

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

TERMÁLNÍ DESORPČNÍ SPEKTROSKOPIE

TITLE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MICHAL POTOČEK

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. RNDr. PETR DUB, CSc.

ŠKOLITEL-SPECIALISTA

SUPERVISOR

prof. RNDr. TOMÁŠ ŠIKOLA, CSc.

BRNO 2010

Abstract:

Thermal desorption spectroscopy (TDS) is a common method for surface analysis of adsorbed molecules. In chapter 1 the work deals with the theoretical background of this method and shows the principles of a desorption process influenced by subsurface diffusion.

Chapter 2 first shows application of TDS for detection of surface molecules and determination of binding energy. Experiments were mainly focused on determination of surface adsorbents and impurities on Si wafers. The second part of chapter 2 describes desorption of atoms of a Ga layer on Si surface and their subsurface diffusion. A Ga diffusion process was also observed by with secondary ion mass spectrometry (SIMS) and numerically simulated.

Abstrakt:

Metoda termální desorpční spektroskopie (TDS) je obecná metoda pro povrchovou analýzu adsorbovaných molekul. Práce se v 1. kapitole zabývá teoretickými základy této metody a ukazuje princip desorpčního procesu ovlivněného podpovrchovou difuzí.

Kapitola 2 se nejprve věnuje praktickému využití metody TDS při detekci povrchových molekul a určení vazebné energie. Experimenty byly zaměřeny na detekci povrchových adsorbantů a nečistot na povrchu desek Si. Druhá část této kapitoly se zabývá desorpcí atomů tenkých vrstev Ga a jejich podpovrchovou difuzí. Proces difuze Ga byl také pozorován hmotnostní spektrometrií sekundárních iontů (SIMS) a numericky simulován.

Obsah

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 DESORPČNÍ SPEKTROSKOPIE	8
1.2 DESORPČNÍ A VAZEBNÁ ENERGIE	9
1.3 TEORETICKÝ POPIS KŘIVKY TDS	10
1.4 TERMÁLNĚ PROGRAMOVANÁ HMOTNOSTNÍ SPEKTROSKOPIE (TPMS)	11
1.5 RYCHLOST TERMÁLNÍ DESORPCE A REDHEADOVA ROVNICE	13
1.6 POPIS DESORPCE	14
1.6.1 Desorpce 0. řádu	14
1.6.2 Desorpce 1. řádu	14
1.6.3 Desorpce 2. řádu	15
1.7 ODVOZENÍ VZTAHU PRO LANGMUIROVU IZOTERMU Z TEORIE SRT	15
1.8 PŘEDEXPONENCIÁLNÍ FAKTOR v_D	18
1.8.1 Odvození rovnice desorpce z teorie TST	19
1.9 KVANTITATIVNÍ ANALÝZA SIGNÁLU QMS	21
1.10 TEORETICKÝ MODEL DESORPCE	24
1.11 VLIV ČERPACÍ RYCHLOSTI NA PRŮBĚH DESORPČNÍHO PÍKU	25
1.12 TEORETICKÝ MODEL DIFUZE	26
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
2.1 AUTOMATICKÉ A MANUÁLNÍ NASTAVENÍ MĚŘÍČÍHO ROZSAHU	28
2.2 NASTAVENÍ OPTIMÁLNÍHO NAPĚTÍ C-SEM	29
2.3 VLIV ČERPACÍ RYCHLOSTI A OPTIMALIZACE	30
2.4 NÁVRH ÚPRAVY KOMORY	30
2.5 VARIANTY ČERPÁNÍ SEKUNDÁRNÍ KOMORY	31
2.5.1 Čerpání pomocí jedné iontové vývěvy	31
2.5.2 Čerpání pomocí jedné iontové vývěvy a kryovývěvy	32
2.5.3 Čerpání pomocí dvou iontových vývěv a turbomolekulární vývěvy I	33
2.5.4 Čerpání pomocí dvou iontových vývěv a turbomolekulární vývěvy II	33
2.5.5 Čerpání pomocí dvou iontových vývěv a turbomolekulární vývěvy II	34
2.6 OHŘEV VZORKU	35
2.6.1 Řízení rychlosti ohřevu vzorku	36
2.6.2 Řízení proudového zdroje	38
2.7 MĚŘENÍ ČISTOTY POVRCHU Si	40
2.7.1 Metoda výroby křemíkových desek	42
2.7.2 Znečištění Si desek v přepravních boxech a měření nečistot	44
2.8 LEPTÁNÍ V KYSELINĚ FLUOROVODÍKOVÉ (HF) A VZNIK FLUOROUHLÍKŮ (CF)	49

2.8.1	<i>Leptání Si v HF kyselině</i>	51
2.8.2	<i>Sloučeniny fluoru a uhlíku (fluorouhlíky)</i>	55
2.9	DESORPCE VODÍKU	58
2.9.1	<i>Měření desorpce H₂ u vrstev Ga a CO₂ na povrchu Si</i>	58
2.9.2	<i>Povrch křemíku terminovaný vodíkem</i>	59
2.10	DESORPCE CO A CO ₂	62
2.11	MĚŘENÍ MONOVRSTEV GA NA POVRCHU SI	66
2.11.1	<i>Měření desorpce Ga/Si - předchozí experimenty</i>	66
2.11.2	<i>Měření vazebné energie Ga/Si(100)</i>	68
2.11.3	<i>Difuze Ga do Si</i>	71
2.11.4	<i>Simulace difuze</i>	73
2.11.5	<i>Hlubkové profilování desorbované vrstvy Ga/Si</i>	75
2.11.6	<i>Měření podpovrchové difuze Ga/Si při cyklické desorpci</i>	77
2.11.7	<i>Porovnání hlubkových profilů před a po flešování vzorku</i>	78
2.12	DESORPCE ZOXIDOVANÉHO GAN NA SI	79
2.13	MĚŘENÍ POLY-METYL-FENYLSILANU (PMPSi)	82
ZÁVĚR		85
PUBLIKACE		95

POTOČEK, M. Metoda termální desorpční spektroskopie (TDS) a její aplikace pro výzkum povrchových procesů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 98 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. Tomáši Šikolovi, CSc. za podporu v průběhu mého studia.

Úvod

Metoda termální desorpční spektroskopie (TDS) vznikla na základě desorpčních experimentů řízeného rychlého ohřevu (flešování) wolframového vlákna v UHV komoře. P. Redhead uveřejnil v časopise Vacuum v roce 1962 [1] měřená desorpční spektra a zároveň provedl teoretický rozbor těchto spekter.

Tato práce si klade za cíl prozkoumání širších aspektů měření termální desorpční spektroskopii různých vzorky několika typů a částečně i optimalizaci této metody.

V první kapitole v sekcích 1.1-1.5 je uveden přehled základních aspektů této metody. Sekce 1.6 uvádí přehled rovnic popisujících analyticky průběh desorpce. Použitím těchto rovnic při fitování průběhu desorpčního píku lze zjistit desorpční energii E_{des} a vibrační frekvenci ν_d . V sekci 1.7 je uvedeno odvození vztahu Langmuirovy izotermu pomocí statistické fyziky a v sekci 1.8 je rozbor předexponenciálního faktoru a odvození rovnice desorpce z teorie tranzitního stavu. Sekce 1.9 popisuje metodu získávání kvantitativního signálu QMS. Následující sekce 1.10 a 1.12 uvádí popis numerického modelu desorpce a modelu desorpce s vlivem difuze.

Experimentální část v druhé kapitole shrnuje v sekcích 2.1-2.6 poznatky získané při optimalizaci aparatury a nastavení QMS detektoru použitého pro desorpční měření.

Metoda je vhodná pro měření desorpční energie E_{des} v případě, že se na zahříváném povrchu nacházejí pouze molekuly stejného druhu. Pro tento případ je zaručeno, že měřený signál tlaku bude odpovídat pouze desorpční rychlosti těchto molekul a desorpce zkoumaných molekul nebude ovlivněna. Měření dobře definovaných povrchů byla provedena u vrstev H, Ga a CO₂ (sekce 2.10 a 2.11).

Desorbované molekuly lze do značné míry detekovat bez předchozí znalosti desorbované vrstvy pomocí hmotnostního spektrometru. Citlivost tohoto měření je vyšší než u metody XPS. Máme možnost identifikovat i zbytkové množství molekul. Toho je využito při detekci povrchových nečistot u křemíkových desek vyrobených firmou ON Semiconductor v sekci 2.7 nebo u měření desorpce ze vzorků Si leptaných roztokem HF kyseliny v sekci 2.8.

Při desorpčních experimentech se vyskytly některé nečekané vlivy, které byly identifikovány a prověřeny. Jedná se například o sorpci vodíku při depozici gallia (sekce 2.9), nebo o vznik molekul C_xF_y při leptání vzorků Si v HF kyselině (sekce 2.8).

1 Teoretická část

1.1 Desorpční spektroskopie

K rozvoji metody desorpční spektroskopie výrazně přispěl profesor Redhead, který metodu definoval takto [1]:

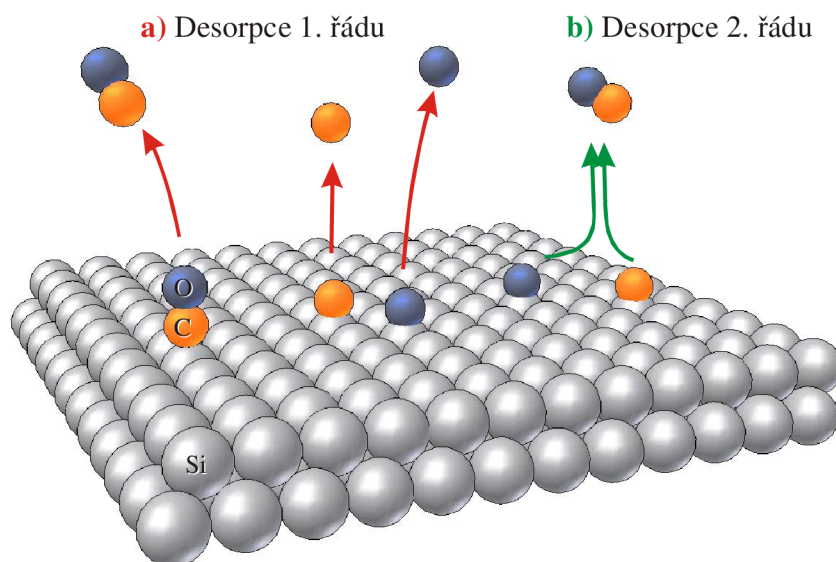
Ohřev vzorku pevné látky, na kterém byly před tím adsorbovány plyny, má za následek spektrum změn tlaku.

Článek Thermal desorption of gases P. A. Redheada z roku 1962 [2] ukázal, jak spočítat jednotlivé desorpční parametry z termálně desorpčního spektra a poukázal na zásadní principy analýzy.

Měření reakční rychlosti při postupně se měnící teplotě prvně navrhl F. Urbach v roce 1930 [3] a použil ji při studiích kinetiky chemických reakcí. Technika rychlého ohřevu vlákna – tzv. flešování – jako prostředek studie adsorpční kinetiky nejdříve popsal L. Apker v roce 1948 a dále byla rozvíjena J. Beckerem a H. Hagstrumem v Bellových laboratořích v letech 1952–53 [4], [5]. Zde poprvé použili programově řízenou, spojitě se měnící teplotu. V 50. letech se desorpčními experimenty intenzivně zabýval G. Ehrlich [6], [7], který měřením desorpce z povrchu wolframového vlákna získával informace o vzniku jednotlivých povrchových fází molekul plynů.

