

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Veronika Stará





**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**RŮST EPITAXNÍCH KOBALTOVÝCH (CO<sub>5</sub>I<sub>2</sub>) OSTRŮVKŮ  
POMOCÍ EPITAXE ŘÍZENÉ OXIDOVOU VRSTVOU**

EPITAXIAL GROWTH OF COBALT ISLANDS VIA OXIDE MEDIATED EPITAXY

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Veronika Stará**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**

**BRNO 2016**



## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka:	<b>Veronika Stará</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.</b>
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:

### **Růst epitaxních kobaltových (CoSi<sub>2</sub>) ostrůvků pomocí epitaxe řízené oxidovou vrstvou**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Kobalt a nikl, respektive silicidy těchto prvků, se používají pro tvorbu ohmických kontaktů v elektronických součástkách na bázi křemíku. Velmi zajímavým jevem je růst epitaxních vrstev CoSi<sub>2</sub> pod vrstvou SiO<sub>2</sub>, kdy deponované atomy kobaltu difundují přes tenkou oxidovou vrstvu a silicidu roste na rozhraní SiO<sub>2</sub>/Si. Experimenty provedené v laboratořích ÚFI ukazují, že je možné růst pravidelné šestiúhelníkové ostrůvky jejichž velikost je určena teplotou a množstvím deponovaného materiálu a tloušťka typem oxidové vrstvy případně její modifikací. Cílem bakalářské práce je detailně prozkoumat tyto závislosti. Pokud se navíc podaří nalézt metodu konverze CoSi<sub>2</sub> ostrůvků na Co pak se budou moci touto metodou připravovat samouspořádané víceúrovňové paměti založené na vortexových magnetických stavech.

Práce zahrnuje přípravu vzorků ve velmi vysokém vakuu (UHV) pomocí termální depozice a jejich analýzu pomocí XPS a SEM.

#### **Cíle bakalářské práce:**

1. Stručně popište základní principy růstu tenkých vrstev na površích a použité experimentální metody.
2. Experimentálně stanovte vliv složení, tloušťky a modifikace oxidové vrstvy na růst ostrůvků Co/Si.

#### **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

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem přípravy a růstu kobaltových tenkých vrstev. Jako substrát byla použita křemíková deska s orientací (111) pokrytá tenkou vrstvou nativního oxidu  $\text{SiO}_2$ . Pro růst kobaltové vrstvy byla využita metoda epitaxe řízené oxidovou vrstvou. Jako zdroj kobaltových atomů byla využita efuzní cela. Byla zkoumána závislost složení a morfologie substrátu na teplotě žhání. Dalším bodem výzkumu bylo určení závislosti výsledného vzhledu ostrůvků na množství deponovaného materiálu a orientaci substrátu. Připravené struktury byly zkoumány využitím rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), mikroskopie atomárních sil (AFM), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Abychom změřili tloušťku podpovrchových ostrůvků, byly připravené vzorky leptané v bufrované kyselině fluorovodíkové a následně analyzované pomocí zmíněných metod.

## Summary

This bachelor thesis deals with preparation, growth and analysis of cobalt thin films. The films are formed on silicon (111) samples covered with a thin layer of native oxide  $\text{SiO}_2$ . Cobalt thin films were prepared using oxide mediated epitaxy method with the effusion cell as a source of cobalt atoms. Composition and morphology of the resulting Co system was studied as a function of the annealing temperature. Another goal of this research was to determine the dependence of the final island shape on the amount of deposited material and substrate orientation. The prepared structures were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and scanning electron microscopy. To determine the thickness of subsurface islands the samples were etched in buffered hydrofluoric acid and analyzed using above mentioned methods.

## Klíčová slova

Kobalt, křemík,  $\text{CoSi}_2$ , růst tenkých vrstev, MBE, OME, ultravysoké vakuum, SEM, AFM, XPS, HF

## Keywords

Cobalt, silicon,  $\text{CoSi}_2$ , thin film growth, MBE, OME, ultrahigh vacuum, SEM, AFM, XPS, HF

STARÁ, V. *Růst epitaxních kobaltových ( $\text{CoSi}_2$ ) ostrůvků pomocí epitaxe řízené oxidovou vrstvou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 30 s. Vedoucí doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.





Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma "Růst epitaxních kobaltových ( $\text{CoSi}_2$ ) ostrůvků pomocí epitaxe řízené oxidovou vrstvou" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení §11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení §152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne .....

.....

Veronika Stará



Ráda bych poděkovala svému vedoucímu doc. Ing. Janu Čechalovi Ph.D. za příjemnou a obohacující spolupráci. Velké díky patří také mým spolužákům, přátelům a rodině.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Veronika Stará

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Růst tenkých vrstev</b>	<b>3</b>
2.1	Módy růstu tenkých vrstev . . . . .	4
2.2	Molekulární svazková epitaxe . . . . .	5
2.2.1	Efuzní cela . . . . .	5
2.3	Epitaxe řízená oxidovou vrstvou . . . . .	6
2.4	Význam ultravysokého vakua . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Krystalická struktura pevných látek</b>	<b>8</b>
3.1	Struktura povrchů . . . . .	8
3.2	Supermřížky . . . . .	9
3.3	Krystalová struktura některých látek . . . . .	9
3.3.1	Křemík . . . . .	9
3.3.2	Kobalt . . . . .	10
3.3.3	System Si-Co . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Analýza struktury a složení povrchu</b>	<b>12</b>
4.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie . . . . .	12
4.1.1	Princip metody XPS . . . . .	12
4.1.2	Spektrum . . . . .	12
4.2	Rastrovací elektronová mikroskopie . . . . .	13
4.2.1	Experimentální zařízení . . . . .	13
4.2.2	Tvorba obrazu . . . . .	14
4.3	Mikroskopie atomárních sil . . . . .	15
4.3.1	Experimentální uspořádání . . . . .	15
4.3.2	Skenovací módy . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Růst kobaltových vrstev</b>	<b>18</b>
5.1	Příprava substrátu . . . . .	18
5.2	Depozice kobaltových vrstev . . . . .	21
5.3	Destruktivní analýza Co vrstev . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>30</b>

# 1. Úvod

Interakce kobaltu s křemíkovými substráty je předmětem studia posledních deseti let. Velký význam má příprava  $\text{CoSi}_2$  kontaktů pro polovodičová zařízení. Charakter Co vrstev, různé fáze růstu silicidových struktur i jejich magnetické vlastnosti byli zkoumány na různě upravovaných površích křemíku s různou orientací (111), (110) a (100). Mezi takové úpravy patří žihání substrátu kvůli čistotě povrchu, leptání v HF pro dosažení vodíkově terminovaného povrchu nebo mechanické štěpení. Vrstvy Co mohou být deponovány při pokojové nebo zvýšené teplotě. Druhá možnost je využívána při metodě depozice molekulární svazkové epitaxe (MBE). Tato metoda umožňuje růst pravidelných struktur, které mohou být předmětem dalších výzkumů ([20], str. 1).

Tato práce se zaměřuje na studium tenkých vrstev a parametrů, které jejich růst ovlivňují (teplota, množství deponovaného materiálu, ...). Velký vliv má i krystalická struktura využívaných materiálů, zvláště při epitaxním růstu. Všechny tyto faktory jsou klíčové pro dosažení námi definovaných struktur. Depozici kobaltu na křemík je prováděna v ultravysokém vakuu metodou MBE. Při správně nastavených depozičních parametrech je možné dosáhnout růstu pravidelných struktur, mimo jiné ostrůvků tvaru poloviny šestiúhelníku nebo rovnostranného trojúhelníku.

Cílem této práce je experimentálně prozkoumat růst kobaltových ostrůvků na křemíkovém substrátu s povrchovou vrstvou nativního oxidu  $\text{SiO}_2$ . Předmětem zájmu bude vliv uspořádání substrátu a množství deponovaného materiálu na výsledný vzhled ostrůvků. Nalezení takových závislostí by mohlo být důležité pro dosažení růstu pravidelných šestiúhelníkových ostrůvků. Takové pravidelné samorostené struktury by skrývaly velký potenciál pro další zkoumání, především v oblasti magnetizmu.

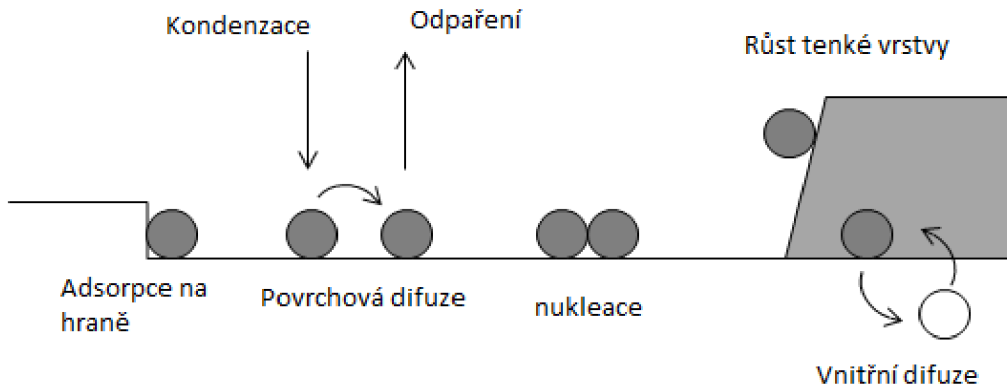
## 2. Růst tenkých vrstev

Povrchy pevných látek, rozhraní dvou látek a tenké vrstvy mají velký význam pro moderní technologie.<sup>1</sup> Obzvlášť využívané jsou epitaxní vrstvy vytvořené na krystalických materiálech, například metodou MBE (podrobněji v kapitole 2.2). Pochopení základních procesů a principů, které stojí za růstem daných vrstev na těchto površích, je proto velmi užitečné.

Na obrázku 2.1 jsou znázorněny jednotlivé atomární procesy, které určují růst vrstvy v počátečních stádiích. Atomy, ze kterých se začne tvořit deponovaná vrstva, se na povrchu kondenzují z plynné fáze. Takové usazování částic je popsáno tokem dopadajících atomů na povrch. Označuje se  $r$  a vyjadřuje počet částic na jednotku plochy za sekundu. ([2], str. 105):

$$r = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT_0}}, \quad (2.1)$$

kde  $p$  je tlak nasycených par,  $M$  hmotnost částic,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T_0$  je teplota zdroje.



Obrázek 2.1: Schematický náčrt atomárních procesů podílejících se na růstu tenkých vrstev na pevných substrátech. Tmavé kruhy jsou deponované atomy, bílé jsou atomy substrátu. Obrázek převzat z [2], strana 106.

V termodynamické rovnováze je množství částic zkondenzovaných a odpařovaných vyrovnané, podobně jako tvorba zárodků a jejich rozpad. Pro růst vrstvy musí převažovat kondenzace a tvorba zárodků, musí se tedy jednat o termodynamicky nerovnovážený proces.

Jedním z nejdůležitějších procesů pro růst vrstvy je difuze. Definujeme difuzní koeficient  $D$  rovnicí ([3], str. 6):

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

<sup>1</sup>Celá tato kapitola byla zpracovaná pomocí [2] a [3].

## 2.1. MÓDY RŮSTU TENKÝCH VRSTEV

kde  $E_m$  je energie nutná k překročení migrační bariéry,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota substrátu a  $D_0$  je prefaktor difuze.

Zkondenzované atomy se buď vypaří z povrchu pryč, nebo po něm difundují. Mohou být přitom zachyceny na různých místech, jako atomární schody nebo jiné defekty. Mimoto může dojít ke střetnutí více než jedné adsorbované částice a následnému vytvoření stabilního zárodku. Připojováním částic, které difundují po povrchu, ke vznikajícím zárodkům se tvoří ostrůvky. Je-li jich na povrchu tolik, že střední vzdálenost mezi nimi je srovnatelná se střední volnou dráhou difundujících atomů  $l$ , potom nedochází k nukleaci dalších zárodků. Pro tuto střední volnou dráhu  $l$  platí ([3], str.7):

$$l \approx \left(\frac{D}{r}\right)^{\frac{1}{6}}, \quad (2.3)$$

a pro koncentraci ostrůvků na povrchu  $n_x$  platí vztah ([3], str.7):

$$n_x \sim \left(\frac{D}{r}\right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.4)$$

## 2.1. Módy růstu tenkých vrstev

Jakým módem bude daná vrstva růst, je dáno chemickými reakcemi mezi deponovaným materiálem a substrátem, a povrchovou volnou energií  $\gamma$ . Ta je definována jako práce na jednotku plochy, kterou musí systém vykonat, aby se vytvořila část povrchu nebo rozhraní. K růstu samostatných ostrůvků dochází, pokud vrstva nesmáčí substrát. V takovém případě se energetická podmínka navzájem nereagujícího substrátu s vrstvou vyjádří jako ([1], str. 108):

$$\gamma_{S/F} + \gamma_{F/V} > \gamma_{S/V}, \quad (2.5)$$

kde  $\gamma_{S/F}$  je volná povrchová energie rozhraní substrát-vrstva,  $\gamma_{F/V}$  je energie pro rozhraní vrstva-vakuum a  $\gamma_{S/V}$  značí energii rozhraní substrát-vakuum.

