možné pozorovať na závislosti výšky jednotlivých ostrovčekov od času depoziácie. Z týchto závislostí je vidieť, že deponovaná vrstva rastie vo zvislom smere v prvotných fázach depoziácie a neskôr dochádza k procesu koalescencie, kedy nastáva spájanie jednotlivých ostrovčekov.

Komplementárnou metódou k metóde AFM bola zvolená metóda SEM. Pri tejto metóde boli vyskúšané rôzne urýchlovacie napätia od 500 V až po 20 kV. Pozorované vrstvy s depozičnými časmi kratšími ako 60 minút nebolo možné zobrazíť pri žiadnom urýchľovacom napätí. Vrstvu s depozičným časom $t = 60$ min bolo možné zobrazíť s najlepším rozlíšením pri urýchľovacom napätí 15 kV, avšak ani dáta získané z tohto merania nie je možné využiť na plnohodnotnú analýzu.

Ďalšia séria experimentov prebiehala pri konštantnom čase depoziácie ($t = 60$ min) a pri rôznych teplotách substrátu od 300 K do teploty 423 K. Z meraní chemického zloženia pomocou metódy XPS je vidieť, že intenzita charakteristických prvkov železných phtalocyaninov lineárne klesá s rastúcou teplotou substrátu. Podobne ako pri analýze chemického zloženia vrstiev s rôznymi časmi depoziácie, aj pri tejto sérii experimentov sa pri spektrách dusíku objavil sekundárny signál pri väzbovej energii $E_v = 399,9$ eV. Tento signál sa javí konštantný s malým poklesom pri teplotách vyšších ako 393 K.

Analýza morfológie vrstiev s rôznou teplotou substrátu pri depoziácii opäť prebehla pomocou metódy AFM. Z merania vyplýva, že teplota v intervale okolo 370 K hrá významnú úlohu pri tvorbe phtalocyaninových vrstiev. Pri tejto teplote dochádza k výraznému poklesu pokrytia substrátu vrstvou a k zároveň k prudkej zmene v priebehu výšky a veľkosti

jednotlivých ostrovčekov, kedy sa mierne klesajúci priebeh týchto parametrov zmení na prudko rastúci. Pri teplote 363 K je výška jednotlivých ostrovčekov rovná $y = 1$ nm a veľkosť $d = 20$ nm, pričom pri teplote 396 K sú tieto rozmery výrazne odlišné s hodnotami $y = 2$ nm a $d = 120$ nm.

Výsledky tieto práce môžu byť použité k stanoveniu perspektívnych komponentov organických kvantových bitov a postupov k ich výrobe.

Literatúra

- [1] JONES, J. A. : Quantum computing and nuclear magnetic resonance. *PhysChem-Comm.*, vol.4, issue 11, 2001, p.71-78. ISSN 1460-2733.
- [2] STRELTSOV, A., SINGH, U., DHAR, H. S., BERA, M. N., ADESSO G. : Erratum to: Spin qubits for quantum simulations. *Frontiers of Physics in China.*, vol.5, issue 1, 2015, p. 1-6. ISSN 0031-9007
- [3] PENG, X-HUA., DIETER S. : Spin qubits for quantum simulations. *Frontiers of Physics in China.*, vol.5, issue 1, 2010, p. 1-25. ISSN 1673-3487
- [4] BADER, K. et al.: Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit. *Nature Communications.*, vol.5, 2014, ISSN 2041-1723
- [5] BADER, K., WINKLER, M., VAN SLAGEREN, J.: Tuning of molecular qubits: very long coherence and spin–lattice relaxation times. *Chem. Commun.*, vol.52, issue 18, 2016, p. 3623-3626. ISSN 1359-7345
- [6] LÜTH H.: *Solid surfaces, interfaces and thin films*. 5th ed. Heidelberg; New York: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-13592-7
- [7] ČECHAL, J.: *Self-ordering and self-assembly at surfaces*. [Habilitačná práca.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [8] ŠIMKOVÁ, M.: *Selektivní růst kovových materiálů*. [Diplomová práca.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2009.
- [9] MATTOX, D.: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control.* Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998. ISBN 08-155-1422-0.
- [10] ŘIHÁK, R.: *Návrh efuzní cely pro depozici ultratenkých vrstev Al.* [Bakalárska práca.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [11] MORRESI, L.: Molecular Beam Epitaxy (MBE) . In MURRI, R.: *Silicon Based Thin Film Solar Cells*. Bentham eBooks, 2013, p. 81-107. ISBN 978-1-60805-518-0.
- [12] ČECHAL, J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Dizertačná práca.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2006.
- [13] MIRONOV V. L.: *Fundamentals of the scanning probe microscopy*. Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004, the textbook for students.
- [14] DUPAS C., HOUDY P., LAHMANI M.: *Nanoscience: nanotechnologies and nanophysics*. New York: Springer, 2007, ISBN 35-402-8616-0.
- [15] EGERTON, R. F.: *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-25800-3.

- [16] RAČANSKÝ, D.: *Scintilační detektor sekundárních elektronů pro VP SEM*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011.
- [17] HAVLÍČEK, P.: *Design elektronového mikroskopu*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2011.
- [18] LUKSCH, J.: *Studium atomární struktury povrchů a morfologie ultratenkých vrstev*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2007.
- [19] MANIŠ, J.: *Studium molekulárních svazků organických materiálů*. [Bakalárska práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [20] *Nitrogen* [online] [cit. 14.5.2016] <<http://xpssimplified.com/elements/nitrogen.php>>
- [21] YUDASAKA M., KIKUCHI R., OHKI Y., YOSHIMURA S.: Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition. *Carbon*, vol.35, issue 2, 1997, p.195-201. DOI: 10.1016/S0008-6223(96)00142-X.
- [22] ČECHAL, T.: *Otswaldova zrání - teoretický popis a simulace*. [Bakalárska práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2008.