Pravděpodobnost desorpce atomů (obrázek 1) roste se zvyšující se teplotou povrchu vzorku. Rostoucí teplota povrchu umožňuje povrchovým částicím (atomům a molekulám) získat energii potřebnou k přerušení vazby s povrchem. Tuto tzv. desorpční energii označujeme E_{des} (jednotky [eV] nebo [kJ/mol]).

Veličina charakterizující desorpci částic z povrchu za jednotku času je tok uvolněných částic, neboli také rychlost desorpce částic označovaná r_{des} (jednotky [at./s], [molekuly/s] nebo [ML/s]). Tuto veličinu lze získat např. měřením tlaku, nebo měřením hmotnostním analyzátozem (možnost rozlišení desorbovaných částic).

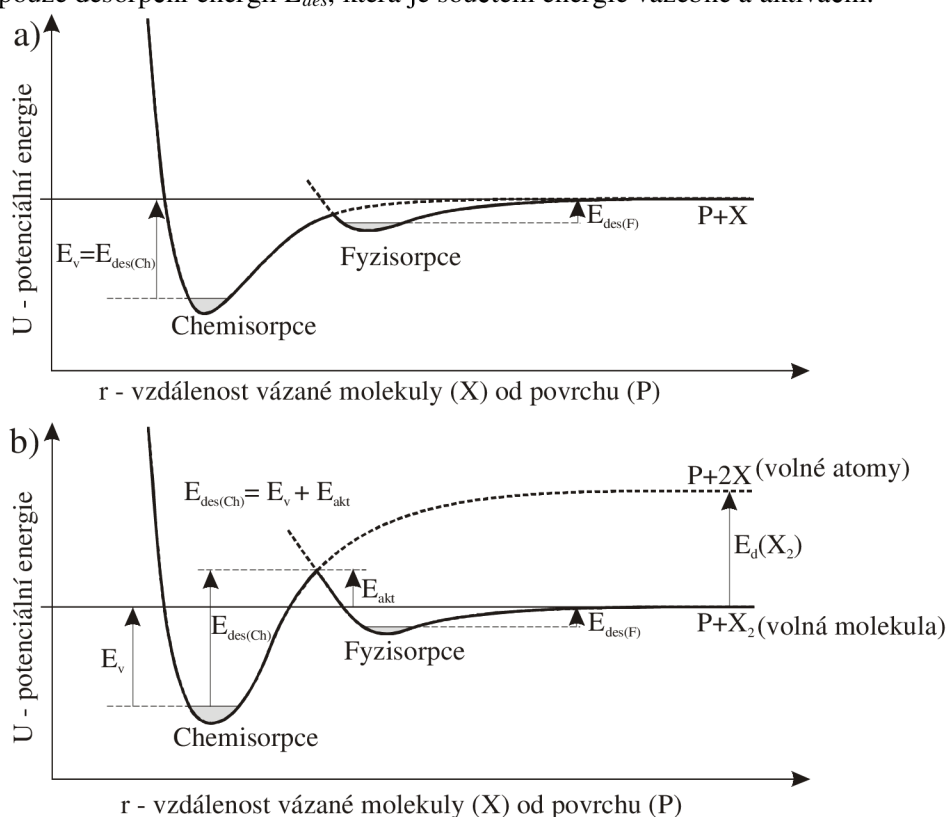


Obrázek 1. Možné způsoby desorpce atomů C a O adsorbovaných na povrchu Si ve formě jednotlivých atomů nebo molekul CO.

1.2 Desorpční a vazebná energie

Povrchové molekuly mohou být vázány dvěma způsoby: fyzisorpčně nebo chemisorpčně. Fyzisorpčně vázaná molekula je přitahována slabou van der Waalsovou vazbou a dochází k minimálnímu překryvu elektronových obalů částic. Takto může být vázána k povrchu jedno-, dvou- i více atomová molekula. Chemisorpčně vázaná molekula se váže kovalentní nebo iontovou vazbou a dochází k silnému překryvu, případně deformaci, elektronových orbitalů částic. V případě přechodu molekul z fyzisorpčního do chemisorpčního stavu musíme dodat aktivační energii E_{akt} , aby mohly být tyto molekuly disociovány a navázány k povrchu jako jednotlivé atomy.

Na obrázku 2 jsou znázorněny příklady průběhu potenciální energie mezi vázanou molekulou a povrchem v závislosti na vzdálenosti molekuly od povrchu. V případě 2a se jedná o jednoatomovou částici X a pomocí metody TDS jsme schopni přímo určit vazebnou energii E_v , která je rovna energii desorpční. V případě 2b se jedná o dvouatomovou molekulu X_2 a u těchto chemisorbovaných molekul jsme schopni určit pouze desorpční energii E_{des} , která je součtem energie vazebné a aktivační.



Obrázek 2. Schéma interakčního potenciálu na povrchu vzorku a) pro částici jednoatomovou, b) pro dvouatomovou molekulu.

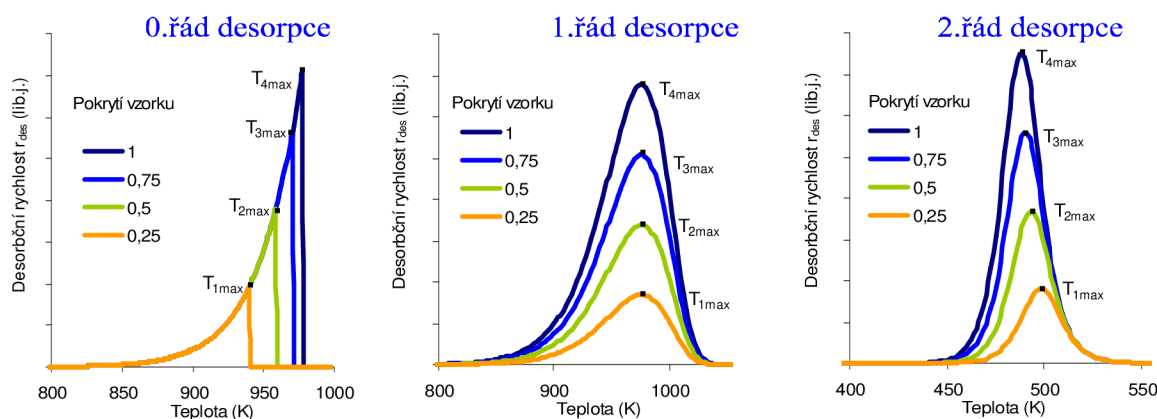
1.3 Teoretický popis křivky TDS

Metoda TDS je vhodná k určení desorpční energie E_{des} nebo v některých případech přímo k určení vazebné energie E_v (viz kapitola 1.2), mezi povrchovými atomy vzorku a částicemi adsorbovanými na povrchu (atomy, molekuly). Desorpční energii zjistíme pomocí rychlosti desorpce částic z povrchu vzorku r_{des} . Těto rychlosti desorpce částic je za určitých podmínek (viz kapitola 1.11) přímo úměrný tlak v komoře p , který můžeme zaznamenávat. Polanyiiova–Wignerova rovnice pro rychlost desorpce má tvar [1]

$$r_{des} = \frac{1}{\beta} \Theta^n v_d e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \text{ [ML]}, \quad (1.1)$$

kde β je rychlost ohřevu, Θ je pokrytí vzorku v monovrstvách, v_d je předexponenciální faktor (viz kapitola 1.5), n je řád desorpce např. pro dvouatomovou molekulu je $n = 2$, k_B je Boltzmanova konstanta ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), E_{des} je desorpční energie a T je teplota vzorku. Pokud vztah (1.1) vynásobíme počtem atomů nebo molekul n_{ads} v monovrstvě, pak dostaneme pro desorpční rychlost jednotky atomy/s resp. molekuly/s.

Typický průběh tlaku v závislosti na teplotě vzorku při měření TDS je vidět na obrázku 3.



Obrázek 3. Typický průběh tlaku při měření TDS vyvolaný desorpcí částic 0. řádu, 1. řádu a 2. řádu. Velikost píku je závislá na počátečním pokrytí Θ_0 (pokrytí vzorku je uvedeno v monovrstvách).

Energii potřebnou k uvolnění částic vázaných na povrchu vzorku dodáváme ohřevem vzorku. Teplotu vzorku T lze vyjádřit vztahem

$$T = T_0 + \beta dt, \quad (1.2)$$

kde T_0 je výchozí teplota 293 K a β je koeficient rychlosti ohřevu vzorku. Ohřev vzorku umístěného v ultravakuové aparatuře (detail obrázku 5) realizujeme například pomocí průchodu elektrického proudu vzorkem (přímý ohřev), pomocí elektronového bombardu nebo laserového svazku (nepřímý ohřev). Použitá metoda ohřevu vzorku je blíže popsána v kapitole 2.6.

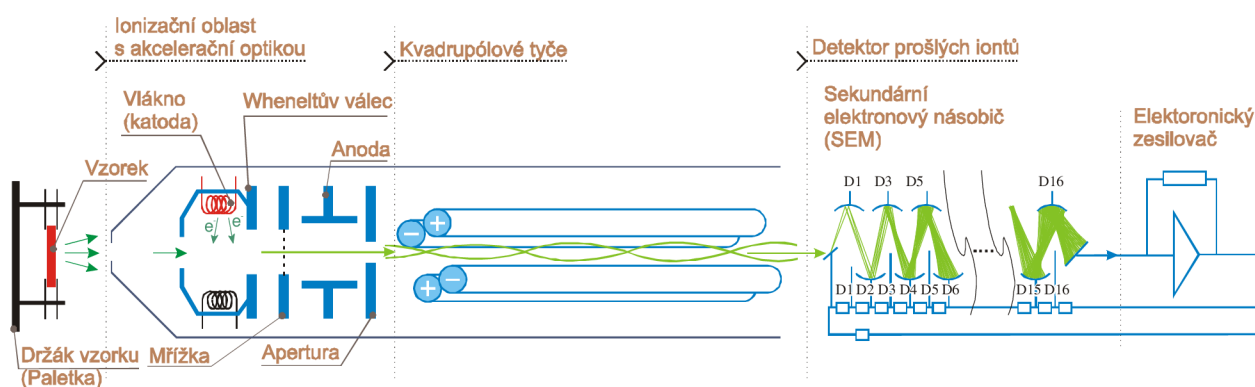
1.4 Termálně programovaná hmotnostní spektroskopie (TPMS)

Použijeme-li namísto měřky tlaku hmotnostní spektrometr, získáme možnost rozlišit desorbované částice podle hmotnosti. Hovoříme pak o termálně programované hmotnostní spektrometrii neboli TPMS. Pomocí této metody můžeme měřit desorpci jednotlivých molekul a jejich fragmentů (viz kapitola 2.13). Hmotnost desorbovaných molekul zpravidla měříme pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru (v našem případě QMS 200M – C–SEM), který pracuje v režimu analýzy zbytkových plynů (residual gas analysis – RGA viz obr. 4).