Makroskopicky může vrstva vypadat různě i v závislosti na procesech, ke kterým dochází při depozici (viz obrázek 2.1). Rozlišujeme tři různé způsoby růstu vrstvy.

### a) Vrstva-po-vrstvě (Frankův-van der Mervův, FM)

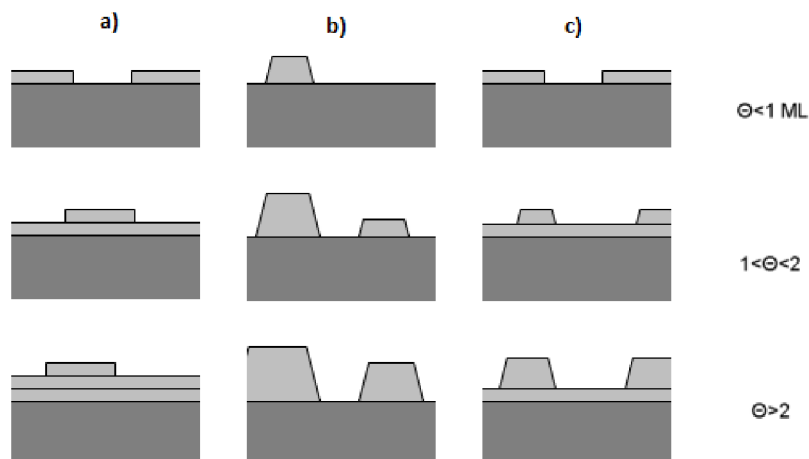
Při tomto způsobu růstu je interakce substrátu s vrstvou atomů silnější než mezi sousedními atomy ve vrstvě. Další začíná růst až ve chvíli, kdy je předchozí vrstva ucelená. (Obrázek 2.2a)

### b) Ostrůvkový růst (Volmerův-Weberův, VW)

Tento mód je opačný k FM růstu. Atomy ve vznikající vrstvě se přitahují více než s povrchem substrátu a tvoří se tedy samostatné ostrůvky. V tomto případě nedochází k jednolitému pokrytí substrátu. (Obrázek 2.2b)

### c) Vrstva-plus-ostrůvky (Stranského-Krastanovův, SK)

Tento mód je zajímavým spojením výše zmiňovaných dvou. Nejprve se vytvoří jedna (někdy i více) ucelená monovrstva materiálu a na ní pak začnou růst 3D ostrůvky. Vliv na tento mód má rozdílnost mřížkových parametrů substrátu a rostené vrstvy a tedy i směr růstu vrstev vůči substrátu. (Obrázek 2.2c)



Obrázek 2.2: Módy růstu tenkých vrstev: a) vrstva-po-vrstvě, b) ostrůvkový růst, c) vrstva-plus-ostrůvky. Pro každý mód jsou znázorněna tři různá pokrytí vzorku  $\theta$  v monovrstvách (ML). Převzato z [1], str. 107.

## 2.2. Molekulární svazková epitaxe

Mezi klasické metody přípravy čistých povrchů v UHV patří vypařování a kondenzace tenkých vrstev. Vypařováním ze žhaveného vlákna, sublimací z wolframového kelímku nebo elektronovým bombardováním materiálů lze získat jejich plynnou fázi pro vytváření různých polykrystalických vrstev. Důležitá je čistota rostené vrstvy. Příprava proto probíhá v UHV ( $p < 10^{-7}$  Pa), aby nedošlo k jejímu znečištění. Takto připravené čisté kovové nebo polovodičové vrstvy jsou většinou polykrystalické nebo amorfní.

Zvolením určitého substrátu a napařovacích podmínek může dojít k epitaxnímu růstu vrstvy. To znamená, že její krystalická mřížka bude bezprostředně navazovat na mřížku substrátu. Při stejných materiálech substrátu a deponovaných částic mluvíme o homoepitaxi. V opačném případě jde o heteroepitaxi. Taková metoda přípravy monokrystalických vrstev se nazývá molekulární svazková epitaxe (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Je hojně využívaná pro přípravu čistých, definovaných, tenkých a ultra tenkých vrstev a rozhraní v polovodičových technologiích.

### 2.2.1. Efuzní cela

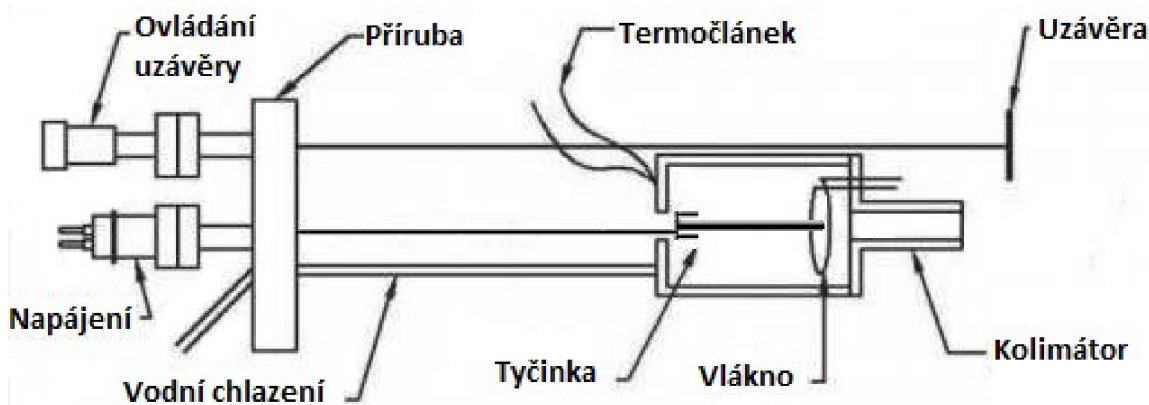
Pro metodu MBE je zásadní plynná fáze deponovaného materiálu. K její tvorbě slouží efuzní cela<sup>2</sup>, ve které je materiál ve formě prášku v kelímku nebo jako tenká tyčinka o průměru přibližně 2 mm. Obrázek 2.3 znázorňuje schematicky celu s materiálem ve tvaru tyčinky.

Při žhavení wolframového vlákna dojde k termoemisi elektronů, které jsou potenciálovým rozdílem urychlovány k tyčince, na které je předem nastavené napětí. Tyčinku můžeme manuálně posouvat v jednom směru, dál nebo blíže k vláknu. Jejich vzájemná poloha bude mít vliv na tok plynného materiálu pryč z cely; ideální je žhavit konec tyčinky. Při emisi se atomy šíří prostorově, některé projdou kolimátorem až na vzorek, jiné

<sup>2</sup>Tato podkapitola je navíc zpracovaná pomocí [4] a [5].



### 2.3. EPITAXE ŘÍZENÁ OXIDOVOU VRSTVOU



Obrázek 2.3: Schematický náčrtek efuzní cely s materiálem ve formě tyčinky. Upraveno z [6], str. 8.

se ionizují při srážce s urychlenými elektrony. Část ionizovaných atomů dopadne na stěnu kolimátoru a vytvoří tak elektrický proud. Ten se využívá k měření toku částic (flux).

Teplota uvnitř cely je kontrolována termočlánkem. Aby nedocházelo k sublimaci nečistot, je tělo cely chlazeno. K tomu slouží měděný chladič a koaxiální vodní chlazení.

Kolimátor ovlivňuje svazek sublimovaných částic proudící k substrátu. Částice mohou zdroj opustit buď efuzním, nebo aerodynamickým tokem. Efuze nastane při neměnnosti prostorové a rychlostní distribuce atomů procházejících štěrbinou. Nedochází tedy k vzájemným srážkám ani k nárazům do stěn zdroje nebo komory. Máme-li charakteristický rozměr štěrbinou  $d$  a střední volnou dráhu částice  $\lambda_a$  (střední dráha, kterou částice urazí beze srážky), pak efuzní tok nastává, pokud platí [4]:

$$d \ll \lambda_a. \quad (2.6)$$

Uzávěra (automatická nebo manuální) slouží k okamžitému uvolnění/zastavení toku částic. Umožňuje tak depozici po jasně danou dobu.

## 2.3. Epitaxe řízená oxidovou vrstvou

Při stále se zmenšujících rozměrech zařízení jsou náročnější požadavky na jejich vlastnosti. Epitaxním růstem vrstev můžeme docílit ostrých rozhraní, velké teplotní stability a homogenity vrstev, které mohou dané vlastnosti ovlivňovat. Jedním z materiálů používaných jako substrát je křemík. Ten jako polovodič je významný pro výrobu elektronických součástek, proto je velká snaha vytvářet dané vrstvy přímo na Si deskách. Epitaxe řízená oxidovou vrstvou<sup>3</sup> (Oxide Mediated Epitaxy, OME) je jedna z metod, která dokáže takové systémy vytvořit.

Při kontaktu se vzduchem se na povrchu Si substrátu přirozeně vytvoří malá vrstvička oxidu  $\text{SiO}_2$ . Obecně se takový oxid může chovat jako difuzní bariéra a zpomalovat nebo úplně zastavit požadovanou reakci. Při správně nastavených podmínkách, jako například rychlost růstu vrstvy, tlak a teplota při depozici, může dojít k epitaxnímu růstu. Depozovaný materiál, často metodou MBE v UHV podmínkách, difunduje oxidovou vrstvou až na rozhraní oxid-substrát, kde začíná růst vrstvy.

<sup>3</sup>Tato podkapitola je zpracovaná podle [13], [14] a [15].

Ve své práci se zaměřuji na depozici kobaltu na křemík s nativní oxidovou vrstvou metodou MBE. Dochází k difuzi Co atomů skrz oxid až na rozhraní oxid-křemík, kde začnou reagovat se substrátem a vytvářet ostrůvky  $\text{CoSi}_2$ . Ty mají nízkou rezistivitu a jejich krystalická mřížka se téměř neliší od křemíku. Růst a morfologie ostrůvků jsou závislé na množství deponovaného Co.

### 2.4. Význam ultravysokého vakua

Výše popisované metody depozice (MBE) a růstu epitaxních vrstev (OME) kladou velké požadavky na prostředí, ve kterém jsou praktikovány. V každém prostředí dochází k usazování nečistot na povrchy. Díky tlaku můžeme ovšem kontrolovat jakou rychlostí: čím menší tlak, tím méně částic je v okolí a tudíž bude trvat delší dobu, než usazováním vytvoří vrstvu.

Epitaxe je velmi pomalý proces, při kterém je důležitá čistota rostných vrstev. Při tlaku kolem  $10^{-8}$  Pa trvá i několik hodin než se vytvoří jedna monovrstva z nečistot usazovaných z prostředí. Tato doba stačí pro depozici požadované tenké vrstvy materiálu na substrát, tedy může dojít k epitaxi bez narušení růstu částicemi z okolí.

Jako substrát se využívá námi jasně definovaný povrch, který také může být ovlivněn okolím. Při využívání křemíkových desek dochází k řízené oxidaci již při výrobě. Během samotné depozice však může kyslík reagovat s deponovaným materiálem a mohla by být negativně ovlivněna difuze materiálu skrz oxid a tedy i samotný růst vrstvy.

Další nežádoucí prvek reagující se substrátem je uhlík, který adsorbuje na povrchu, a rovněž může ovlivnit proces difuze Co přes oxidovou vrstvu.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>Tato podkapitola byla zpracována podle [2] a [10].

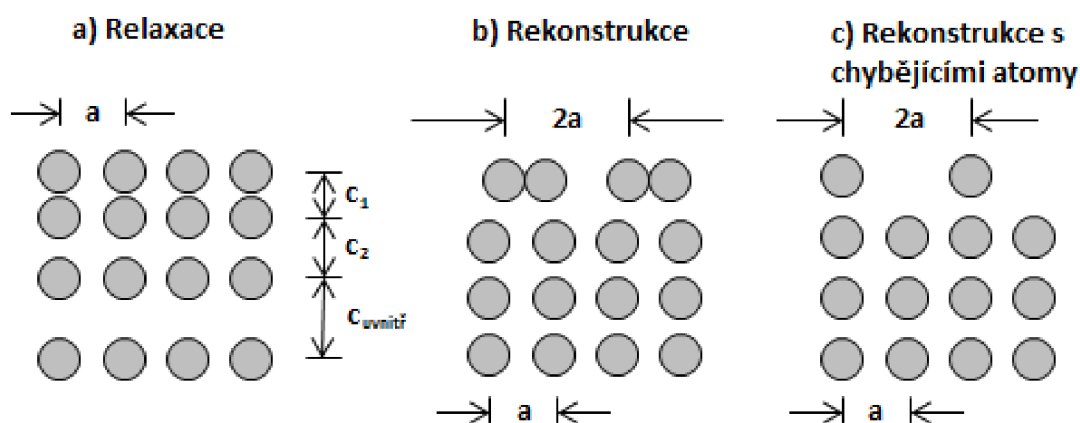
# 3. Krystalická struktura pevných látek

Mechanické a fyzikální vlastnosti ovlivňuje samotná struktura látek a typ vazeb mezi částicemi.<sup>1</sup> Teoreticky uvažujeme ideální struktury bez poruch, v reálném případě tomu tak ovšem není. Samotné poruchy a jejich chování ovlivňují některé vlastnosti materiálů. Vakance, dislokace, rozhraní, ale i volné plochy krystalů patří mezi tyto vady. To znamená, že i samotný povrch je tzv. poruchou krystalické mřížky materiálu.

## 3.1. Struktura povrchů

Samovolné uspořádání částic na povrchu se liší pro různé látky, např. kovy a polovodiče. V kovech není jasně definovaný směr vazby vlivem vnitřního delokalizovaného elektronového plynu. Polovodiče mohou mít částice vázány směrovými vazbami do tetraedru (Si, Ge, atd.). Pro takové látky bude absence sousedních vrstev na povrchu zásadnější než pro kovy.

Na obrázek 3.1 můžeme vidět některá přeuspořádání atomů na povrchu. Relaxace je komprese vrstvy (několika vrstev) ve směru normály povrchu (obrázek 3.1a). Periodicita jejich 2D mřížek bude stejná jako ostatních vrstev. Přeuspořádání částic paralelně s povrchem se nazývá rekonstrukce. Může dojít k uskupení, kdy se nebude periodičita povrchových 2D mřížek příliš lišit (obrázek 3.1b), ale také naopak může být zcela jiná než u zbytku krystalu. Takový případ nastává ve chvíli, kdy atomy nebo celé řady atomů chybí ve vrstvě (obrázek 3.1c).



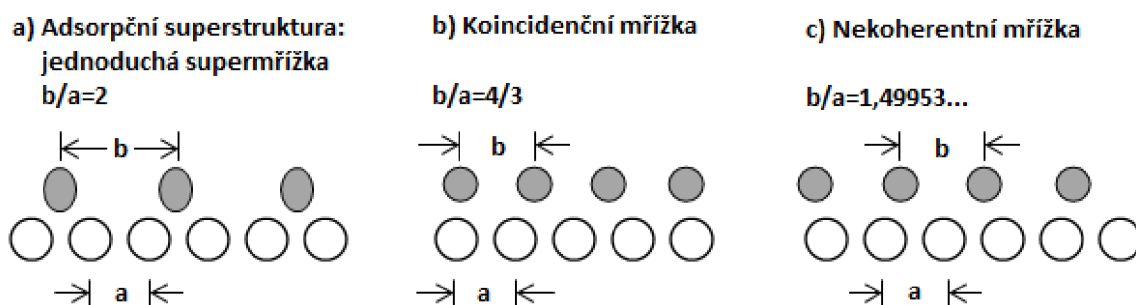
Obrázek 3.1: Schematické přeuspořádání povrchových atomů v bočním pohledu na řez materiálem s jednoduchou kubickou mřížkou a mřížkovou konstantou  $a$ . Převzato z [2], str. 88.

<sup>1</sup>Celá kapitola je zpracovaná na základě [2], [10] a [11].

## 3.2. Supermřížky

Již dříve bylo zmíněno, že povrch je brán jako trojrozměrná struktura složená z více vrstev. Žádné dvě povrchové vrstvy nejsou zcela ekvivalentní, přičemž nejsvrchnější mívá v experimentech největší vliv.

Při růstu ultratenkých vrstev na substrátech se nemusí jejich mřížka shodovat se substrátem, tedy jejich mřížkové parametry jsou rozdílné. Pokud mají rozdílnou periodicitu mřížek, pak vrstva rostoucí bezprostředně na substrátu se od něj liší uspořádáním a nazýváme jí supermřížka. Na obrázku 3.2 jsou znázorněny tři základní typy.



Obrázek 3.2: Základní typy supermřížek vrstev adsorbovaných na povrchu substrátu. Převzato z [2], str. 96.

Jednoduchá supermřížka (obrázek 3.2a) vznikne ve chvíli, kdy podíl mřížkových konstant vrstvy a substrátu je celé číslo. Pokud podíl patří do oboru racionálních čísel, pak mluvíme o koincidenční mřížce (obrázek 3.2b). Interakce částic ve vrstvě může být mnohem silnější než interakce substrát-vrstva. V takovém případě je mřížka vrstvy nekoherentní (obrázek 3.2c) a podíl mřížkových konstant je iracionální číslo.

## 3.3. Krystalová struktura některých látek

Jak bylo zmíněno dříve, vlastnosti krystalů ovlivňuje jejich struktura. Tu můžeme popsat mřížkou a skupinou atomů, spojených s každým mřížovým bodem. Tuto skupinu nazveme báze. Ve třech dimenzích uvažujeme 14 typů prostorových (Bravaisových) mřížek, které pak můžeme rozdělit do sedmi krystalových soustav podle jejich elementárních buněk. Podívejme se nyní podrobněji na některé materiály.<sup>2</sup>

### 3.3.1. Křemík

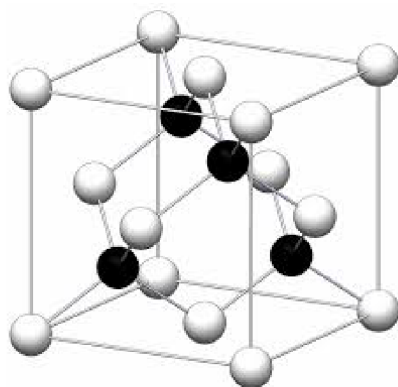
Křemík<sup>3</sup> krystalizuje v diamantové struktuře, tedy fcc mřížce s dvouatomovou bází. Bázi tvoří dva atomy Si o souřadnicích  $(0,0,0)$  a  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Na obrázku 3.3 je elementární buňka Si. Obsahuje 8 atomů a její mřížkový parametr je  $a = 5,43 \text{ \AA}$ .

Křemík je dnes velmi využívaným polovodičovým prvkem. Je druhým nejhojnějším prvkem zemské kůry a má velké využití v elektronice, sklářství, při výrobě oceli a mnoha dalších.

<sup>2</sup>Zpracováno dle [2] a [13]

<sup>3</sup>Zpracováno dle [12], [13] a [14].

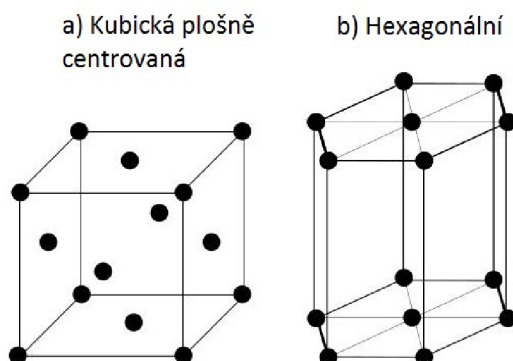
### 3.3. KRYSTALOVÁ STRUKTURA NĚKTERÝCH LÁTEK



Obrázek 3.3: Elementární buňka křemíku vzniklá překryvem dvou fcc buněk. Bílé atomy jsou z jedné, černé z druhé. Převzato z [14], str. 7.

#### 3.3.2. Kobalt

Kobalt<sup>4</sup> krystalizuje ve dvou alotropických modifikacích,  $\alpha$ -Co a  $\beta$ -Co. Liší se od sebe krystalickými mřížkami a teplotami, při kterých jsou stabilní. První z nich má hexagonální mřížku (obrázek 3.4b) a je stabilní za normálních podmínek. Druhá má podobné uspořádání jako křemík, tedy do plošně centrované kubické mřížky (obrázek 3.4a). Stabilní bývá až při teplotách nad 700 K.



Obrázek 3.4: Schéma dvou Bravaisových mříže: a) plošně centrovaná kubická (fcc), b) hexagonální (hcp).

Kobalt sám o sobě je křehký, ale jeho sloučeniny mají mnohá využití: výroba permanentních magnetů, v kosmické a vzdušné technice (tvrdé, pevné, korozivzdorné, nekovové slitiny), pigmenty nebo jako koenzym v podobě vitamínu B12.

#### 3.3.3. Systém Si-Co

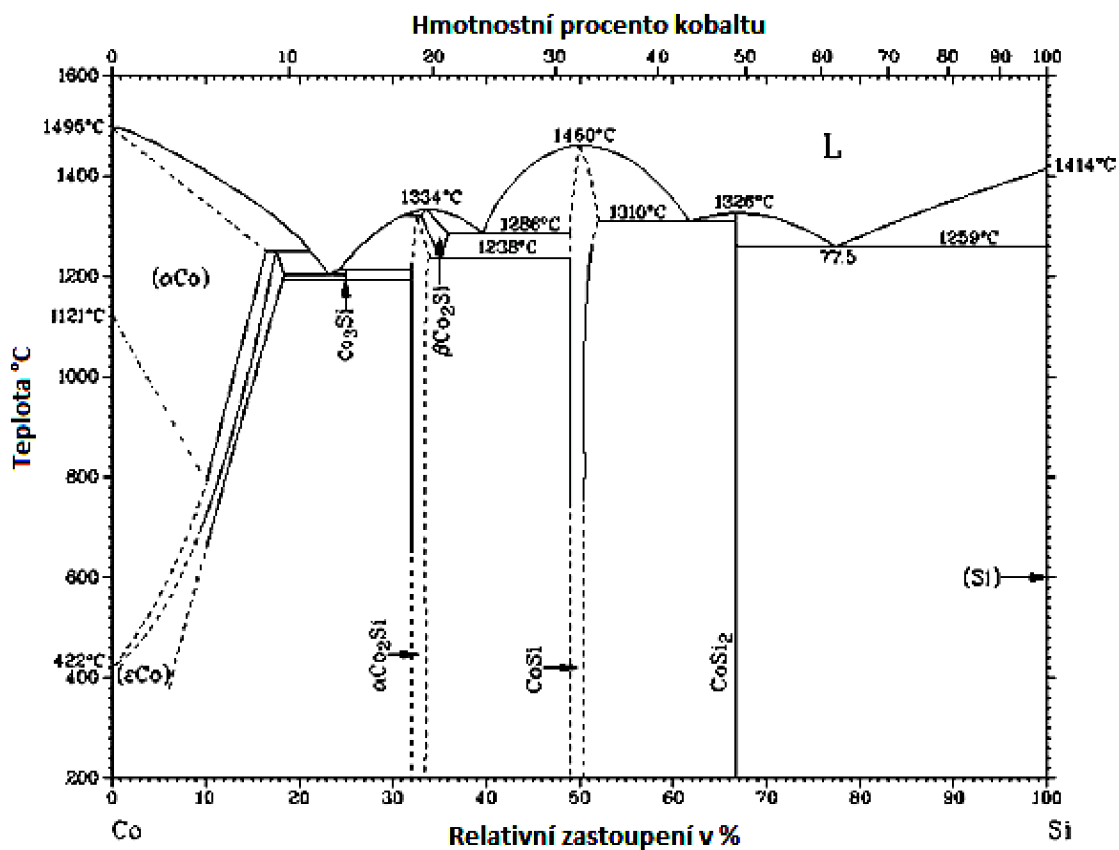
Křemík s kobaltem tvoří mnoho fází, jak je vidět na fázovém digramu<sup>5</sup> na obrázek 3.5. Vezměme si depozici Co na čistý Si. Zvyšováním množství Co za nižších teplot dojde nejprve k vytvoření  $\text{Co}_2\text{Si}$ , poté  $\text{CoSi}$  a až nakonec  $\text{CoSi}_2$ . První dvě fáze rostou v  $\alpha$  modifikaci, ale třetí má modifikaci  $\beta$ . Jelikož čistý Si má podobnou krystalickou mřížku jako  $\beta$  modifikace, může za správných podmínek nastat epitaxní růst pro  $\text{CoSi}_2$ . Růst

<sup>4</sup>Zpracováno podle [12] a [15].

<sup>5</sup>Podkapitola zpracována dle [9] a [16].

### 3. KRYSTALICKÁ STRUKTURA PEVNÝCH LÁTEK

vrstev metodou OME využívá Si s oxidovou vrstvou. Chemický oxid nereaguje s žádnou složkou. Hraje ovšem roli difuzní bariéry, která zabrání difuzi křemíku do Co a tím nedojde ke tvorbě fází  $\text{Co}_2\text{Si}$  a  $\text{CoSi}$ . Při difuzi Co do Si tak začne vznikat až  $\text{CoSi}_2$ .



Obrázek 3.5: Fázový diagram křemíku s kobaltem. Převzato z [16].

## 4. Analýza struktury a složení povrchu

Při úpravě povrchu je důležité zjistit nebo ověřit případné změny jeho struktury a složení. U depozic tenkých vrstev bývá předmětem zkoumání struktura povrchu a chemické složení vzniklých útvarů či vrstev. Nejedná-li se o jednolitou vrstvu, ale například ostrůvky, je využívána rastrovací elektronová mikroskopie nebo mikroskopie atomárních sil. Chemické složení pak získáme využitím rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

### 4.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie<sup>1</sup> (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) je jednou z univerzálních a v současnosti nejrozšířenějších metod studia elektronové struktury a chemického složení povrchů pevných látek a velmi tenkých vrstev. Metoda podává informace o prvkovém složení povrchů i o vazbách atomů ke svému okolí. Dále umožňuje určit tloušťku velmi tenkých vrstev a při úhlově závislých měřeních může metoda sledovat rozložení atomů v závislosti na hloubce pod povrchem. Můžeme takto detekovat všechny prvky vyjma vodíku a rozlišit jejich oxidační stavy. Analýza povrchů nebo studium koroze patří k běžným využitím XPS.