V hmotnostním spektrometru jsou desorbované neutrální částice nejdříve ionizovány v ionizační komůrce elektrony extrahovanými z katodového vlákna. Potom jsou tyto částice hmotnostně filtrovány při průletu mezi tyčemi kvadrupólu, kde projdou pouze částice s určitým poměrem hmotnosti a náboje m/q . Kvadrupólové tyče vytvářejí potenciálové pole vyjádřené vztahem:

$$\varphi(x, y, t) = \frac{1}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) (x^2 - y^2), \quad (1.3)$$

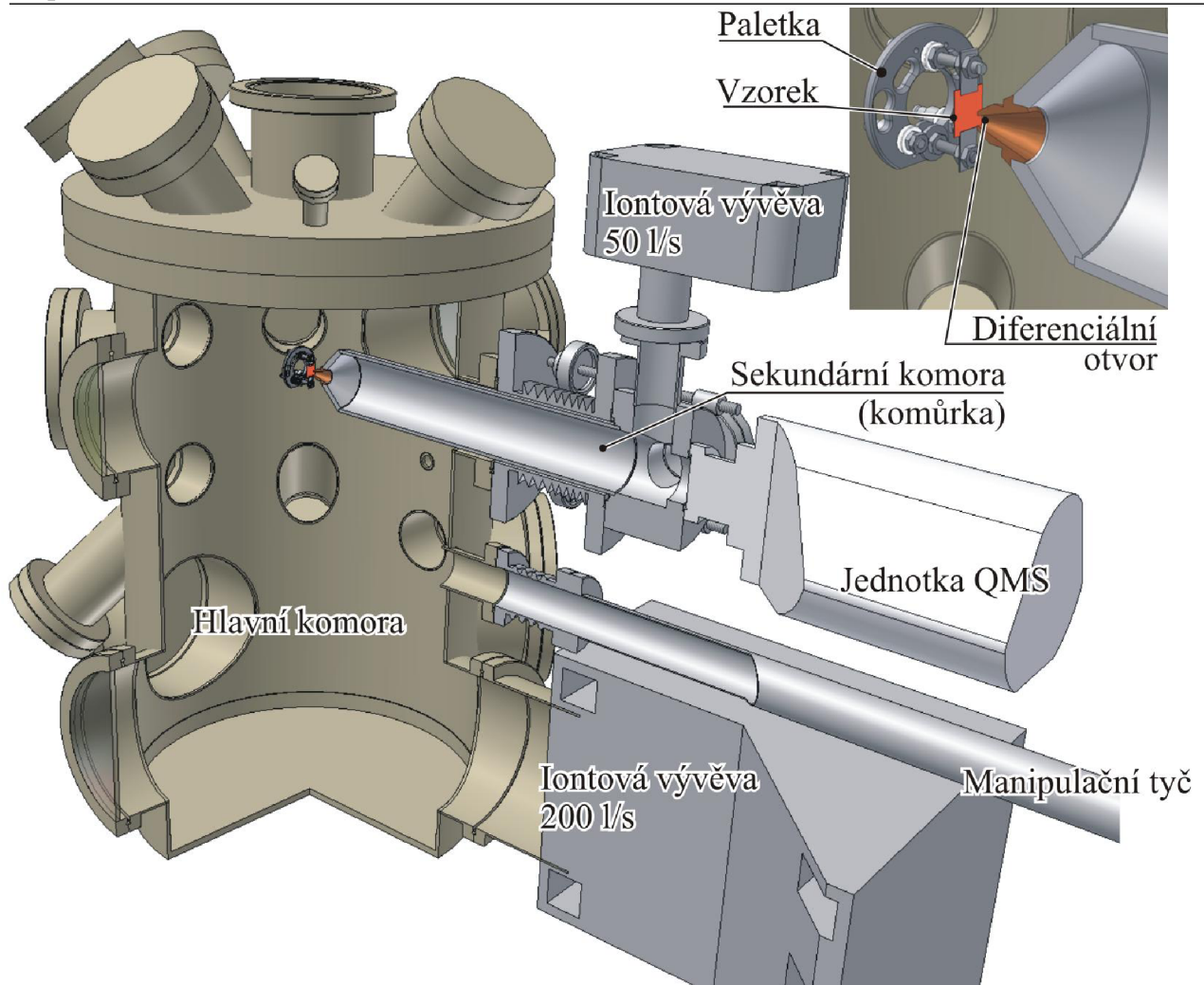
kde člen $(U + V \cos \omega t)$ popisuje stejnosměrnou a střídavou složku napětí na kvadrupólových tyčích o frekvenci ω a r_0 je jejich průměr. Nabitá molekula, která proletí potenciálovým polem a dopadne na detektor, spustí kaskádu vyražených elektronů a proud těchto elektronů je dále zesílen elektronickým zesilovačem. Velikost proudu potom zaznamenáváme pomocí počítače (v našem případě pomocí programu QUADSTAR 32-bit MEASURE).



Obrázek 4. Schéma kvadrupólového hmotnostního spektrometru.

Jednou z předností tohoto zařízení je možnost programovatelného multiplexního nastavení hmotnostního spektrometru, kdy jsme schopni během jednoho cyklu měření detekovat sekvenčně až 64 různých hmotností. S narůstajícím množstvím měřených hmotností se však prodlužuje i doba jednoho měřicího cyklu. Tím se snižuje časové rozlišení měření a proto je často vhodnější měřit současně maximálně 20 hmotností, což odpovídá přibližně rychlosti jednoho cyklu za sekundu.

V našem měřicím zařízení je hmotnostní spektrometr umístěn v diferenciallyně čerpané sekundární komoře (obrázek 5). Tato sekundární komora je od hlavní komory oddělena diferenciallyním otvorem o průměru 3 mm. Otvor slouží k omezení přístupu částic desorbovaných do prostoru z oblastí mimo vzorek. To je důležité zejména v případech, kdy se nezahřívá pouze vzorek, ale také držák vzorku, ze kterého jsou desorbovány částice negativně ovlivňující desorpční spektrum (zejména CO_2). Rozdíl v desorpci částic ze vzorku a držáku je dobře patrný v grafu na obrázku 49 v kapitole 2.8.



Obrázek 5. Řez komorou „Žeryk“ se zařízením pro TPMS.

1.5 Rychlost termální desorpce a Redheadova rovnice

Vztah mezi desorpční energií E_{des} a teplotou maxima desorpce T_d lze získat pro maximum desorpčního píku, kdy derivace rychlosti desorpce $\frac{dr_{des}}{dT} = -\frac{d\Theta}{dT}(T_{max}) = 0$. Z Polanyi–Wignerovy rovnice (1.1) získáme vztah

$$e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_{max}}} - \frac{\beta E_{des}}{v_d n \Theta_d^{n-1} k_B T_{max}^2} = 0, \quad (1.4)$$

kde $\Theta_d = \Theta(T_{max})$ je pokrytí povrchu při teplotě T_{max} , k_B je boltzmanova konstanta a v_d je předexponenciální faktor (viz kapitola 1.8). Tento vztah je obecným vyjádřením pro n -tý řád desorpce. Redheadova rovnice je odvozena z rychlosti desorpce r_{des} , která je zápornou derivací pokrytí povrchu vzorku Θ

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (1.5)$$

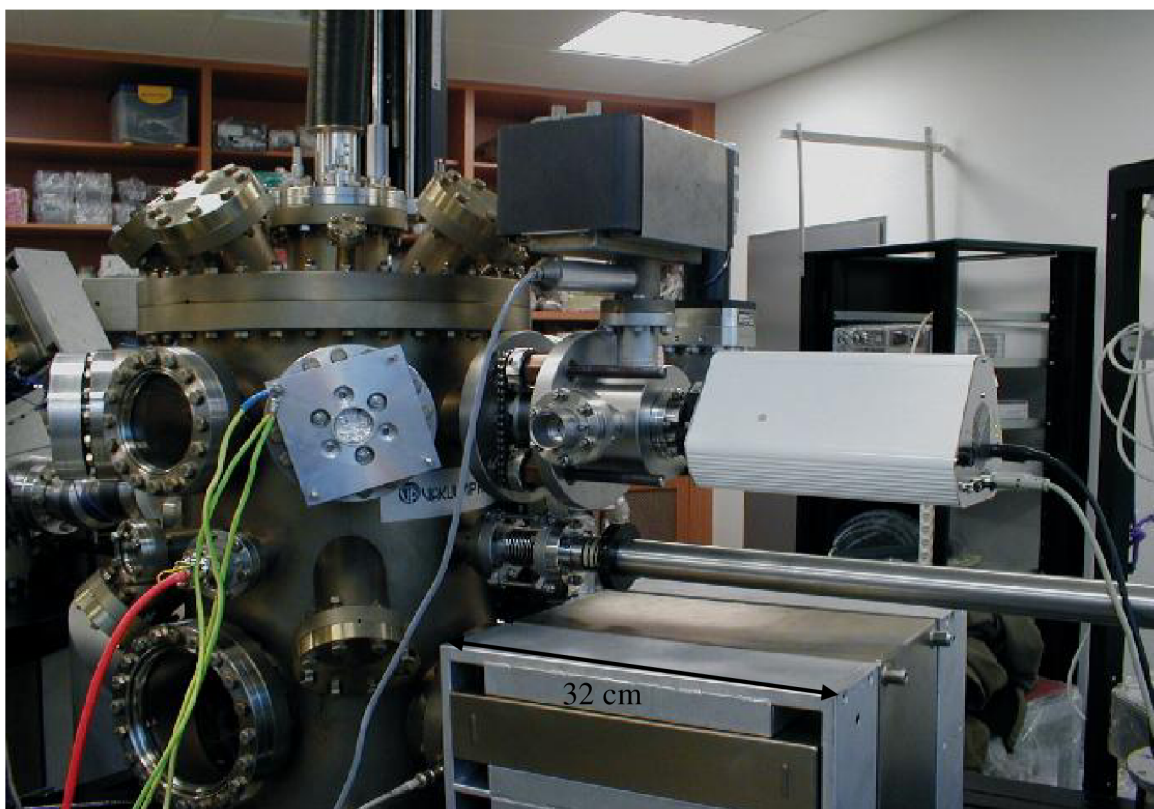
a derivace pokrytí povrchu Θ je pak obecně pro desorpci n -tého řádu

$$\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{k_0}{\beta} \Theta^n, \quad (1.6)$$

kde k_0 je rychlostní konstanta. Tuto konstantu můžeme vyjádřit pomocí Arrheniova zákona

$$k_0 = v_d e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}}. \quad (1.7)$$

Velikost předexponenciálního faktoru v_d se pohybuje v rozsahu $10^{14} \text{ s}^{-1} \leq v_d \leq 10^{21} \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 6. Ultravakuová (UHV) komora v čistých prostorech Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně.

1.6 Popis desorpce

Pro rychlou konvergenci fitování je dobré mít rovnici, která popisuje celý tvar desorpční křivky a která má co nejméně proměnných a konstant. Rovnice popisující desorpční křivky 1. a 2. řádu jsou odvozeny v příloze A a lze je najít také v článku [1].

1.6.1 Desorpce 0. řádu

Při desorpci 0. řádu je desorpční křivka exponenciální (obrázek 3 vlevo) a jedná se zpravidla o případ, kdy nedochází k vzájemnému ovlivňování částic. Desorpční rychlost není závislá na pokrytí vzorku Θ a je popsána vztahem

$$r_{des} = v_d e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \quad [\text{ml/s}]. \quad (1.8)$$

Integrací desorpční rychlosti r_{des} podle teploty od začátku do konce desorpce v teplotním rozsahu T_0-T_2 dostaneme pokrytí vzorku Θ_0 před desorpcí¹:

$$\Theta_0 = \int_{T_0}^{T_{max}} v_d e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} dT = -\frac{k_B v_d}{E_{des}} \left[T^2 e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \right]_0^{T_2} = \frac{k_B v_d}{E_{des}} \left[T_0^2 e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_0}} - T_2^2 e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_{max}}} \right]. \quad (1.9)$$

Pro maximum desorpce 0. řádu, kdy dochází k ukončení desorpce při teplotě T_{max} platí vztah (1.8)

$$r_{des,max} = v_d e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_{max}}}. \quad (1.10)$$

Parametry v_d a E_{des} jsou pro konkrétní případy konstantní. Hodnota $r_{des,max}$ je závislá na počátečním pokrytí Θ_0 a bez znalosti této hodnoty nelze přesně získat hodnoty v_d , E_{des} .