#### 4.1.1. Princip metody XPS

Podstatou této metody je fotoelektrický jev. Obrázek 4.1 znázorňuje schematické uspořádání XPS aparatury. Ze zdroje dopadá na vzorek charakteristické rentgenové záření vzniklé přechodem elektronů z vyšších do nižších energetických hladin. Proniká až několik mikrometrů pod povrch. Při průchodu dochází k absorpci fotonů atomy a následné emisi fotoelektronů. Pro energii fotonů excitačního záření  $h\nu$ , vazebnou energii elektronu ve vzorku  $E_b$  a kinetickou energii emitovaného elektronu  $E_k$  platí při tomto jevu energetická bilance:

$$h\nu = E_k + E_b. \quad (4.1)$$

Emitované fotoelektrony z objemu se pohybují v materiálu a ztrácejí energii srážkami s okolními částicemi. Pokud je fotoelektron emitován z hloubky do několika nanometrů pod povrchem, může vzorek opustit a přispět k intenzitě v měřeném spektru. Ztratí-li před opuštěním povrchu energii, přispěje k pozadí signálu, v opačném případě se bude podílet na tvorbě píku.

Vstupní elektronová optika fokusuje emitované elektrony, které pokračují k analyzátoru. Ten propustí pouze částice o určité kinetické energii. Jejich počet se na detektoru převede na intenzitu signálu.

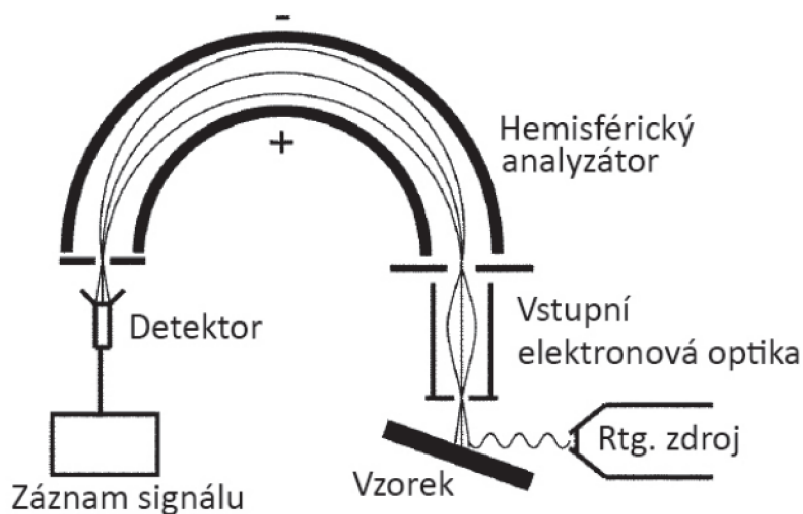
#### 4.1.2. Spektrum

Spektrum je závislost intenzity na vazebné nebo kinetické energii. Elektrony z různých hladin v atomech vyvolávají píky ve spektru. Z nich se dá identifikovat složení materiálu

---

<sup>1</sup>Kapitola byla zpracovaná dle [10], [12], [17] a [18]

## 4. ANALÝZA STRUKTURY A SLOŽENÍ POVRCHU



Obrázek 4.1: Schematické znázornění aparatury XPS. Převzato z [18], str. 14.

srovnáním s databází spekter. Dále je možné zjistit, jaké chemické sloučeniny se nalézají ve vzorku. Chemická vazba způsobí posunutí píku ve spektru. Na obrázku 4.2 je XPS spektrum stříbra. Číslo s písmenem u jednotlivých píků označují orbitály, ze kterých pochází elektrony, které způsobily dané píky. Energie záření stačila pouze k vybuzení elektronů z 3s a vyšších orbitalů. Štěpení píků p a d na dublety je způsobeno různými energiemi elektronů. Liší se spinem a mají tedy různé kvantové číslo  $j$ .

Ve spektru se objevují i další píky. Ztratí-li elektron svou energii mezi fotoemisí a detekcí, přispěje ve spektru k pozadí čar na straně vyšších vazebných energií. Při průchodu vzorkem může fotoelektron nabudít kolektivní oscilace mřížky, ztratí tím část energie a ve spektru se projeví jako plazmová čára. Při emisi fotoelektronu vznikne díra. Elektrony z vyšších energetických hladin budou mít tendenci ji zaplnit. Pokud se tak stane zářivým přechodem, dojde k emisi fotonu, pokud nezářivým, emituje se Augerův elektron. Tyto částice se ve výstupním spektru projeví jako Augerovské píky. Při využívání nemonochromatického záření se mohou ve spektru vyskytnout satelitní píky nebo může dojít k přispění k šumu pozadí. Nežádoucí čáry ve spektru mohou být odfiltrovány při zpracování dat.

## 4.2. Rastrovací elektronová mikroskopie

### 4.2.1. Experimentální zařízení

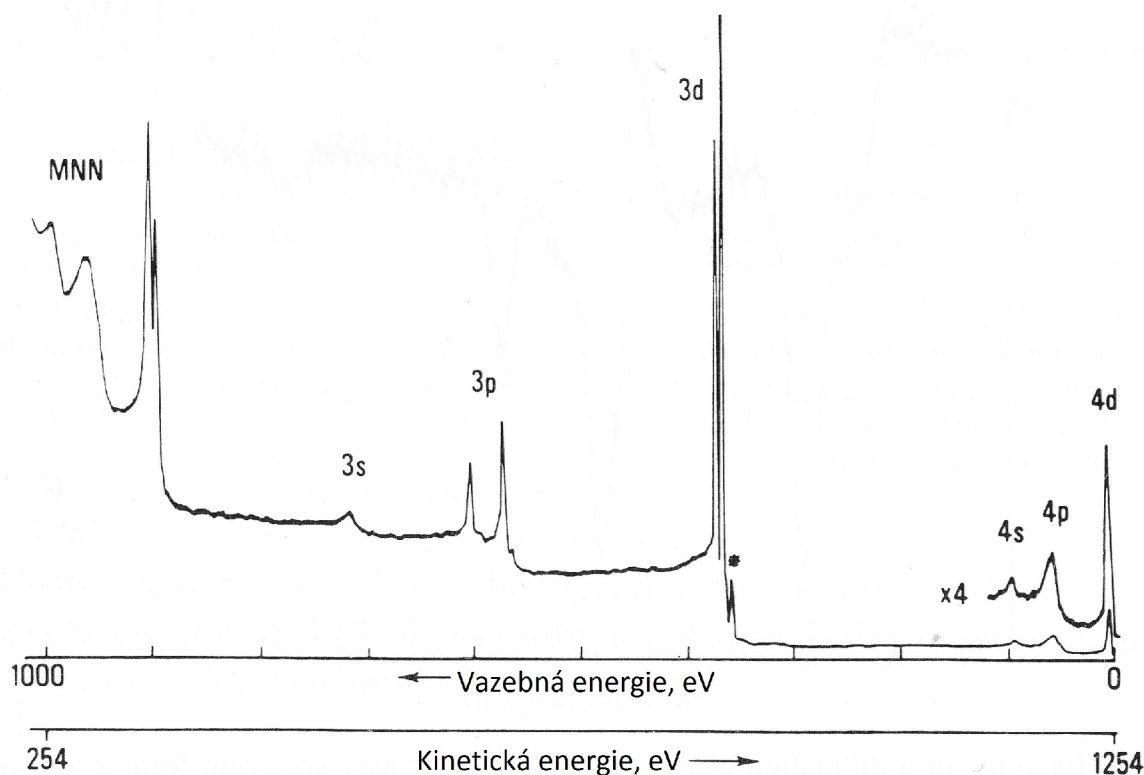
Skenovací elektronová mikroskopie<sup>2</sup> (Scanning Electron Microscopy, SEM) je jednou z důležitých metod pro analýzu povrchu s rozlišením do 1-5 nm ([19], str. 2). Elektronovým svazkem se přejíždí po povrchu analyzovaného vzorku, ze kterého se emitují mimo jiné elektrony, které následně detekujeme. Jejich množství je na výstupním obrázku vizualizováno ve stupních šedi.

Zdrojem elektronů bývá často žhavené wolframové vlákno nebo autoemisní tryska. Díky ní získáme větší rozlišovací schopnost než při využití vlákna. Elektrony jsou dále urychlovány k anodě přes soustavu elektromagnetických čoček. Urychlovací napětí použí-

<sup>2</sup>Kapitola byla zpracovaná dle [2] a [19]



## 4.2. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE



Obrázek 4.2: XPS spektrum stříbra měřené s konstantní energií 100 eV. Píky představují elektrony z jednotlivých orbitalů. Závislost intenzity je vynesena na kinetické i vazebné energii. Převzato [17], str. 112.

váme v řádech jednotek až desítek kV v závislosti na požadovaném zvětšení, typu vzorku nebo jeho nabíjení při skenování.

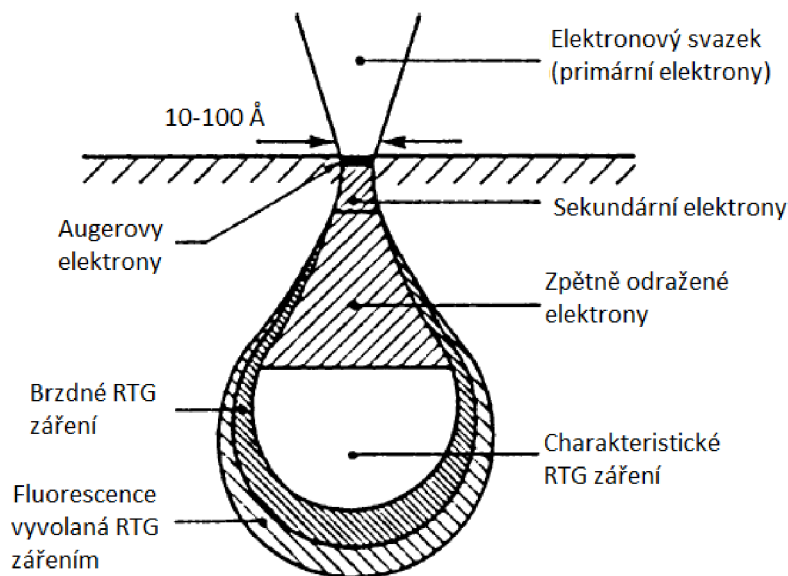
Soustava čoček v mikroskopu slouží k fokusaci svazku. Při průchodu se mohou projevit optické vady, například chromatická nebo sférická, v nepřímo úměrné závislosti na velikosti urychlovacího napětí. Další důležitou částí je stigmátor pro korekci astigmatismu, který značně ovlivňuje výslednou kvalitu obrazu. Po průchodu čočkami svazek projde přes vychylovací cívký a dopadá na vzorek, u kterého je detektor pro zachycení signálu z jednotlivých skenovaných bodů.

V aparatuře se udržuje vakuum během skenování, aby byl svazek elektronů co nejméně ovlivněn srážkami s částicemi prostředí.

### 4.2.2. Tvorba obrazu

Po dopadu svazku na povrch vzorku může dojít k odrazu elektronů nebo k předání jejich energie atomům materiálu a následné emisi RTG záření, sekundárních a Augerovských elektronů a katodoluminiscenci (emise fotonů). Na obrázek 4.3 je znázorněn tzv. excitační objem, což je oblast, kam projdou primární elektrony. Ty při průchodu interagují s okolím za vzniku výše zmíněných částic. Hloubku průchodu ovlivňuje materiál, kterým svazek prochází, a velikost urychlovacího napětí. Čím je toto napětí větší, tím hlouběji se elektrony dostanou.

## 4. ANALÝZA STRUKTURY A SLOŽENÍ POVRCHU



Obrázek 4.3: Průchod elektronového svazku skenovaným vzorkem. Převzato z [2], str. 133.

Skenovací elektronová mikroskopie je založena na detekci signálů buzených dopadajícími primárními elektrony. Svazek projde do vzorku, kde se rozptyluje na jádrech nebo elektronech. Při interakci s jádry se primární elektrony rozptýlí elasticky a jsou zachyceny detektory jako odražené elektrony (BSE). Odrazem od různě těžkých atomů v sobě uchovávají informaci o složení povrchu. Ve druhém případě se svazek rozptyluje na elektronech a předá jim část své energie, kterou při dalších srážkách s částicemi v materiálu opět ztratí. Pokud se však elektrony nalézají blízko u povrchu, může dojít k jejich emisi. Tyto sekundární elektrony tedy nesou informaci o morfologii povrchu. Jsou pomalejší než primární odražené, a proto je k detektoru přitahuje mřížka s nastaveným napětím. Jas na výstupním obrázku pak odpovídá intenzitě signálu.

Sekundární elektrony (SE) jsou citlivější na detekci hran a okrajů a na výstupu se díky tomu mohou takové části povrchů zdát světlejší. Při měření natočeného vzorku se dá získat představa o 3D struktuře povrchu.

### 4.3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil<sup>3</sup> (Atomic Force Microscopy, AFM) patří do skupiny rastrovacích sondových mikroskopů (Scanning Probe Microscopy, SPM). Je založena na silové interakci mezi tenkým hrotem a jednotlivými atomy na povrchu vzorku. Tyto na sebe nejvíce působí skrz elektrostatické a Van der Waalsovi síly. Měření není ovlivněno prostředím, může proto probíhat na vzduchu, případně i v kapalině.

#### 4.3.1. Experimentální uspořádání

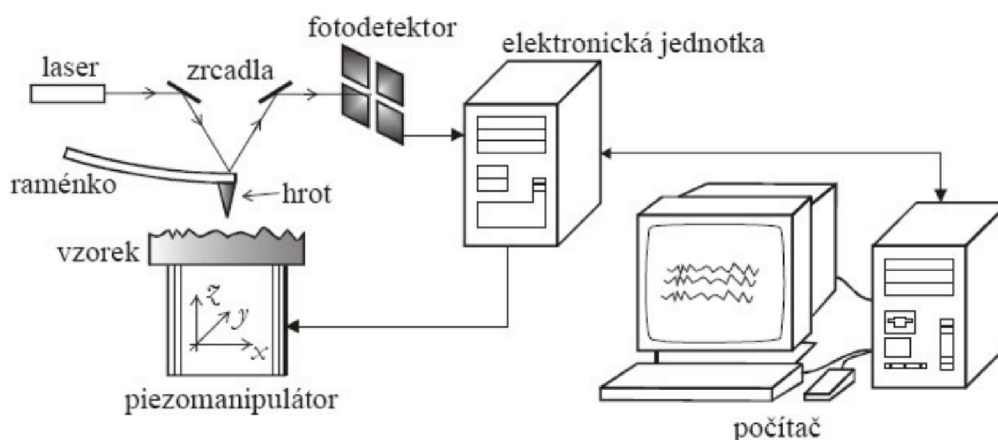
Na obrázku 4.4 je znázorněno uspořádání AFM mikroskopu. Vzorek je umístěn na podložku z piezomanipulátoru. Změnou napětí se mění tvar krystalu a je takto možné vzorkem posouvat. Sonda je v tomto případě zafixovaná. Může se využívat i opačné uspořádání,

<sup>3</sup>Kapitola byla zpracovaná dle [10], [20] a [21]

### 4.3. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

vzorek je zafixovaný a sonda s hrotem se nad ním pohybuje. Sondou je zde raménko s tenkým hrotem na konci. Při umístění nad vzorek hrot interaguje s povrchem. V závislosti na odpudivé nebo přitažlivé interakci se bude raménko prohýbat a kroutit. Při svícení laserem na vrchní stranu raménka se světelná stopa bude odrážet různě v závislosti na prohybu. Odražené světlo zachytí detektor rozdělený na čtyři části, který tak detekuje deformaci raménka. Celý přístroj je ovládán počítačem, od řízení rastrování až po úpravu výsledné podoby obrazu.

Nejdůležitější část mikroskopu je samotné raménko. Vyrábí se leptáním a je snaha, aby bylo co nejšpičatější. Čím ostřejší hrot je, tím méně atomů je na konci. Ideálně by ve špičce byl pouze jediný atom, ale v praxi jich je tam víc a všechny interagují s povrchem a přispívají k deformaci raménka.



Obrázek 4.4: Schéma AFM, převzato z [21], str. 8.

#### 4.3.2. Skenovací módy

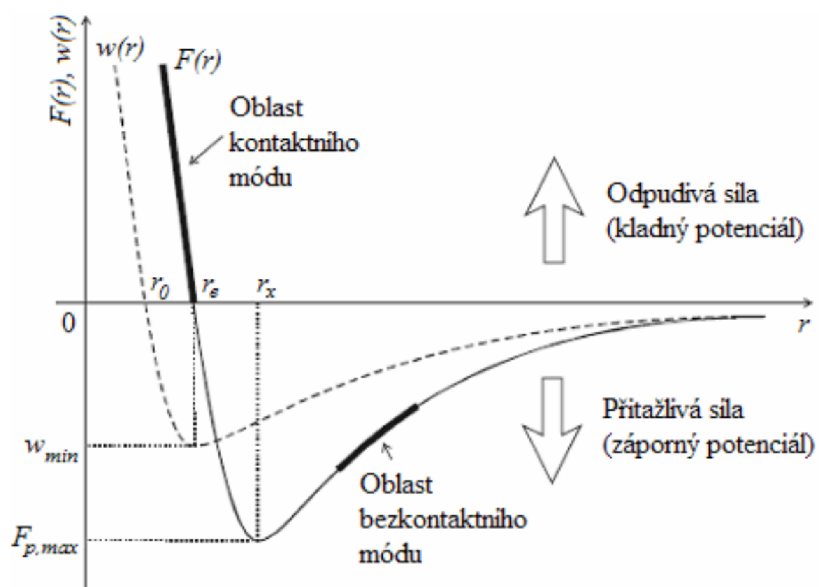
Závislost silové interakce hrotu a povrchu na jejich vzdálenosti je popsána a graficky vystižena Lennard-Jonesovým potenciálem, zobrazeným na obrázku 4.5 spolu s oblastmi pro jednotlivé módy měření.

V kontaktním módu je raménko umístěno blízko povrchu do oblasti působení odpudivých sil. Hrot přejíždí po povrchu a mapuje ho. Nejčastěji se využívá měření při konstantní síle. Dále pak při konstantní výšce. Zde však může dojít k deformaci povrchu nebo i ke zničení raménka při nárazu na příliš velký výškový skok. Volí se proto menší rychlost skenování a vysoká rychlost reakce na změnu v povrchu. V takovém případě však může přehnaně reagovat i na jemnější změny v topografii. Tuhost raménka se volí menší, aby dobře reagovalo na změny.

Při bezkontaktním módu je raménko umístěno několik desítek až stovek Å nad povrchem vzorku. Interakční síla je malá v této vzdálenosti, a tedy samotné prohnutí raménka není vhodný ukazatel pro měření. Raménko se proto rozkmitá na svou rezonanční frekvenci a měří se její změna. Pro měření topografie tento mód není úplně vhodný. Využívá se pro studium měkkých povrchů nebo rozhraní kapalina-plyn.

Poklepový režim je kombinací výše zmíněných dvou módů. Raménko je rozkmitáno s větší amplitudou blíže u povrchu. Využívá se k měření topografie. Rozlišení je díky malé kontaktní ploše velké. Krátká interakce nedá vzniknout tření hrotu po povrchu a nedojde k poškození tímto způsobem.

#### 4. ANALÝZA STRUKTURY A SLOŽENÍ POVRCHU



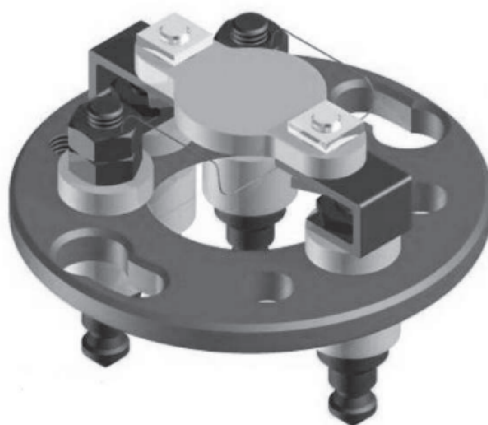
Obrázek 4.5: Závislost Lennard-Joneova interakčního potenciálu  $w$  a síly  $F$  na vzdálenosti  $r$  mezi částicemi. Převzato z [21], str. 4.

# 5. Růst kobaltových vrstev

## 5.1. Příprava substrátu

Jako substrát slouží nařezaná křemíková deska typu N s orientací povrchu (111) o rezistivitě  $0,0007 - 0,0011 \Omega\text{cm}$ . Průmyslová výroba desek zaručuje jejich jednotné vlastnosti. Experiment je tudíž dobře opakovatelný při využití různých desek vyrobených stejným způsobem. Při výrobě desek je na jejich povrchu vytvořena vrstva nativního oxidu  $\text{SiO}_2$  potřebná při epitaxním růstu metodou OME. Před samotnou depozicí je důležité žíháním odstranit nečistoty adsorbované z atmosféry, jako třeba uhlík, ale přitom neporušit oxidovou vrstvu. Procesy žíhání, depozice a analýzy XPS jsou prováděny in situ v UHV v rámci jedné aparatury – Ježek nebo UHV aparatura v CEITECu.

Na obrázku 5.1 je paletka z pyrolitického nitridu boru (PNB) s topným tělískem využívaná v Ježkovi. Umístí se na ní vzorek, který je pak možné zahřívat požadovanou dobu a na určité teploty. Ohřev je zprostředkován fyzickým kontaktem substrátu s tělískem, kterým prochází elektrický proud.



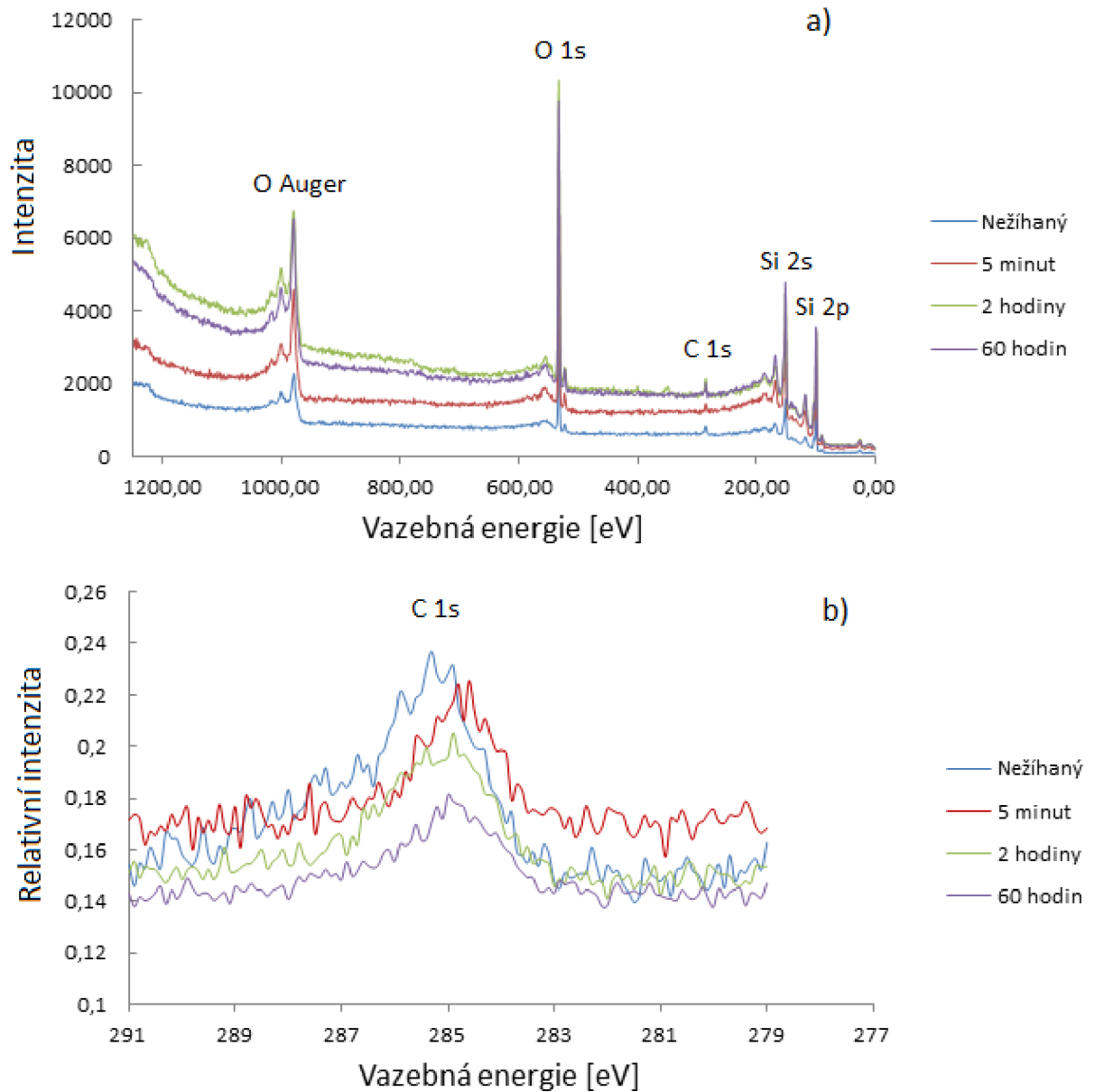
Obrázek 5.1: Paletka s PNB topným tělískem. Převzato z [17], str. 19.