1.6.2 Desorpce 1. řádu

U desorpce 1. řádu můžeme napsat rovnici pro maximum desorpce při teplotě T_{max} ,

$$e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_{max}}} - \frac{\beta E_{des}}{k_B T_{max}^2} = 0, \quad (1.11)$$

kde se neobjevuje závislost na pokrytí povrchu vzorku Θ , což je vidět i na obrázku 3 uprostřed. Odvozená rovnice popisující analyticky křivku desorpce 1. řádu je

$$\ln\left(\frac{N_{max}}{N}\right) = \frac{E_{des}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}} \right) + \left(\frac{T}{T_{max}} \right)^2 e^{-\frac{E_{des}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}} \right)} - 1, \quad (1.12)$$

kde T_{max} je teplota pro maximum píku a T je teplota v průběhu desorpce. Člen N_{max}/N představuje

normovaný signál desorpce vzhledem k maximum desorpce $r_{des,max}$, substitucí $\alpha = \frac{E_{des}}{k_B T_p}$ a $x = \frac{T_{max} - T}{T}$

dostaneme

$$\ln\left(\frac{N_{max}}{N}\right) = \alpha x + \left(\frac{1}{x+1} \right)^2 e^{-\alpha x} - 1 \quad (1.13)$$

¹ Řešení integrálu v rovnici (1.9) lze získat pomocí zanedbání vyšších členů eliptického integrálu, jak je uvedeno v [1].

Pro desorpční rychlost vyjádřenou pomocí parametrů x a α potom dostáváme vztah

$$N = \frac{N_{\max}}{e^{\alpha x + \left(\frac{1}{x+1}\right)^2 e^{-\alpha x} - 1}}, \quad (1.14)$$

který lze již jednoduše použít pro fitování desorpční křivky 1. řádu. Výhoda takto vyjádřeného desorpčního píku je fitování parametrů x , N_{\max} a α , které charakterizují maximum píku, polohu maxima píku (N_{\max} pro $x = 0$) a tvar píku.

1.6.3 Desorpce 2. řádu

Pro maximum desorpce 2. řádu ($n = 2$) přejde rovnice (1.4) do tvaru

$$e^{-\frac{E_{des}}{k_B T_{\max}}} - \frac{\beta E_{des}}{v_d 2 \Theta_{\max} k_B T_{\max}^2} = 0. \quad (1.15)$$

Křivka desorpce 2. řádu je oproti křivce 1. řádu symetrická [1]. Pro symetrický desorpční pík, který je vidět např. na obrázku 3 vpravo, musí být desorbována při teplotě T_{\max} právě polovina částic a pro pokrytí vzorku v maximu Θ_{\max} platí

$$\Theta_{\max} = \frac{\Theta_0}{2}, \quad (1.16)$$

kde Θ_0 je pokrytí povrchu před desorpcí. Dosazením (1.16) do (1.15) dostáváme rovnici závislosti počátečního pokrytí Θ_0 na teplotě T_{\max} pro dané hodnoty E_{des} a v_d . Toho můžeme využít pro získání parametrů E_{des} a v_d z několika měření desorpce pro různá pokrytí Θ_0 .

Desorpce 2. řádu se uplatňuje při desorpci dvouatomových částic, kdy před samotnou desorpcí dochází k tvorbě dvouatomových molekul.

Odvozená rovnice popisující křivku desorpce 2. řádu [1] je

$$\frac{N_{\max}}{N} = \frac{1}{4} \left\{ e^{-\frac{E_{des}}{2k_B} \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right)} + \left(\frac{T}{T_{\max}} \right)^2 e^{-\frac{E_{des}}{2k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right)} \right\}. \quad (1.17)$$

Se stejnou substitucí jako u desorpce 1. řádu $\alpha = \frac{E_{des}}{k_B T_p}$ a $x = \frac{T_{\max} - T}{T}$ se dostaneme k rovnici

$$N = \frac{4N_{\max}}{\left\{ e^{\frac{\alpha x}{2}} + \left(\frac{1}{x+1} \right)^2 e^{-\frac{\alpha x}{2}} \right\}}, \quad (1.18)$$

která je závislá pouze na parametrech x a α a lze ji použít pro fitování desorpční křivky 2. řádu.

1.7 Odvození vztahu pro Langmuirovu izotermu z teorie SRT

Toto odvození převzaté z [10] vychází ze statistické termodynamiky a to z teorie rychlostní statistiky (anglická zkratka SRT – Statistical rate theory [8], [9]). Rovnice popisující stav povrchu je založena

na rovnováze mezi ideálním plynem a adsorbovanými částicemi. Nejjednodušší popis této fáze je popis modelem mřížky s neinteragujícím plynem, který lze použít pro pevnou i kapalnou fázi povrchu [10]. Jednotlivé atomy v tomto modelu mezi sebou neinteragují a po povrchu se pohybují mezi jednotlivými pozicemi, které jsou tvořeny mřížkovou sítí.

Chemický potenciál, který je definován jako parciální derivace volné energie F dle počtu částic N při konstantním objemu a teplotě

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} \quad (1.19)$$

je pro tento případ vhodný, protože systém povrch–plyn uvažujeme jako rovnovážný. Tuto rovnováhu vyjádříme pomocí chemického potenciálu ideálního plynu μ_p a adsorbovanými částicemi na povrchu μ_{ad} vztahem

$$\mu_p = \mu_{ad}. \quad (1.20)$$

Pro neinteragující plyn mřížky můžeme charakterizovat jednotlivé pozice chemisorbovaných atomů střední hodnotou obsazení $\langle n \rangle$, pro niž platí stejné statistické rozdělení jako pro obsazení stavů elektrony, tj. Fermi–Diracovo rozdělení (1.20)

$$\langle n \rangle \equiv \Theta_{ad} = \frac{1}{\left(1 + e^{\frac{E_{ad} - \mu_{ad}}{k_B T}} \right)}, \quad (1.21)$$

kde E_{ad} a μ_{ad} je energie, respektive chemický potenciál adsorbovaných částic plynu, k_B je Boltzmanova konstanta a T je teplota vzorku. Z této rovnice získáme vyjádření chemického potenciálu adsorbované fáze (viz dodatek A)

$$\mu_{ad} = E_{ad} + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}}. \quad (1.22)$$

Protože se jedná o mřížku, kde jednotlivé částice mají také svou vlastní vibrační energii $E_{i,j}$, přičteme do rovnice (1.22) vibrační energii vyjádřenou pomocí partiční funkce vibrace Z_{vib} ([10], vztah 5.96)

$$\mu_{ad} = E_{ad} + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} - k_B T \ln Z_{vib}, \quad (1.23)$$

kde použijeme ([10], vztah 5.12)

$$Z_{vib} = \prod_i \sum_j e^{\frac{E_{i,j}}{2k_B T}} = \prod_i \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}}}{1 - e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}}, \text{ kde } E_{i,j} = \hbar\omega_i \left(j + \frac{1}{2} \right). \quad (1.24)$$

Rovnici pro chemický potenciál ideálního plynu získáme, uvážíme-li, že se jedná o soubor N nezávislých částic, kde každá má pouze tři translační stupně volnosti. Translační energie E_x volné částice v nekonečném systému, kde s výhodou můžeme použít periodicitu s periodou L , ve směru vektoru

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad -\infty < n_x < \infty, \quad (1.25)$$

je vyjádřena vztahem

$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{2m L} = \frac{\hbar^2 x^2}{2m L}, \quad (1.26)$$

kde x je pozice v opakující se mřížce a příslušná partiční funkce Z_x pro jednu částici je

$$Z_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 x^2}{2mk_B T}} dx = \frac{x}{2h} \sqrt{2\pi mk_B T}. \quad (1.27)$$

Pro N stejných zaměnitelných částic má celková partiční suma tvar

$$Z = (Z_x Z_y Z_z)^N. \quad (1.28)$$

Pro korekci permutace obsazení částic je třeba ještě vydělit partiční sumu $N!$. Dosazením partiční sumy pro jednu částici (1.27) dostaneme partiční sumu translace nezávislých a neinteragujících částic ideálního plynu [10]

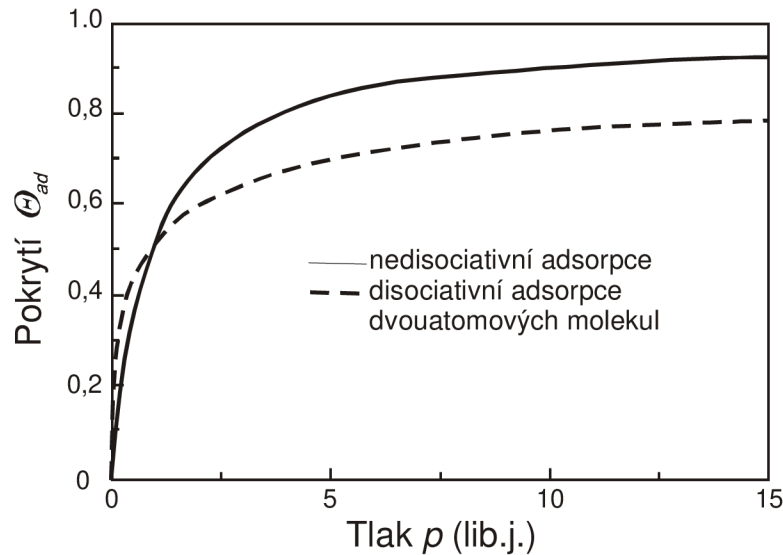
$$Z_{tr} = \frac{(Z_x Z_y Z_z)^N}{N!} = \frac{\left(V \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N}{N!}. \quad (1.29)$$

Tuto sumu dosadíme do vztahu pro volnou energii soustavy částic a s využitím rovnice pro ideální plyn $p = Nk_B T / V$ získáváme vztah (viz příloha A, část b)

$$F = -k_B T \ln Z_{tr} = k_B T \left(-1 + \ln \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (1.30)$$

Parciální derivací volné energie F podle počtu částic při konstantním objemu V a teplotě T dostáváme vztah pro chemický potenciál ideálního molekulárního plynu

$$\mu_p = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} = k_B T \ln \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.31)$$



Obrázek 7. Adsorpční izotermy pro model plynu s neinteragující mřížkou – tzv. Langmuirovy izotermy [10]. V grafu jsou izotermy pro nedisociativní adsorpce a disociativní adsorpce dvouatomových molekul.

Dosazením do rovnice (1.20) dostaneme:

$$\left(\frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} \right)^n = e^{\frac{E_g - nE_{ad}}{k_B T}} \frac{h^3}{k_B T (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{Z_r} \frac{Z_{vib,ad}^n}{Z_v} p. \quad (1.32)$$

Odvození je podrobněji uvedeno v příloze A a). V rovnici je E_g energie částice v plynném stavu a E_{ad} energie částice vázané na povrchu.

Pro případ, kdy uvažujeme systém částic stejného druhu, můžeme v rovnici provést (1.32) substituci

$$K_{eq}(T) = e^{-\frac{E_s - nE_{ad}}{k_B T}} \frac{h^3}{k_B T (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{Z_r} \frac{Z_{vib,ad}^n}{Z_v}, \quad (1.33)$$

kde $K_{eq}(T)$ je rovnovážná konstanta závislá pouze na teplotě systému. Použitím vztahu (1.33) v rovnici (1.32) a vyjádřením Θ_{ad} dostáváme vztah pro pokrytí povrchu ([10], vztah 6.5)

$$\Theta_{ad} = \frac{(K_{eq}(T)p)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_{eq}(T)p)^{\frac{1}{n}}}. \quad (1.34)$$

Tato závislost pokrytí povrchu na tlaku se nazývá Langmuirova izoterma a je zobrazena na obrázku 7. Uvedená závislost platí pro nízké pokrytí (do jedné monovrstvy).

1.8 Předexponenciální faktor ν_d

Při aproximaci desorpční křivky pomocí rovnice (1.1) se předexponenciální faktor ν_d považuje za konstantu odpovídající danému substrátu a částicím povrchu. V této kapitole bude rozebráno odvození rovnice desorpce z podmínky rovnovážného stavu a také pomocí teorie tranzitního stavu (anglicky TST – transition state theory).