Při žíhání se odstraňují hlavně uhlovodíky. Po předchozích zkušenostech, byla v Ježkovi zvolena optimální teplota žíhání  $600^\circ\text{C}$ . Při ní nedochází k porušení oxidové vrstvy, ale nežádoucí C se odstraňuje. Tlak se při žíhání zvýšil, ale nepřekročil nikdy hodnotu  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . Na obrázku 5.2a je čistý substrát změřený pomocí XPS před žíháním a pak po žíhání na  $600^\circ\text{C}$ , které trvalo 5 minut, 2 hodiny a 60 hodin. Obrázek 5.2b ukazuje detailní měření uhlíkového píku v rozmezí  $279 \text{ eV} - 291 \text{ eV}$ . Pro lepší názornost byla intenzita normovaná k píku Si 2p. Pomocí poměru normovaných intenzit píků uhlíku (C 1s) a křemíku (Si 2p) z XPS se dá určit čistota vzorku [20]. Vzorek před žíháním měl poměr roven 0,34. Po prvním žíhání klesl na hodnotu 0,19, po dvou hodinách na 0,12 a při žíhání 60 hodin byl poměr daných intenzit pouze 0,09.

Po přesunutí na UHV aparaturu v CEITECu došlo k mnoha technickým problémům v celé komplexní aparatuře. Od nefungujícího chladičského systému, přes zničené součástky a porušené vakuum, až po vylepšování jednotlivých komor, což zapříčinilo jejich odstavení. Bylo třeba najít vhodná nastavení pro jednotlivé procesy přípravy a depozice.

Nejprve bylo nutné najít správnou teplotu žíhání, při které se oxidová vrstva neporuší. Měření na XPS proběhlo in situ hned po žíhání. Spektra pro teploty  $890 \text{ K}$  a  $800 \text{ K}$  na

## 5. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV

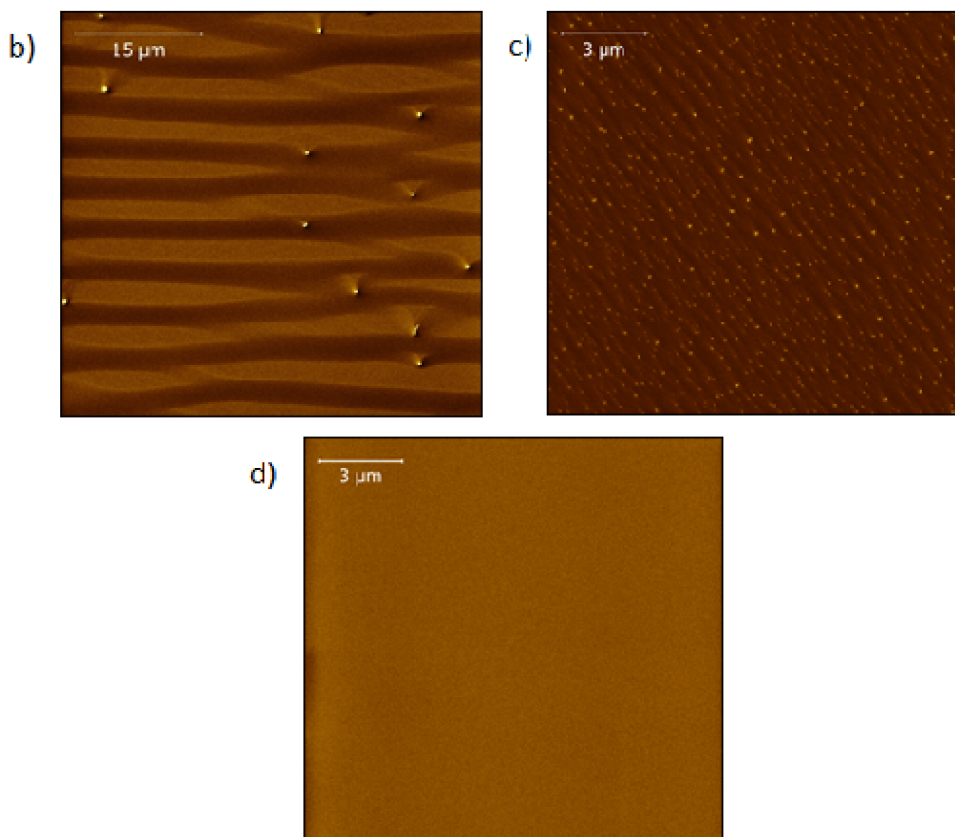
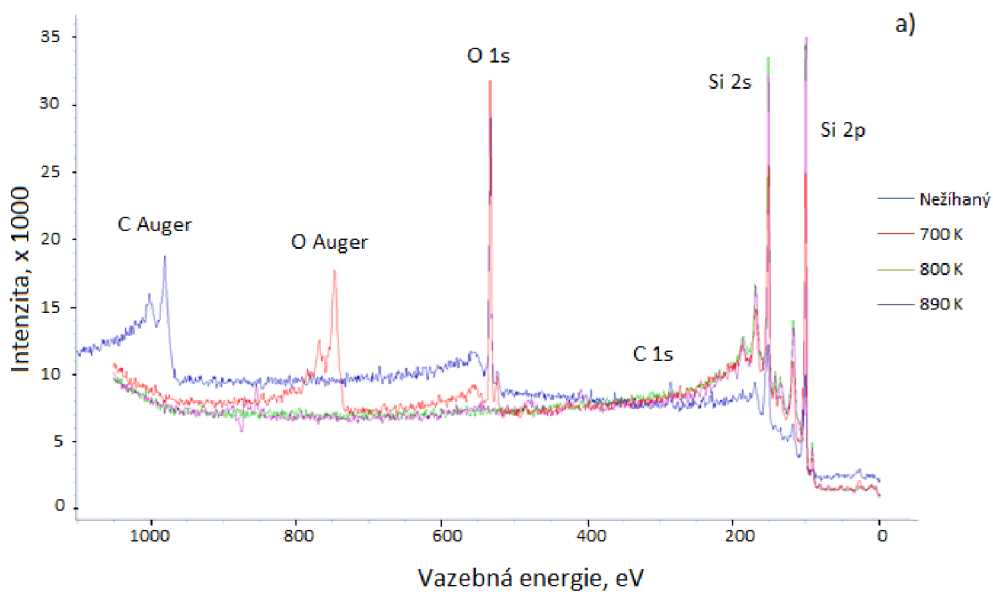


Obrázek 5.2: XPS spektrum Si substrátu před žíháním, a pak po 5 minutách, 2 hodinách a 60 hodinách pro a) celé spektrum vazebných energií, b) vazebnou energii odpovídající uhlíku. Měření proběhlo v sousední komoře Ježka v rámci jedné UHV aparatury.

obrázku 5.3a neukazují žádný pík kyslíku. Došlo tedy k narušení oxidu vlivem vysoké teploty. Následná ex situ analýza pomocí SEM vzorků žíhaných při teplotě 890 K (obrázek 5.3b) a pro 800 K (obrázek 5.3c) potvrdila výsledky z XPS. Čistý křemíkový substrát s povrchovým oxidem by neměl mít patrné jiné struktury na povrchu, což pro tyto vzorky neplatí. Pro žíhání za teploty 700 K již oxid zůstal neporušený, jak ukazuje obrázek 5.3d ze SEM. Tato teplota bude optimální pro žíhací proces v této aparatuře. Rozdílnost žíhacích teplot v UHV aparatuře v CEITECu a v Ježkovi je pravděpodobně způsobena jinak umístěným termočlánkem a trochu jiným způsobem ohřevu. V Ježkovi používaná

## 5.1. PŘÍPRAVA SUBSTRÁTU

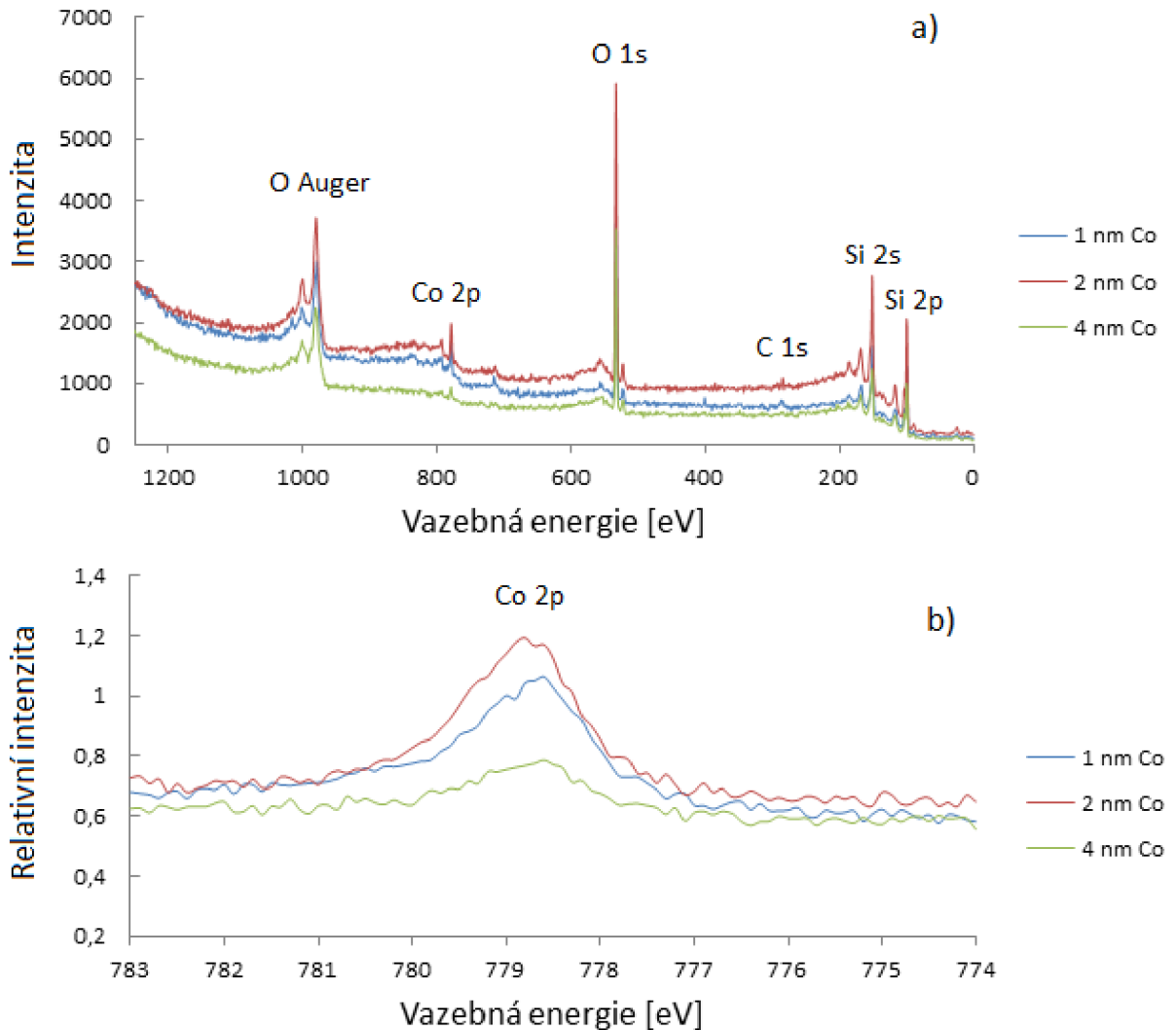
paletka má topné tělísko ve fyzickém kontaktu se vzorkem. V CEITEC<sub>u</sub> je vzorek přímo zahříván dopadem urychlených elektronů.



Obrázek 5.3: a) XPS analýza nežáhaného Si a tří různých vzorků žíhaných a teploty 700 K, 800 K a 890 K. Následovala analýza na SEM Lyra pro jednotlivé žíhané vzorky při teplotě b) 890 K, c) 800 K, d) 700 K.