Exaktně definovat předexponenciální faktor nelze. Je to hodnota, která zahrnuje závislost na pokrytí povrchu, teplotě, koeficientech ulpění a dalších parametrech. Hodnota a rozměr ν_d který často bývá v řádu 10^{13} s^{-1} [11] mnohdy vede k dezinterpretaci jako vibrační frekvence částic vázaných na povrch. Záměnou předexponenciálního faktoru za vibrační frekvenci může chyba výpočtu vibrační frekvence dosáhnout až několik řádů [10].

Velikost předexponenciálního faktoru lze přibližně určit pomocí tepelné energie dodané vzorku [12]:

$$\nu_d = \frac{E_{des}}{h} = \frac{k_B T}{h}, \quad (1.35)$$

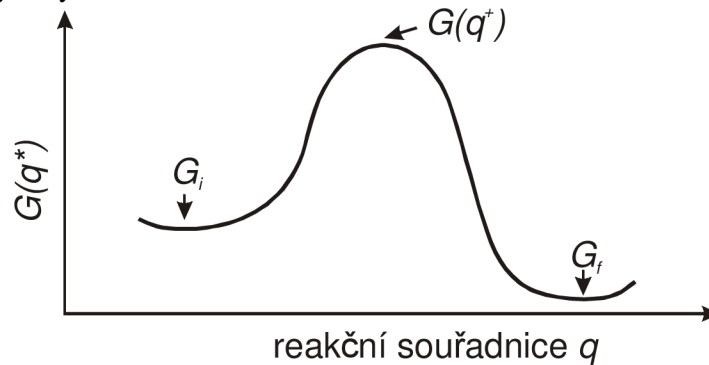
kde h je Planckova konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) a k_B je Boltzmannova konstanta. Tato aproximace dává ve většině případů velmi nízkou hodnotu ν_d v porovnání s experimentem, kde hodnoty faktoru ν_d , získané fitováním desorpční křivky jsou v rozsahu $10^{14} \text{ s}^{-1} \leq \nu_d \leq 10^{21} \text{ s}^{-1}$. K těmto hodnotám se více přiblížíme, pokud do vztahu (1.35) zahrneme aktivační entropii ΔS_d

$$\nu_d = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_d}{T}}. \quad (1.36)$$

Uvedená rovnice poskytuje odhad vibrační frekvence pro částici opouštějící povrch vzorku. Protože tato částice má vždy více stupňů volnosti než částice vázaná na povrchu, rozdíl entropie ΔS_d mezi systémem a adsorbovanou částicí je vždy kladný, a proto dostáváme vyšší hodnoty, než které poskytuje vztah (1.35).

1.8.1 Odvození rovnice desorpce z teorie TST

Teorie tranzitního stavu (TST) [13] je způsob, jak popsat kinetický proces pomocí rovnovážných vlastností systému v základním stavu (popř. metastabilním ustáleném stavu) a jednoho určitého aktivovaného stavu, který nazýváme tranzitním. Schématické zobrazení tranzitního stavu je na obrázku 8.



Obrázek 8. Schématická reprezentace Gibbsovy volné energie G podél reakční souřadnice q_r v případě difuze. V tomto případě je výchozí stav a konečný stav z energetického hlediska shodný [10].

Tato teorie byla původně uzpůsobena k popisu rychlostních konstant pro komplexní systémy s velkým počtem stupňů volnosti, jako jsou například chemické reakce a poskytuje zjednodušený pohled pro obecné pozorování. Rychlost kinetického procesu (zde bude značena r) může být popsána rychlostní konstantou v_0 složenou z exponenciální části a předexponenciálního faktoru v_0

$$r(T) = v_0(T) e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}}. \quad (1.37)$$

Rychlostní koeficient r můžeme uvažovat jako tok částic procházejících tranzitním stavem a potom platí, že

$$r = \frac{dn_{G_{q^+}}}{dt} = j = \rho_{částic} v, \quad (1.38)$$

kde $n_{G_{q^+}}$ je počet částic v tranzitním stavu, j je tok částic tranzitním stavem, $\rho_{částic}$ je hustota částic a v je rychlost částic. Jako rychlost částic můžeme vzít derivaci reakční souřadnice $v = \frac{dq}{dt}$ a hustota částic je dána počtem částic v určitém prostoru

$$\rho_{částic} = \frac{dN}{dq}. \quad (1.39)$$

Počet částic N získáme pomocí statistické fyziky integrováním rozdělovací funkce ρ_E , která je úměrná počtu systémů v daném fázovém prostoru Ω [9]

$$N = \int_{\Omega} dw = \int_{\Omega} \rho_E d\Gamma = \int_{\Omega} \rho_E \frac{d\phi}{2\pi\hbar} = \int_{\Omega} \rho_E \frac{dq dp}{2\pi\hbar}, \quad (1.40)$$

kde $d\Gamma$ je bezrozměrný fázový objem definovaný jako

$$d\Gamma = \frac{d\phi}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (1.41)$$

Konečná oblast fázového prostoru Ω má objem

$$\Delta\phi = \int_{\Omega} d\phi = \int_{\Omega} d^f q d^f p, \quad (1.42)$$

kdy pro případ systému znázorněném na obrázku 8 máme jeden stupeň volnosti ($f = 1$). Po dosazení vztahu (1.40) do (1.39) dostáváme hustotu částic $\rho_{částic}$ vyjádřenou pomocí hustoty energie ρ_E integrované podle hybnosti

$$\rho_{\text{částic}} = \frac{dN}{dq} = \frac{d \int_{\Omega} dw}{dq} = \frac{d \int_{\Omega} \rho_E \frac{dq dp}{2\pi h}}{dq} = \int_{\Omega} \rho_E \frac{dp}{h}. \quad (1.43)$$

Hustota energiových stavů je rovna hustotě počtu systémů a pro Gibbsovo kanonické rozdělení je tato hustota vyjádřena exponenciální funkcí rozdílu Hemholtzovy volné energie F a kinetické energie částic E :

$$\rho(E) = \rho_E = e^{\frac{F-E}{kT}}. \quad (1.44)$$

Hemholtzovu volnou energii F můžeme pomocí Gibbsovy volné energie vyjádřit vztahem

$$F = G - pV. \quad (1.45)$$

Vztah (1.44) platí v případě, že objem V a tlak p jsou konstantní hodnoty. Hemholtzova volná energie je dána vztahem

$$F = U - TS, \quad (1.46)$$

kde U je vnitřní energie systému. Pro případ desorpce pokládáme tlak systému za konstantní a proto nahradíme Hemholtzovu volnou energii F Gibbsovým potenciálem, který je definován pomocí entalpie H rovnicí

$$G = H - TS. \quad (1.47)$$

(označovaný též jako Gibbsova volná energie) a dostaneme vztah

$$\rho_E = e^{\frac{\Delta G - E}{k_B T}}. \quad (1.48)$$

ΔG je rozdíl Gibbsovy volné energie tranzitního stavu a energie základního stavu

$$\Delta G = G_{q^+} - G_i \quad (1.49)$$

a E je kinetická energie částic

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.50)$$

Po dosazení hustoty energiových stavů do vztahu pro hustotu částic (1.43) dostáváme vztah pro hustotu částic

$$\rho_{\text{částic}} = \int_{\Omega} e^{\frac{\Delta G - E}{k_B T}} \frac{dp}{h}, \quad (1.51)$$

který po dosazení do vztahu integrujeme přes fázový prostor Ω a dostáváme rovnici

$$r_{\text{des}} = \int \rho_E \Phi = \int dp_r w(q_r, p_r) \Phi = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}}. \quad (1.52)$$

Tato rovnice popisuje tok částic uvolňujících se z povrchu j , respektive vztah pro desorpční rychlost.

1.9 Kvantitativní analýza signálu QMS

Hmotnostní spektrální analýza pomocí QMS–RGA neposkytuje přímou informaci o množství přítomných částic (atomů, molekul) ve zkoumaném prostoru. Měřený proud detektoru přístroje je výsledkem několika procesů. První je ionizační proces, kdy pomocí elektronového svazku dochází k ionizaci neutrálních částic a často i k jejich fragmentaci. Druhý je proces hmotnostní filtrace, kdy nastává nezanedbatelný útlum signálu. Třetí je proces zesílení a detekce např. pomocí kontinuální dynody s detekční elektrodou na konci.

Pro získání skutečné hodnoty parciálního tlaku jednotlivých prvků je nutné provést kvantitativní analýzu. Ta se skládá z několika kroků:

- odečtení pozadí signálu,
- zohlednění útlumu signálu v závislosti na hmotnosti částice,
- násobení matice měřených intenzit $I(m)$ maticí hmotnostních fragmentů jednotlivých sledovaných prvků,
- výpočet poměru celkového tlaku ku součtu modifikovaných intenzit,
- přepočtení signálu QMS na parciální tlaky,
- přepočtení parciálních tlaků p_c na množství částic.

V následujících odstavcích jsou rozebrány kroky a) – f) podrobněji.

Ad a) Reálné hodnoty intenzit signálů $I(m)$

Před každým měřením hmotnostním spektrometrem je měřeno pozadí jednotlivých signálů m/q , po dobu 60 sekund. Průměrováním signálu po tuto hodnotu dostáváme hodnotu pozadí $H_{Pozadi}(m)$ pro každou hmotnost zvlášť a odečtením této hodnoty od hodnoty měřeného signálu $H_{Sig}(m)$ dostaneme výsledný signál $H(m)$

$$H(m) = H_{Sig}(m) - H_{Pozadi}(m) \quad (1.53)$$

Ad b) Zohlednění citlivosti QMS

Citlivost kvadrupólového hmotnostního spektrometru klesá exponenciálně se zvyšující se hmotností [14]. Citlivost je ovlivněna propustností daného přístroje, která zejména závisí na průměru kvadrupólových tyčí. Dále citlivost závisí také na ionizační účinnosti. Propustnost přístrojů firmy Pfeiffer–Vacuum je uvedena pro atomy xenonu ($m/z = 110$) v tabulce 1.

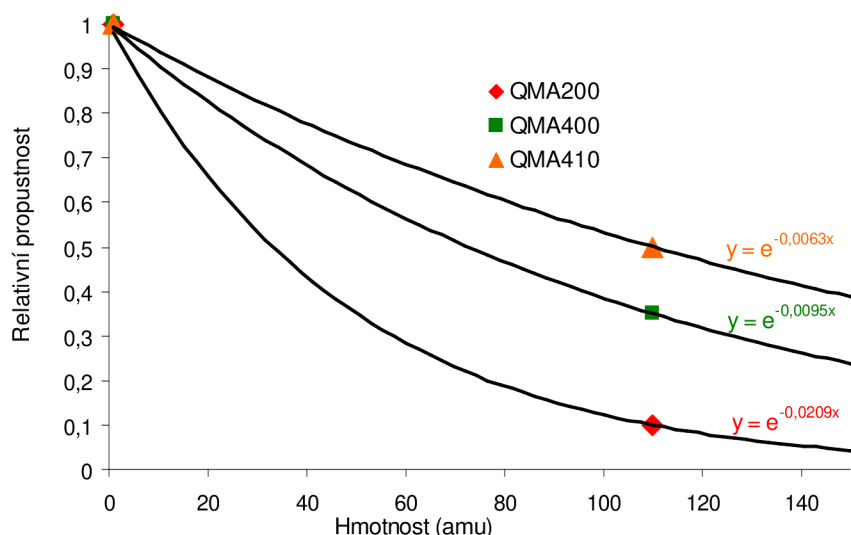
Tabulka 1. Přehled možných kombinací kvadrupólových analyzátorů a HF generátorů firmy Pfeiffer–vacuum [15].