## 5.2. Depozice kobaltových vrstev

Depozice probíhala ve stejné komoře jako žihání (Ježek). Vzorek byl během ní zahřátý na teplotu 600°C, tomu odpovídá proud na topném tělísku o velikosti 2,9 A. Zdrojem částic byla efuzní cela s Co tyčinkou. Rychlost depozice byla nastavena pomocí krystalového měřiče tloušťky vrstev. Křemenný krystal kmitá s vlastní rezonanční frekvencí. Při depozici materiálu se mění hmotnost krystalu, a tím i známá frekvence. Tato změna se měří elektronicky a převádí se na rychlost depozice pro daný materiál o určité hustotě. Vzorek A byl žihán na 600°C po dobu 90 minut a měl 25 minut deponovanou 1 nm tlustou vrstvu Co. Žihání vzorku B bylo využito ke změření závislosti čistoty vzorku na době zahřívání (viz kapitola 5.1). Po celkové době 62 hodin, byla deponována vrstva o tloušťce 2 nm po dobu 35 minut. Oproti vzorku A byl natočen o 90° v kladném

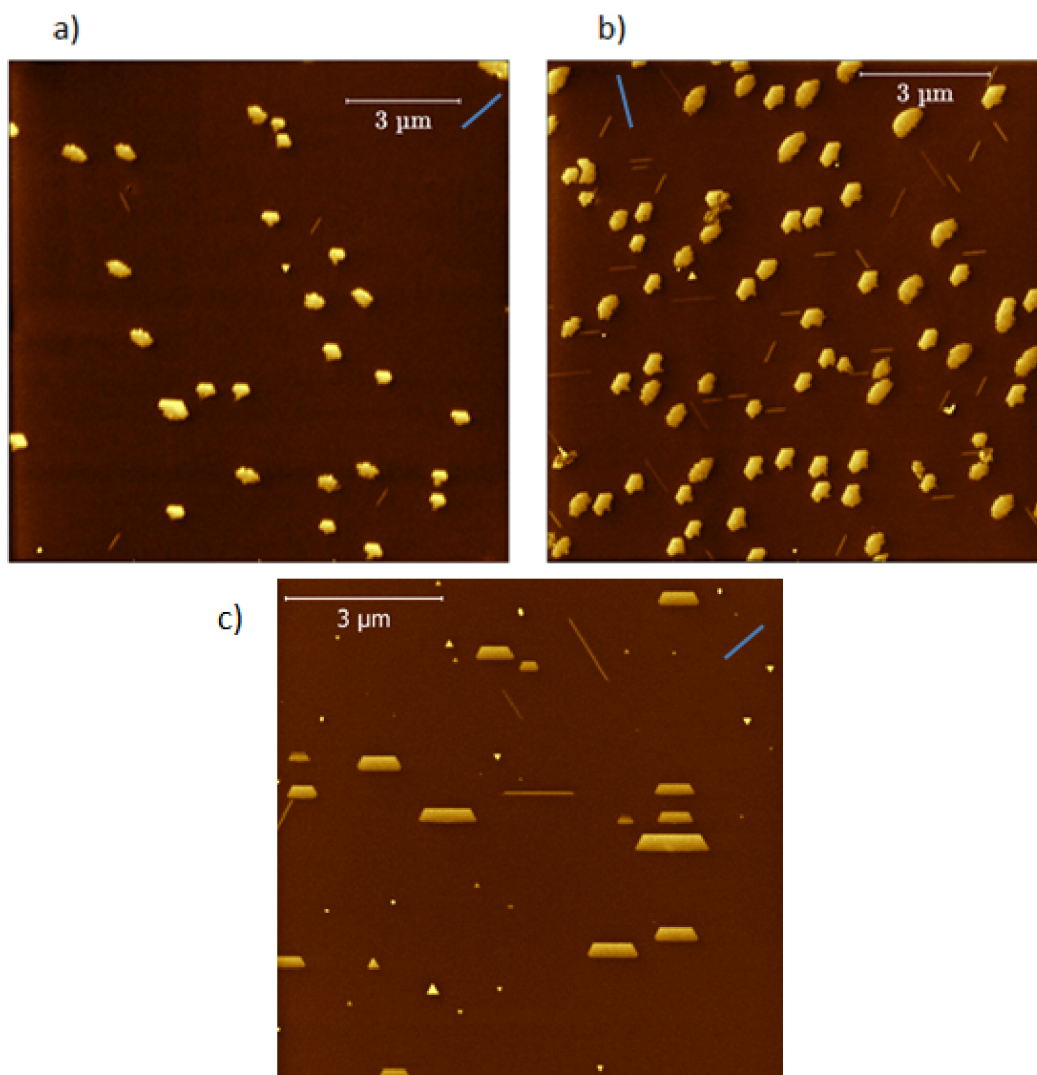


Obrázek 5.4: XPS spektrum a) všech vazebných energií a b) píku příslušného kobaltu na vzorku A, který byl žihán 90 minut, na vzorku B, žiháném postupně 62 hodin a vzorku C žiháném 27 hodin. Žihání probíhalo za teploty 600°C.



## 5.2. DEPOZICE KOBALTOVÝCH VRSTEV

smyslu. Si substrát žíhaný 27 hodin za teploty 600°C s následně 55 minut deponovanou 4 nm tlustou vrstvou Co označíme jako vzorek C. Vrstvy Co o stejné tloušťce se vždy deponovaly přibližně stejnou dobu při tlaku menším jak  $10^{-7}$  Pa. Na obrázcích 5.4a,b je XPS analýza vzorků A, B a C. Relativní intenzita Co píku na obrázku 5.4b je vztažena k Si 2p čáře. Vzorek C však nemá nadeponované 4 nm kobaltu. Potvrzuje to XPS i SEM. Během procesu klesl flux i emisní proud, zřejmě kvůli docházející tyčince.

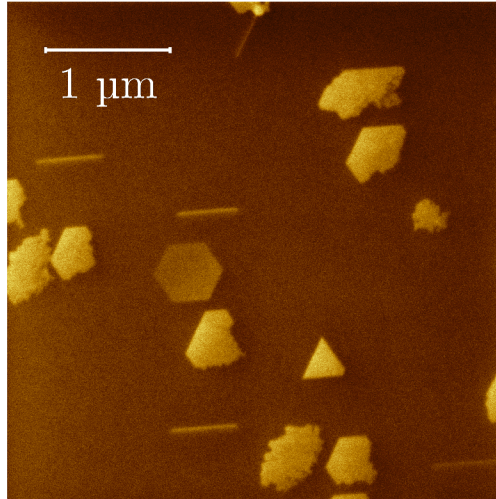


Obrázek 5.5: Analýza povrchu na SEM Lyra a) vzorku A s vrstvou Co o tloušťce 1 nm, b) vzorku B s 2 nm vrstvou Co, c) vzorku C s 4 nm Co. Modrá čárka značí orientaci vzorku při depozici.

Obrázky 5.5a,b ukazují analýzu povrchu na Lyra SEM. Množství deponovaného Co má očividně vliv na četnost a tvar ostrůvků, které vzniknou. Různé orientace pravidelných stran ostrůvků byly způsobeny různým natočením vzorků během SEM analýzy. Natočení při depozici tedy nemá žádný vliv na růst ostrůvků. Obrázek 5.5c Ukazuje mnoho pravidelných trojúhelníků a ostrůvky rostené do pravidelných lichoběžníků. Při depozici však prudce klesl proud na vlákně v efuzní cele, emisní proud i flux. XPS analýza na 5.4 ukazuje, že nedošlo k depozici 4 nm Co. Obrázek 5.6 ukazuje detailněji povrch vzorku B se

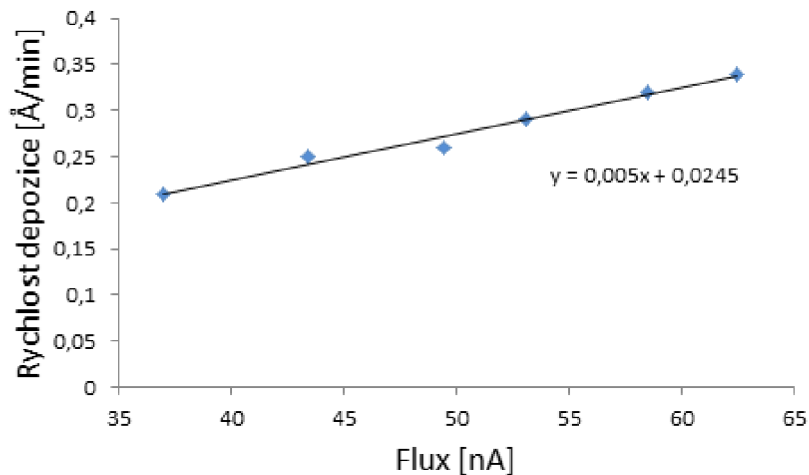
## 5. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV

všemi Co strukturami, které se na něm objevily. Proč vznikají všechny tyto níže zobrazené struktury, je velmi zajímavá otázka, na kterou zatím není známa odpověď. V ideálním případě by se dal najít způsob jak nechat vyrůst pravidelné  $\text{CoSi}_2$  šestiúhelníky a nejen jejich půlky, jak je vidět na obrázku 5.6.



Obrázek 5.6: Detailnější analýza povrchu vzorku B s 2 nm Co. Provedeno na SEM Lyra.

V CEITECu bylo nutné nejprve najít odpovídající hodnoty emisního proudu cely a fluxu, neboť došlo k výměně tyčinky a navíc mohla aparatura reagovat jinak než Ježek při stejně nastavených parametrech. Obrázek 5.7 ukazuje graf závislosti fluxu na rychlosti depozice při hodnotě emisního proudu 12,1 mA – 12,7 mA a proudu na vlákně 2,23 A – 2,36 A. Pro flux v intervalu 43 nA – 50 nA je rychlost depozice skoro stejná. Při růstu vrstev na různých vzorcích tedy není třeba opakovat přesná nastavení hodnoty fluxu. Tlak při měření byl menší jak  $10^{-7}$  Pa.



Obrázek 5.7: Graf závislosti rychlosti depozice Co na fluxu v efuzní cele. Měření proběhlo na vakuové aparatuře v CEITECu.

Z technických důvodů a kvůli nutnosti vyladit veškeré procesy předcházející depozici, nebyly v UHV aparatuře v CEITECu dosud připraveny žádné  $\text{CoSi}_2$  vrstvy.

### 5.3. Destruktivní analýza Co vrstev

Při depozici kobalt difundoval přes oxidovou vrstvu, kde začal růst ostrůvků  $\text{CoSi}_2$ . Při jejich tvorbě je Co zabudován do Si tak, že výsledný objem se nepatrně zmenší. Odstraněním oxidu a ostrůvků je možné zjistit, jaká je „výška“  $\text{CoSi}_2$  ostrůvků. Pro jejich odstranění spolu s vrstvou nativního oxidu  $\text{SiO}_2$  bude tedy vhodné využít plošné leptání kyselinou fluorovodíkovou HF, která leptá Si velmi pomalu, na rozdíl od  $\text{CoSi}_2$  ostrůvků a oxidu.

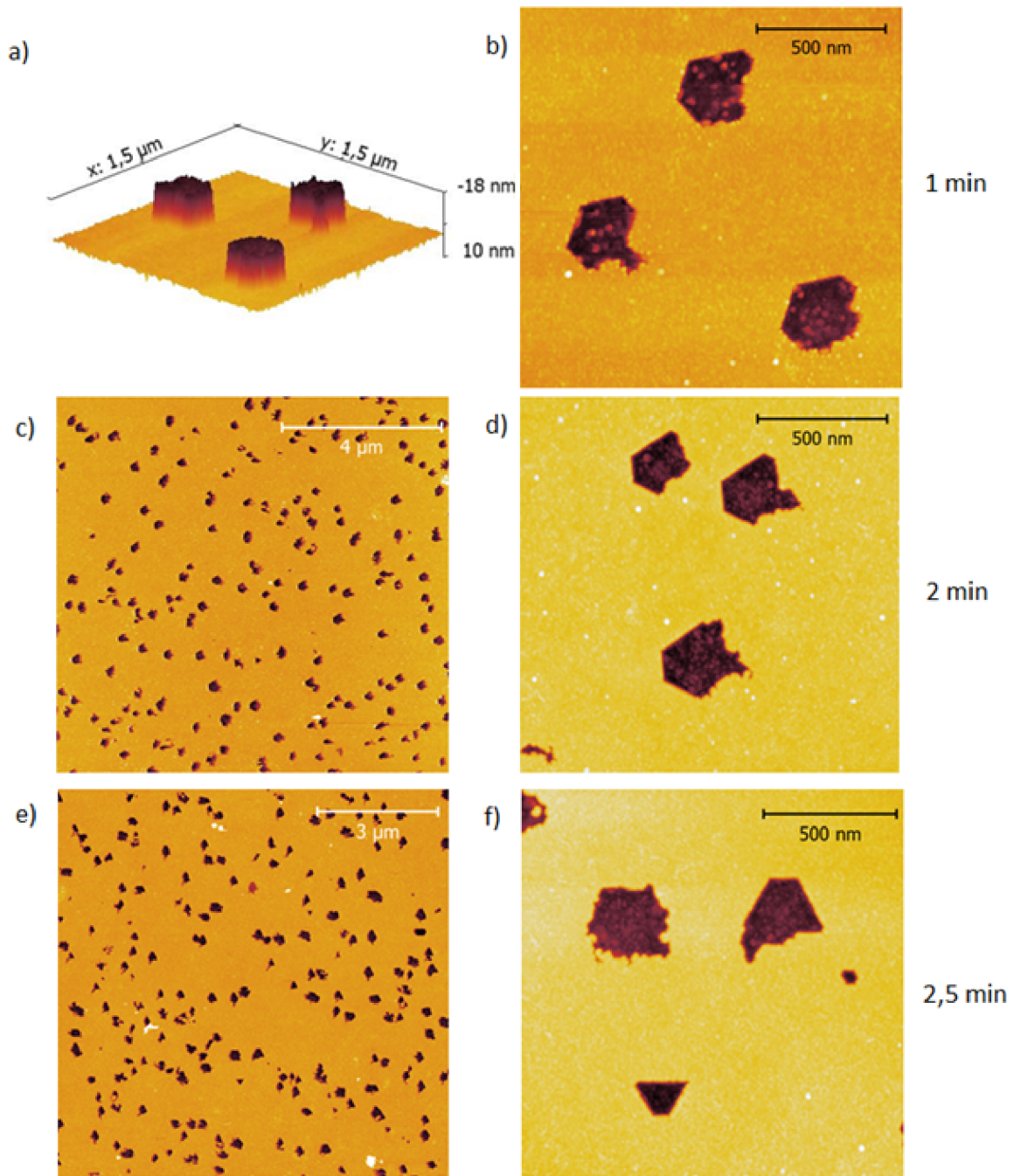
Vzorek s nadeponovanými 2 nm Co byl vložen do bufrované HF v poměru 7:1 na jednu minutu. Po očištění od zbytků HF v destilované vodě je změřena topografie na AFM NT- MDT (obrázek 5.8a,b). Toto opakujeme pro různé časy: další minutu (obrázek 5.8c,d) a následně dalších 30 sekund (obrázek 5.8e,f).

Při pohledu na obrázek 5.8 je vidět, že ostrůvky jsou homogenně leptány pro stejnou dobu leptání a mají stejnou hloubku. Názorněji je to ukázáno na obrázku 5.8a, kde je osa z přetočena. Lépe je tak vidět jednotná hloubka děr. Po minutě byla střední hloubka děr 20 nm, po dvou minutách 24 nm a po dvou a půl minutách 28 nm. Při pokrytí povrchu ostrůvky z 10 % je možné odhadnout jejich výšku u tohoto vzorku na 20 nm.

Křemík zůstává neměnný při leptání kyselinou HF, proto postupným odstraňováním  $\text{CoSi}_2$  je možné pozorovat, jak kyselina postupně odleptávala kobaltové ostrůvky. Na okrajích to nebylo tak jednoznačné. Na 5.8b je vidět, jak kyselina leptala hlavně nerovné okraje. Při dalším působení došlo, mimo leptání nerovných okrajů, i k odstraňování Si podél rovných hran (5.8d). Po dvou a půl minutách pokračovalo leptání stejným způsobem s tím, že některé rovné hrany už byly narušeny leptacím procesem.

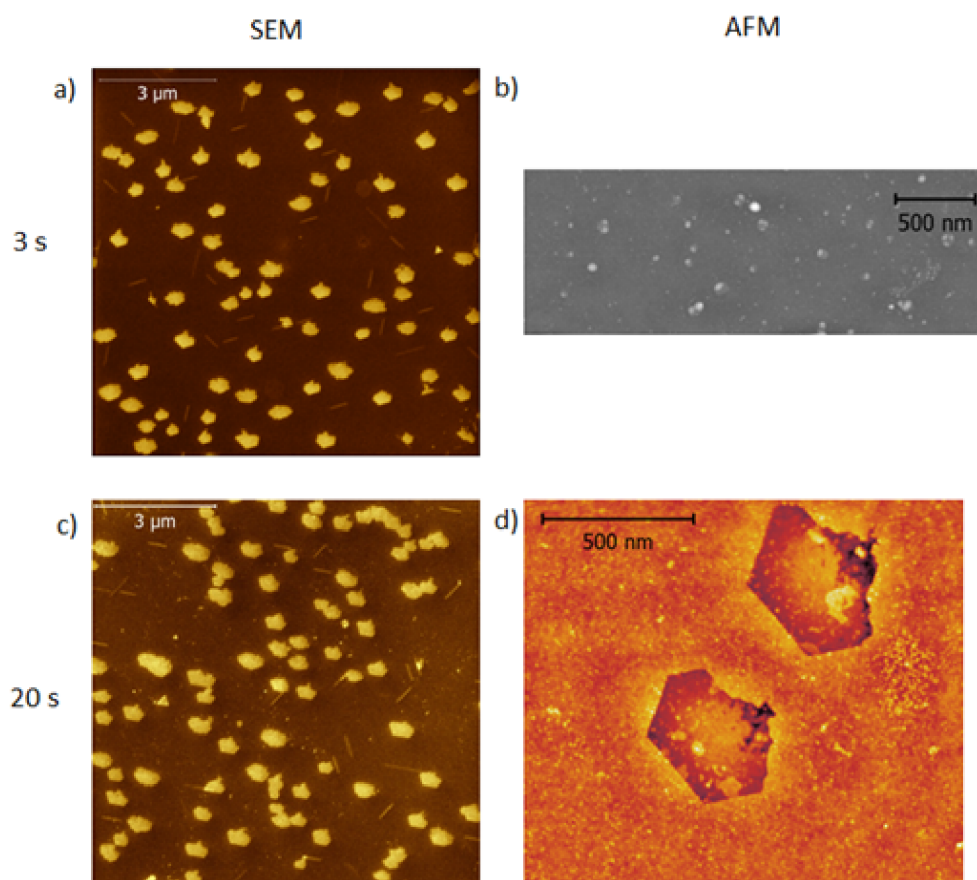
Z předchozích experimentů vidíme, že už po jedné minutě působení kyseliny se vytvořily celkem hluboké díry. Další vzorek s 2 nm vrstvou Co byl teď vyleptán nejprve 3 s, a pak dalších 17 s. Na obrázku 5.9 je analýza provedená na AFM NT-MDT a SEM Lyra po jednotlivých leptáních. SEM ukázal, že po 3 sekundách jsou jasně vidět všechny struktury (5.9a), které se zdají být neporušené. Potvrzuje to i AFM sken na 5.9d, kde kromě nečistot je vidět souvislý povrch. To mimo jiné potvrzuje to, že veškeré struktury z obrázku 5.9a se nacházejí pod oxidovou vrstvou. Oxid se tedy po takto krátké době ještě neodleptal a ostrůvky tedy nebyly leptány. Po leptání dalších 17 sekund SEM neukázal velkou změnu ve struktuře (5.9c). AFM analýza byla zajímavější. Kyselina se již proleptala oxidem a začala již odleptávat ostrůvky, zde do hloubky 2 nm (5.9d).

## 5. RŮST KOBALTOVÝCH VRSTEV



Obrázek 5.8: AFM analýza vzorku s deponovanými 2 nm Co po jedné, dvou a dvou a půl minutě leptání v bufrované HF: a) 3D ukázka hloubky ostrůvků z b). Osa  $z$  je přetočena. Na zbývajících obrázcích b), c), d), e) a f) je výstupní sken z AFM mikroskopu NT-MDT různé velikých oblastí na stejném vzorku pro různé doby leptání.

### 5.3. DESTRUKTIVNÍ ANALÝZA CO VRSTEV



Obrázek 5.9: SEM a AFM analýza vzorků leptaných a), b) 3 sekundy a c), d) 20 sekund.

## 6. Závěr

Cílem této práce bylo prozkoumat závislosti ovlivňující růst tenkých vrstev kobaltu na křemíku s oxidovou vrstvou a jejich následná analýza experimentálních výsledků pomocí metod XPS, AFM a SEM. Metody přípravy a samotná problematika růstu tenkých vrstev byly teoreticky rozebrány v kapitole 2. Kapitola 3 se pak zabývá strukturou povrchů a krystalických látek využitých v experimentu. Zkoumané vzorky byly připraveny pomocí efuzní cely s kobaltovou tyčinkou pro různou tloušťku rostené vrstvy. Substrátem byla křemíková deska (111) typu N o rezistivitě  $0,0007 - 0,0011 \Omega\text{cm}$  s povrchovou vrstvou nativního oxidu  $\text{SiO}_2$ . Chemické složení výsledného vzorku bylo zkoumáno in situ pomocí XPS. Ex situ analýza struktury byla provedena na SEM Lyra.

Příprava samotného substrátu vyžadovala žíhání za vyšších teplot. V Ježkovi byla již dříve ověřená ideální teplota žíhání  $600^\circ\text{C}$ . V UHV na CEITECu byla nalezena závislost složení a struktury povrchu substrátu na teplotě žíhání. Měření byla provedena na XPS a SEM. Optimální teplota, při které ještě nedojde k porušení povrchové oxidové vrstvy, byla stanovena jako 700 K.

Depozice kobaltu na křemík s oxidovou vrstvou probíhala ideálně při rychlosti depozice  $0,3 \text{ ML/min}$ . Tvořily se pravidelné silicidové ostrůvky  $\text{CoSi}_2$  tvaru rovnostranných trojúhelníků nebo polovin šestiúhelníku. Mimo tyto struktury se na površích vyskytovaly ještě čárky ve směrech stran trojúhelníků a dokonale pravidelné šestiúhelníky. Dokončení růstu polovičních šestiúhelníků a četnost všech struktur vytvořených na substrátu byla přímo úměrná množství deponovaného materiálu. Důvod tvorby takových struktur bude nejspíš spojený se zvoleným typem Si (111). Podrobnější závislosti by mohly být předmětem dalšího zkoumání. Měření na AFM ukázalo, že všechny struktury se nachází pod oxidem.

Různá natočení substrátu vůči směru depozice Co neměla žádný vliv na orientaci rostených struktur. Potvrzeno to bylo měřením na SEM.

Po odstranění nativního oxidu a části kobaltových struktur v bufrované kyselině HF byl na AFM a SEM zkoumán vliv růstu  $\text{CoSi}_2$  ostrůvků na povrch čistého Si. Leptání probíhalo od 3 sekund až po delší dobu 2,5 minut. Díry vzniklé po ostrůvcích mají tvar hranolu. Všechny díry byly stejně hluboké po každém leptání a jejich podstava rovnoběžná s povrchem. Po odstranění oxidu měla doba leptání vliv hlavně na hloubku děr. Ovlivněny byly i jejich okraje: nepravidelné podléhaly kyselině hned, pravidelné byly narušeny až po leptání alespoň 2,5 minut. Veškeré  $\text{CoSi}_2$  sice nebylo odleptáno, ale z množství deponovaného materiálu (2 nm) a z určeného pokrytí povrchu můžeme výšku ostrůvků odhadnout na 20 nm.

Pravidelné struktury  $\text{CoSi}_2$  ostrůvků na Si (111) mají velký vědecký potenciál. Užitečné by mohly být hlavně v oblasti magnetismu.

# Literatura

- [1] ČECHAL J., *et. al.*: Morphology of cobalt layers on native SiO<sub>2</sub> surfaces at elevated temperatures: Formation of Co islands. *Surface Science.*, 2008, vol. 602, issue 15, p. 2693-2698.
- [2] LÜTH, H: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Third ed., Berlin: Springer-Verlag, 1997. ISBN 3-540-58576-1.
- [3] ČECHAL, J.: *Self-ordering and self-assembly at surfaces*. [Habilitationní práce.] Brno: VUT, FSI, 2014. 103 s.
- [4] VÁLYI, L.: *Atom and Ion sources*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977
- [5] HORÁČEK, M.: *Návrh atomárního zdroje uhlíku pro přípravu grafénových vrstev v podmínkách UHV*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2013, 51 s. Vedoucí práce: Ing. Jindřich Mach Ph.D.
- [6] KŘÁPEK O.: *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2009.
- [7] DETAVERNIER C., *et. al.*: CoSi<sub>2</sub> formation through SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 386, issue 1, p. 19-26.
- [8] KLEINSCHMIT M. W., YEADON M., GIBSON J. M.: Nucleation of single-crystal CoSi<sub>2</sub> with oxide-mediated epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1999, vol. 75, issue 21, p. 3288-3292.
- [9] TUNG R. T.: Oxide mediated epitaxy of CoSi<sub>2</sub> on silicon. *Applied Physics Letters*. 1996, vol. 68, issue 24, p. 3461-3463.
- [10] ZÁVODNÝ, A.: *Příprava a charakterizace vzorků pro studium vlivu povrchových plasmonových polaritonů na růst ostrůvků na površích*. Brno: VUT, FSI, 2014. 41 s. Vedoucí Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [11] PTÁČEK, L. *et al.*: *Nauka o materiálu I*. Second ed., Brno: Cerm, 2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [12] HOUSECROFT C. E., SHARPE A. G.: *Anorganická chemie*. First ed., překlad: SEDMIDUBSKÝ D. Praha: VŠCHT v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [13] KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd., Praha: Academia, 1985.
- [14] KRÁTKÝ, S.: *Suché a mokré cesty leptání křemíku*. Brno: VUT, FEKT, 2010. 22 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Milan Matějka.
- [15] GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A.: *Chemie prvků*. Překlad: JURSIK, F., *et. al.* First ed. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [16] [16] SCHLESINGER, M. E.: Thermodynamics of Solid Transition-Metal Silicides. *Chemical Reviews*. 1990, vol. 90, issue 4, p. 607-628.

## LITERATURA

- [17] BRIGGS, D., SEAH, M.P. (eds.): *Practical Surface Analysis, vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, sec. ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1993
- [18] ČECHAL J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2006.
- [19] GOLDSTEIN J., NEWBURY D. (eds.): *Scanning electron microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third ed., New York: Kluwer Academic/plenum publishers, 2003. ISBN 0-306-47292-9.
- [20] DUPAS C., HOUDY P., LAHMANI M.: *Nanoscience: nanotechnologies and nanophysics*. Berlin: Springer, 2007. ISBN 35-402-8616-0.
- [21] BARTOŠÍK M.: *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2008.



## 7. Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM	mikroskopie atomárních sil
BSE	zpětně odražené elektrony
MBE	molekulární svazková epitaxe
OME	epitaxe řízená oxidovou vrstvou
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
UHV	ultravysoké vakuum