	Prisma™			QMG 422					
	6 mm	6 mm	6 mm	8 mm	8 mm	8 mm	16 mm	16 mm	16 mm
Rod diameter	6 mm	6 mm	6 mm	8 mm	8 mm	8 mm	16 mm	16 mm	16 mm
Rod length	100 mm	100 mm	100 mm	200 mm	200 mm	200 mm	300 mm	300 mm	300 mm
Material	stainless-steel	stainless-steel	stainless-steel	Mo	Mo	Mo	Mo	Mo	Mo
Analyzer	QMA 200	QMA 200	QMA 200	QMA 400	QMA 400	QMA 400	QMA 410	QMA 410	QMA 410
Mass number range	1-100	1-200	1-300	1-512	1-1024	1-2048	1-128	1-340	1-16
HF generator	RF 201	RF 202	RF 203	QMH 400-5	QMH 410-1	QMH 410-2	QMH 400-1	QMH 410-3	QMH 402
Frequency	2.46 MHz	2.0 MHz	1.7 MHz	2.25 MHz	1.7 MHz	1.3 MHz	2.05 MHz	1.4 MHz	2.05 MHz
Power	0.08 kVA	0.1 kVA	0.1 kVA	9 kVA	8 kVA	8 kVA	7 kVA	8 kVA	7 kVA
Contribution to adjacent mass number ⁴ He/ 5 ⁴⁰ Ar/ 41	10 ppm 10	20 ppm 20	100 ppm 50	10 ppb 10			< 1 ppb < 1	10 ppb 10	He/D ₂ resol. possible
Transmission for Xe	–	10 %		35 %			–	50 %	–
Sensitivity for Ar with Faraday detector in A/mbar	> 5·10 ⁻⁴	> 3·10 ⁻⁴	> 1·10 ⁻⁴	> 5·10 ⁻⁴	> 2·10 ⁻⁴	> 1·10 ⁻⁴	> 1·10 ⁻³	> 5·10 ⁻⁴	–

Uvážíme-li pro atomární vodík ($m/z = 1$) propustnost 100 %, můžeme fitováním těchto dvou propustností určit funkci propustnosti přístroje. Takto určená funkce propustnosti je znázorněna pro vybrané přístroje tabulky 1 v grafu na obrázku 9.

Korekci citlivosti QMS vypočteme podělením funkcí citlivosti a získáme korigované hodnoty intenzit signálů tj. prvky vektoru $i(m)$

$$i(m) = \frac{H(m)}{e^{-0,0209m}}. \quad (1.54)$$



Obrázek 9. Porovnání křivek relativní propustnosti jednotlivých kvadrupolových analyzátorů.

Ad c) Matice kalibračních faktorů měřených prvků

Pro potlačení vlivu hmotnostních interferencí způsobených fragmentací prvků při ionizaci, je třeba naměřená data vynásobit maticí kalibračních faktorů sledovaných prvků. Kalibrační faktory lze najít například v internetové databázi NIST (National Institute of Standards and Technology) [19], nebo v manuálu firmy Pfeiffer–Vacuum [15]. Fragmentaci prvků ovlivňuje zejména energie ionizujících elektronů. Použité hodnoty fragmentace pro QMS 200M jsou dány pro energii elektronů 80 eV. Vynásobením této matice vektorem měřených intenzit $I(m)$ obdržíme nenormalizovaný vektor koncentrací sledovaných prvků:

$$C(g) = S(m,g) I(m).$$

Tento vztah můžeme rozepsat jako:

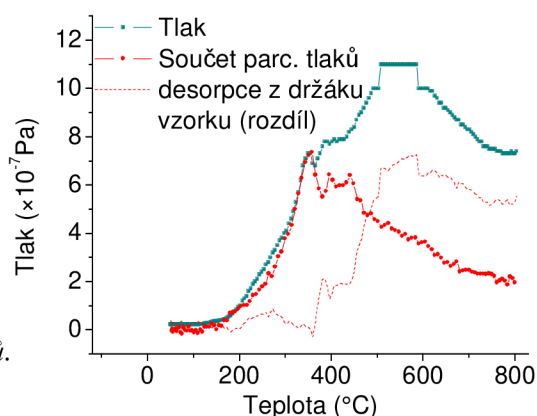
$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \mathbf{K} \\ c_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & s_{1g} \\ s_{12} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & s_{2g} \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ s_{m1} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & s_{mg} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \mathbf{K} \\ i_m \end{bmatrix}, \quad (1.55)$$

kde g je index sledovaného prvku, $I(m)$ je korigovaná intenzita měřeného signálu QMS na hmotnosti m , $S(m,g)$ je kalibrační faktor sledovaného prvku g a měřené hmotnosti m a $C(g)$ je koncentrace prvku s indexem g .

Ad d) Výpočet poměru celkového tlaku v komoře ku součtu modifikovaných intenzit píků

Pro získání odpovídajících parciálních tlaků jednotlivých prvků musíme signál ze všech hmotností porovnat s celkovým tlakem v hlavní komoře (obrázek 5), kde je umístěn desorbovaný vzorek. Porovnání signálů je vidět na obrázku 10. Signál je kalibrován v bodě, kde je průkazně stejný průběh signálů, tedy oblasti nižších teplot (tedy počátečních fází ohřevu do 350 °C). Tato alternativní metoda je méně přesná oproti nákladnému kalibračnímu měření pomocí kalibrované netěsnosti. Rozdíl v průběhu signálů

při vyšších teplotách je dán stínícím účinkem otvoru mezi hlavní a sekundární komorou, který zamezuje měření částic desorbovaných z držáku vzorku hmotnostním spektrometrem.



Obrázek 10. Graf s porovnáním měřeného tlaku a součtového signálu parciálních tlaků.

Poměrová konstanta je tedy dána vztahem

$$k_{PC} = \frac{P_{celk.}}{C_{celk.}},$$

kde

$$C_{celk.} = \sum_g C(g).$$

Ad e) Přepočítání signálu QMS na parciální tlaky

Všechny upravené hodnoty jednotlivých píků hmotnostního spektra $C(g)$ jsou vynásobeny poměrovou konstantou k_{PC} , která je získána porovnáním grafu součtového signálu všech hmotností s grafem měření tlaku. Tak získáváme z hodnot měřeného signálu odpovídající parciální tlaky

$$p_c(g) = k_{PC} C(g). \quad (1.56)$$

Ad f) Přepočítání signálu QMS na množství částic

Pomocí vztahu

$$N_c = \frac{p_c(g)V}{k_B T} \quad (1.57)$$

získáme jednotlivé počty desorbovaných částic N_c . V uvedeném vztahu je V objem vakuové komory.

1.10 Teoretický model desorpce

V této části jsou uvedeny simulace desorpční rychlosti při různých podmínkách desorpčního experimentu, aby bylo možné posoudit jejich vliv. Průběhy desorpční rychlosti jsou generovány na základě Polanyi–Wignerovy rovnice [1]

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\Theta^n v_d}{\beta} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}}, \quad (1.58)$$

kde v_d je předexponenciální faktor, β je koeficient rychlosti ohřevu, k_B boltzmanova konstanta a Θ je pokrytí vzorku v monovrstvách. Následující průběhy jsou generovány pro desorpci 1. řádu ($n = 1$). Desorpční rychlost je úměrná tlaku (v případě měření TDS) nebo signálu hmotnostního spektrometru (v případě měření TPMS).

Rovnice pro výpočet jednotlivých kroků simulace:

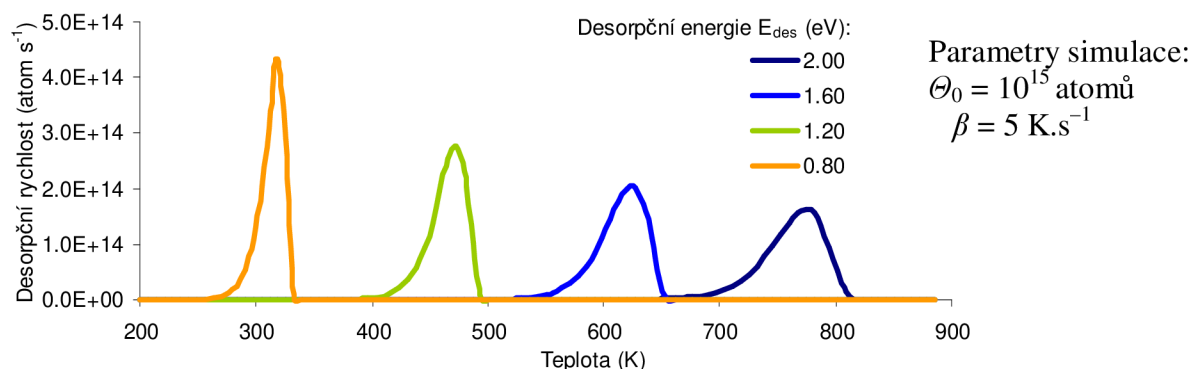
$$T_{i+1} = T_i + \beta dt, \quad (1.59)$$

$$N_{i+1} = N_i - r_{des,i} dt, \quad (1.60)$$

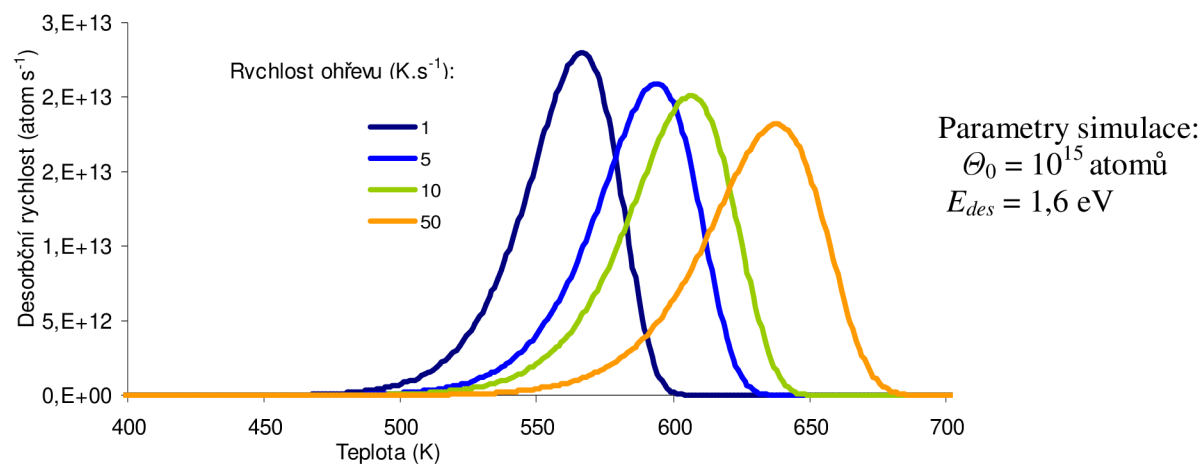
kde

$$r_{des,i} = N_j v_d \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T_i}\right), \quad (1.61)$$

kde T_i je teplota simulovaného povrchu a N_i je počet molekul na povrchu.



Obrázek 11. Změna závislosti desorpční rychlosti na teplotě vzorku pro různou desorpční energii.



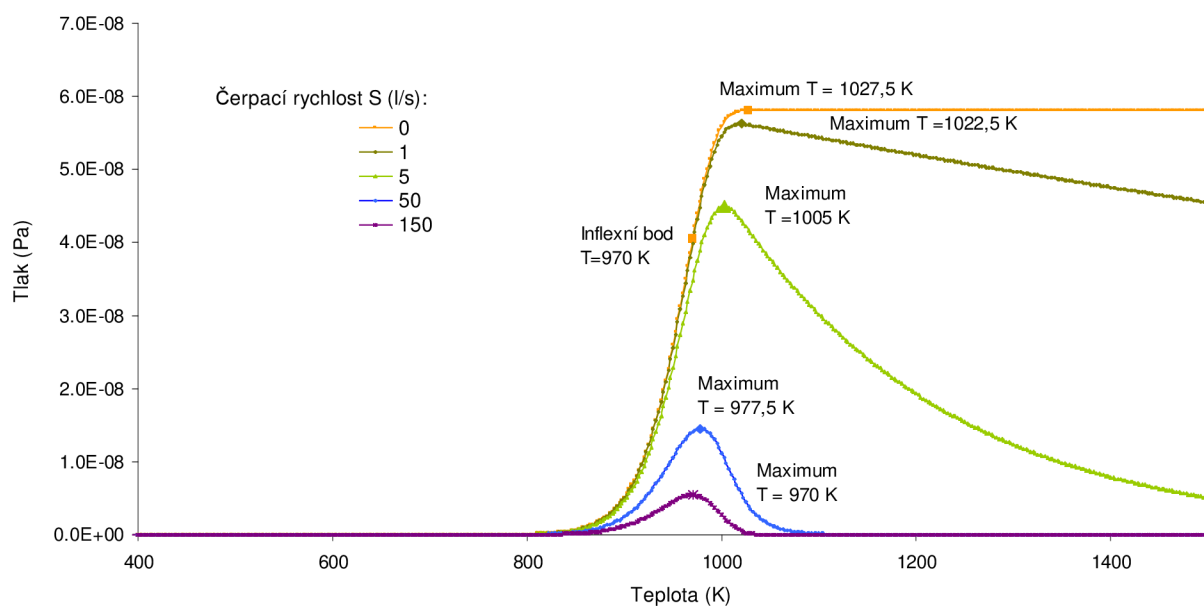
Obrázek 12. Změna závislosti desorpční rychlosti na teplotě vzorku pro různou rychlost ohřevu β .

Obrázky 11 a 12 ukazují vygenerované desorpční píky pro parametry uvedené v legendě. Obrázek 11 ukazuje jak se pík s klesající hodnotou aktivační energie desorpce E_{des} posouvá do oblasti nižších teplot. Na obrázku 12 je zřetelně vidět závislost pozice maxima píku na rychlosti ohřevu β . Z toho plyne důležitost definovaného lineárního ohřevu vzorku.

1.11 Vliv čerpací rychlosti na průběh desorpčního píku

Desorpční rychlost můžeme měřit dvěma způsoby. Prvním je nepřímá metoda, kdy máme splněnou podmínku že čerpací rychlost je nulová nebo blízká nule. Potom je desorpční rychlost rovna časové derivaci průběhu tlaku a teplota T_d je dána inflexním bodem tohoto průběhu (viz obr. 13).

Druhým, velmi častým způsobem, je přímé měření. Při splnění podmínky velmi vysoké čerpací rychlosti (teoreticky nekonečné) je tlak (nebo signál QMS) přímo úměrný desorpční rychlosti.



Obrázek 13. Změna tvaru desorpčního píku a jeho maxima v závislosti na čerpací rychlosti vakuové vývěvy.

Z obrázku 13 je zřejmý vliv čerpací rychlosti na průběh měřeného tlaku. Tyto závislosti byly získány pomocí obecného vztahu mezi desorpční rychlostí a parciálním tlakem v UHV komoře vyjádřeného touto rovnicí [1]

$$A r_{des} = -A \frac{d\Theta}{dt} = \frac{V}{k_B T} \left(\frac{dp}{dt} - \frac{S}{V} p \right), \quad (1.62)$$

kde A je plocha povrchu vzorku, T je teplota vzorku a S je čerpací rychlost vakuové vývěvy a V je čerpaný objem. Pro naši vakuovou komoru s objemem $V = 0,45 \text{ m}^3$ a čerpací rychlostí $S = 150 \text{ l/s}$ vidíme, že maximum píku oproti teoreticky správnému je asi 8,1 K. Toto je však ideální případ. Ve skutečnosti vlivem netěsností a konfigurace komory se sekundární komorou je reálná čerpací rychlost nižší. Také tvar píku je již pozměněn. Velké ovlivnění desorpčního píku v důsledku nedostatečné čerpací rychlosti je vidět např. na obrázku 44 zachycujícího desorpci velkého množství fluoru (graf 19 amu) z povrchu Si(100).

1.12 Teoretický model difuze

Pro simulaci podpovrchové difuze je použit jednorozměrný model schematicky naznačený na obr. 14 vlevo. Při výpočtu uvažujeme jednotlivé vrstvy a při výpočtu řešíme difuzi Ga mezi nimi popsanou 1. Fickovým zákonem [20]

$$J_z = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (1.63)$$

kde J_z je difuze v kolmém směru na uvažovaný desorbovaný povrch, c je objemová koncentrace difundovaných částic v Si v jednotkách [atom/cm³]. D je koeficient difuze [cm²s⁻¹], která se při změně teploty mění dle vztahu

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_{dif}}{k_B T}}, \quad (1.64)$$

kde E_{dif} jsou aktivační energie desorpce a difuze, k_B je boltzmanova konstanta a T je teplota. D_0 je difuzní koeficient pro nekonečnou teplotu. Parametr E_{dif} udává aktivační energii difuze, kterou atom musí získat, aby přeskočil do nové pozice.

Ve výpočtu uvažujeme prvních 30 vrstev o koncentraci $N_{vrst(i)}$, kde $N_{vrst(i)}$ je počet atomů Ga v příslušné i -té vrstvě Si jak je znázorněno na obr. 14. Tento počet vrstev je dostatečný pro simulaci podpovrchové difuze.

Dosazením vztahu (1.64) do rovnice (1.63) a přepočtem koncentrace vrstvy $N_{vrst(i)}$ na koncentraci objemovou dostáváme vztah pro difuzi $J_{dif(i)}$ mezi dvěma vrstvami

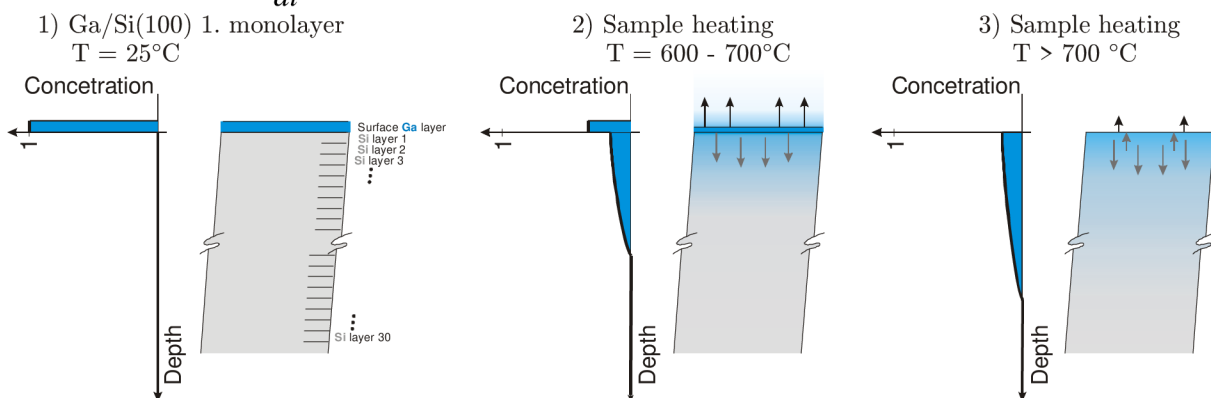
$$J_{dif(i)} = D_0 e^{-\frac{E_{dif}}{kT}} \frac{(N_{vrst(i)})^{3/2} - (N_{vrst(i+1)})^{3/2}}{dz}. \quad (1.65)$$

Při simulaci potom řešíme desorpci i difuzi:

$$\frac{dN_{vrst(1)}}{dt} = \frac{d\Theta}{dt} = -k_{des} \Theta^n - J_{dif(1)}, \quad (1.66)$$

a v dalších podpovrchových vrstvách uvažujeme pouze difuzi:

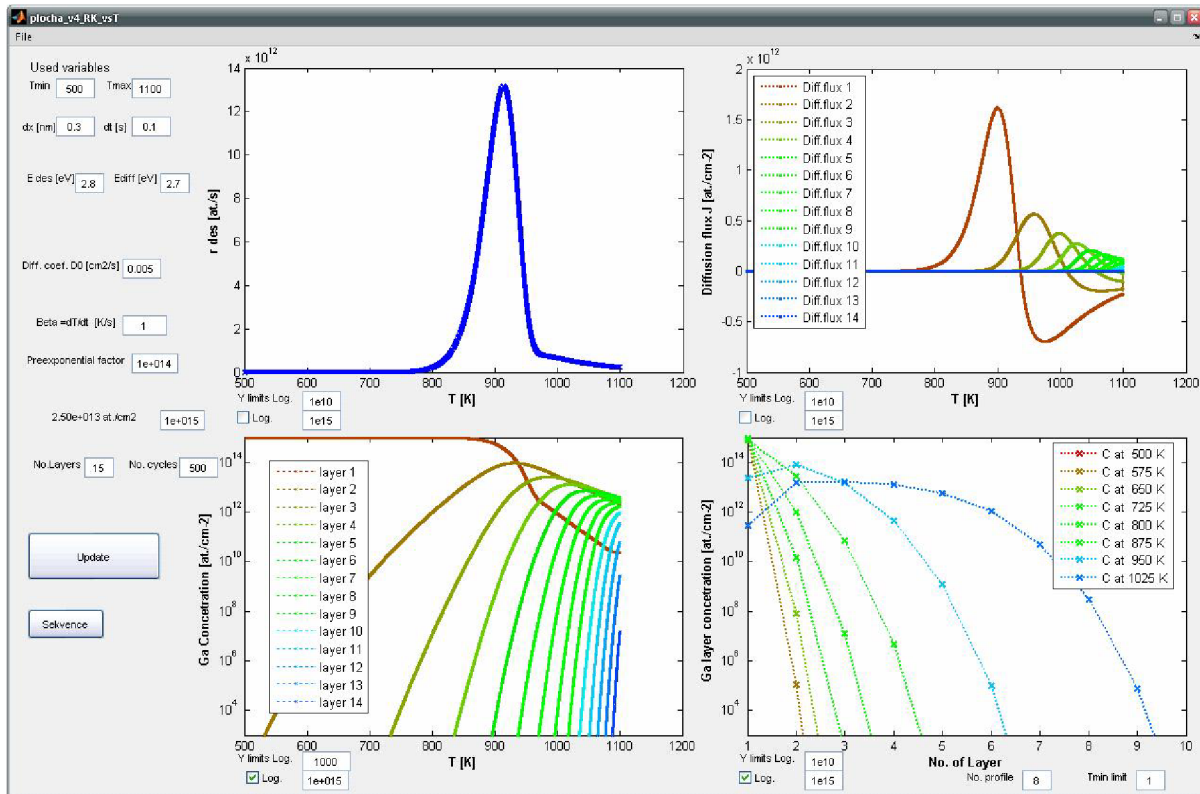
$$\frac{dN_{vrst(i)}}{dt} = -J_{dif(i)} + J_{dif(i-1)}. \quad (1.67)$$



Obrázek 14. Schématické znázornění difuze Ga s uvážením podpovrchové difuze.

Výsledek numerického řešení rovnic (1.66) a (1.67) v rozmezí teplot $\langle T_{min} \dots T_{max} \rangle$ pro konstanty definující difuzi Ga $E_{dif} = 1,52$ eV, $D_0 = 0,005$ cm²s⁻¹ [21] a desorpci Ga $E_{des} = 2,4$ eV, $\nu_d = 10^{13}$ s⁻¹, je na obr. 15. Obrázek ukazuje grafické rozhraní programu, kde pro zadané parametry můžeme sledovat desorpční křivku (vlevo nahoře), difuzní tok J mezi jednotlivými vrstvami (vpravo nahoře), koncentraci

atomů Ga v jednotlivých simulovaných vrstvách (vlevo dole) a koncentrační profily Ga při teplotách uvedených v legendě (vpravo dole).



Obrázek 15. Autorem vytvořený program v prostředí Matlab. Simulace průběhu ohřevu vrstvy Ga na povrchu Si, kdy část vrstvy difunduje pod povrch ($E_{dif} = 1,52 \text{ eV}$, $D_0 = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) a zbytek vrstvy desorbuje ($E_{des} = 2,4 \text{ eV}$, $v_d = 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

Výpočet vlivu podpovrchové difuze na desorpci teoreticky simuloval také Zhdanov [22], který zjistil, že může dojít vlivem difuze ke změně tvaru a posunutí maxima desorpčního píku. Úbytek atomů na povrchu popsal rovnicí

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k_{des}\Theta^n - k_{dif}\Theta^n, \quad (1.68)$$

kde n je řád desorpce. Dosazením rovnice (1.7) pro rychlostní konstantu desorpce k_{des} a rychlostní konstanty difuze [22]

$$k_{des} = v_{des} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \quad (1.69)$$

dostáváme vztah

$$\frac{d\Theta}{dt} = -v_{des} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \Theta - v_{dif} e^{-\frac{E_{dif}}{k_B T}} \Theta. \quad (1.70)$$

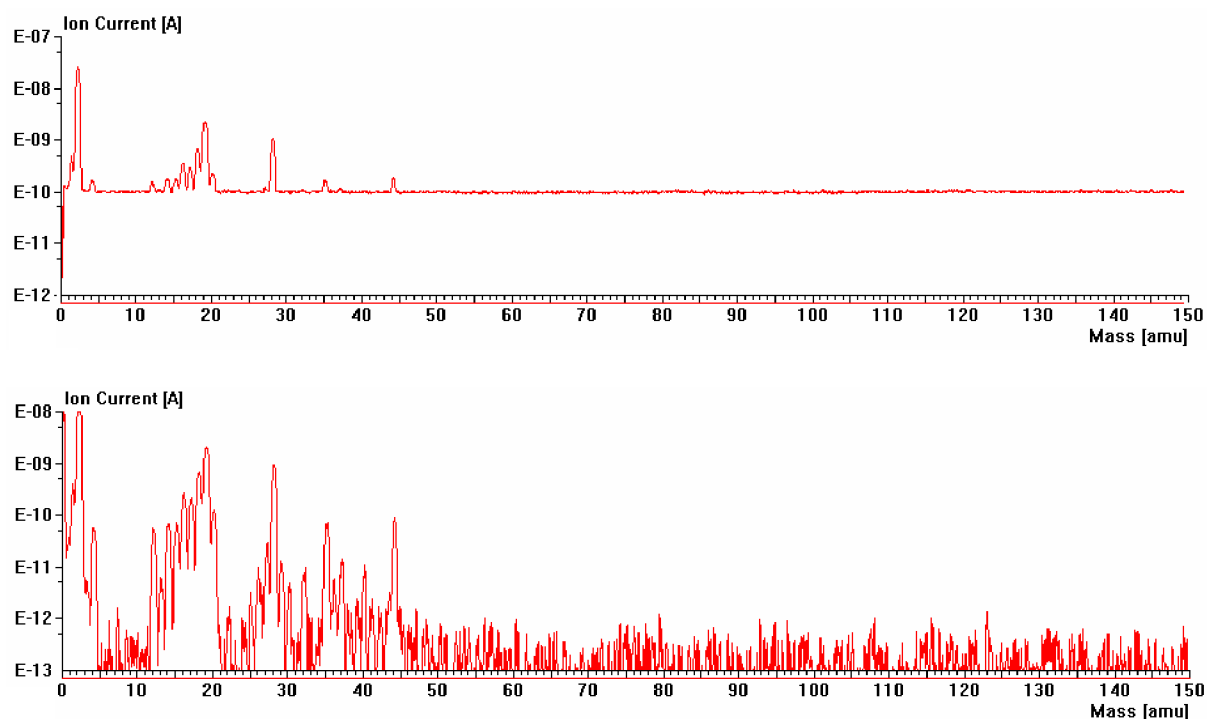
Ve vztahu (1.70) vyjadřuje v_{des} předexponenciální faktor difuze. Tento vztah uvažuje objem Si pouze jako rezervoár částic, kde se částice pouze ztrácí a také předexponenciální faktor nebere v úvahu teplotní závislost difuze.

2 Experimentální část

2.1 Automatické a manuální nastavení měřícího rozsahu

Během experimentů byl zjištěn velký vliv nastavení horní meze měřícího rozsahu QMS na dosažitelnou citlivost měření. Ukázalo se, že při automatické volbě se horní mez nastaví dle nejintenzivnějšího píku a dále se s klesající intenzitou nemění. Přístroj měří maximálně v pětiřádovém rozsahu a v případě uvedeném na obrázku 16 musí být nejmenší měřitelný signál větší než 1×10^{-10} A.

Teprve manuálním nastavením této hodnoty lze dosáhnout limitní citlivosti přístroje s nejmenším měřitelným signálem 1×10^{-13} A. Za povšimnutí také stojí poznatek, že když nastavíme horní mez měřícího rozsahu ručně na hodnotu 1×10^{-7} A, dosáhneme pouze čtyřřádového rozsahu. Tento problém zřejmě souvisí s omezeními softwaru automatického režimu a z toho vyplývá, že optimálních výsledků lze dosáhnout pouze manuálním nastavením počátku měřeného rozsahu pro každý signál m/z zvlášť. Tímto přístupem však může dojít ke ztrátě informace při špatném odhadu maximální možné intenzity signálu.

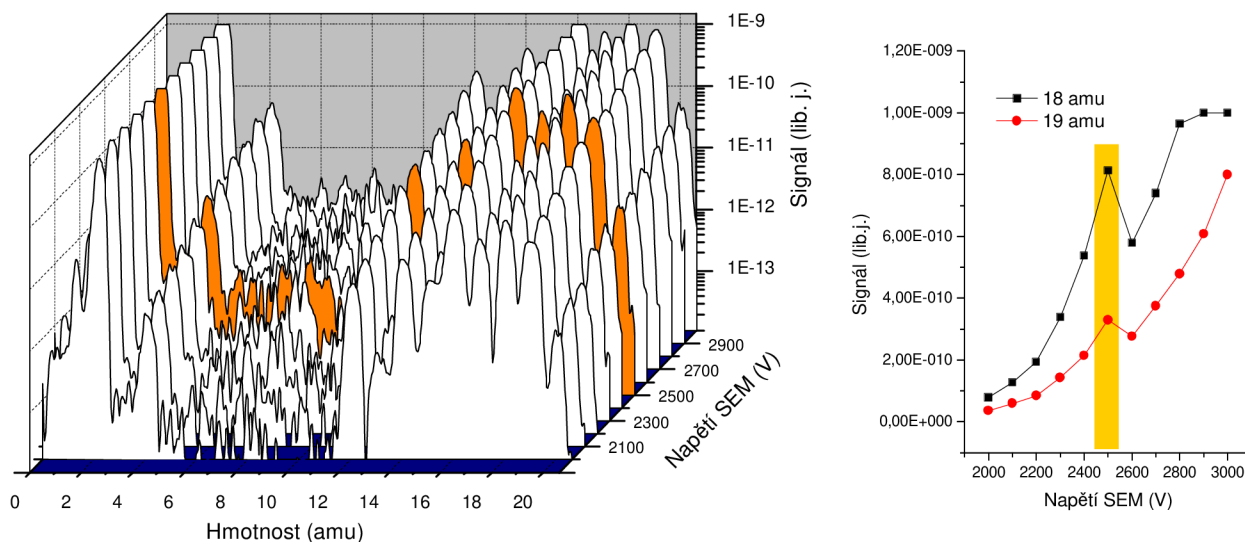


Obrázek 16. Přehledová hmotnostní spektra při nastaveném rozsahu $10^{-12} - 10^{-7}$ A (nahore) a při $10^{-13} - 10^{-8}$ A (dole).

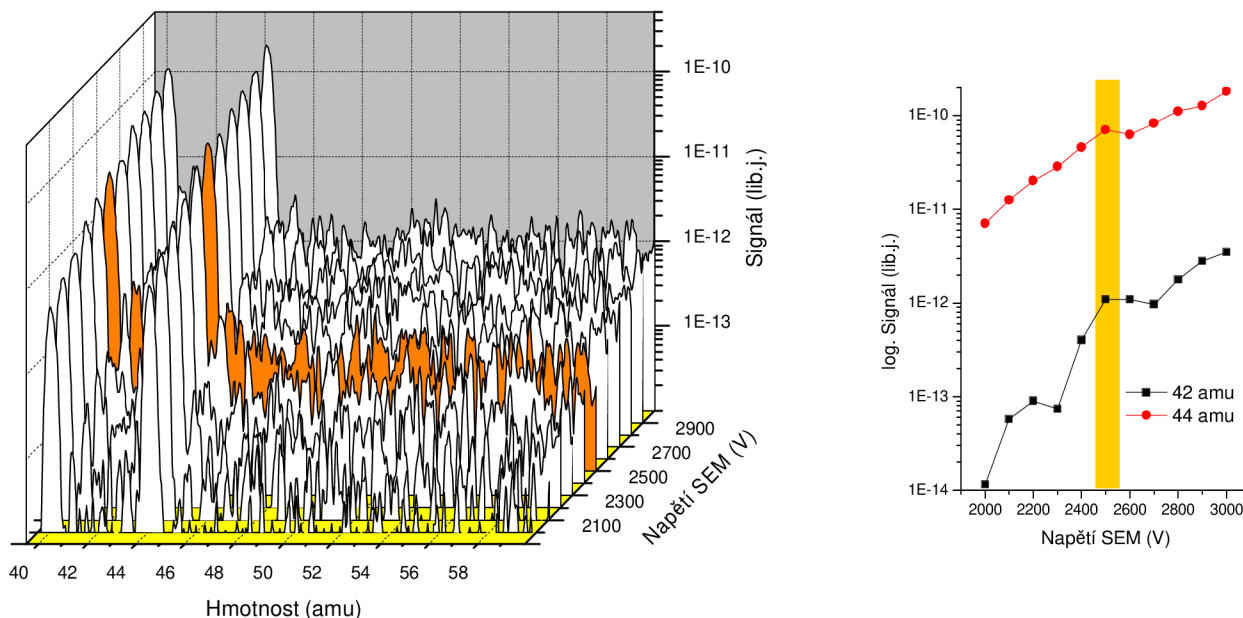
2.2 Nastavení optimálního napětí C-SEM

Velký vliv na citlivost měření má napětí na kontinuální dynodě násobiče sekundárních elektronů C-SEM. S rostoucím napětím vzrůstá jak úroveň signálu, tak i úroveň pozadí. Zjištěné optimální napětí 2500 V je kompromisní hodnotou nastavení.

Pro demonstraci vlivu tohoto napětí byla provedena měření hmotnostního spektra pozadí (RGA). Vliv napětí C-SEM je uveden na obr. 17 a 18 dobře patrný – intenzita měřeného signálu vzrůstá v rozmezí napětí SEM 2000 – 3000 V o 1 až 2 řády.



Obrázek 17. Měření hmotnostního spektra 0–20 amu pro různá napětí C-SEM se zvýrazněnou optimální hodnotou 2500 V (vlevo). Vybraná data píků 18 a 19 amu (vpravo).



Obrázek 18. Měření hmotnostního spektra 40–60 amu pro různá napětí C-SEM se zvýrazněnou optimální hodnotou 2500 V. Vybraná data píků 42 a 44 amu (vpravo).

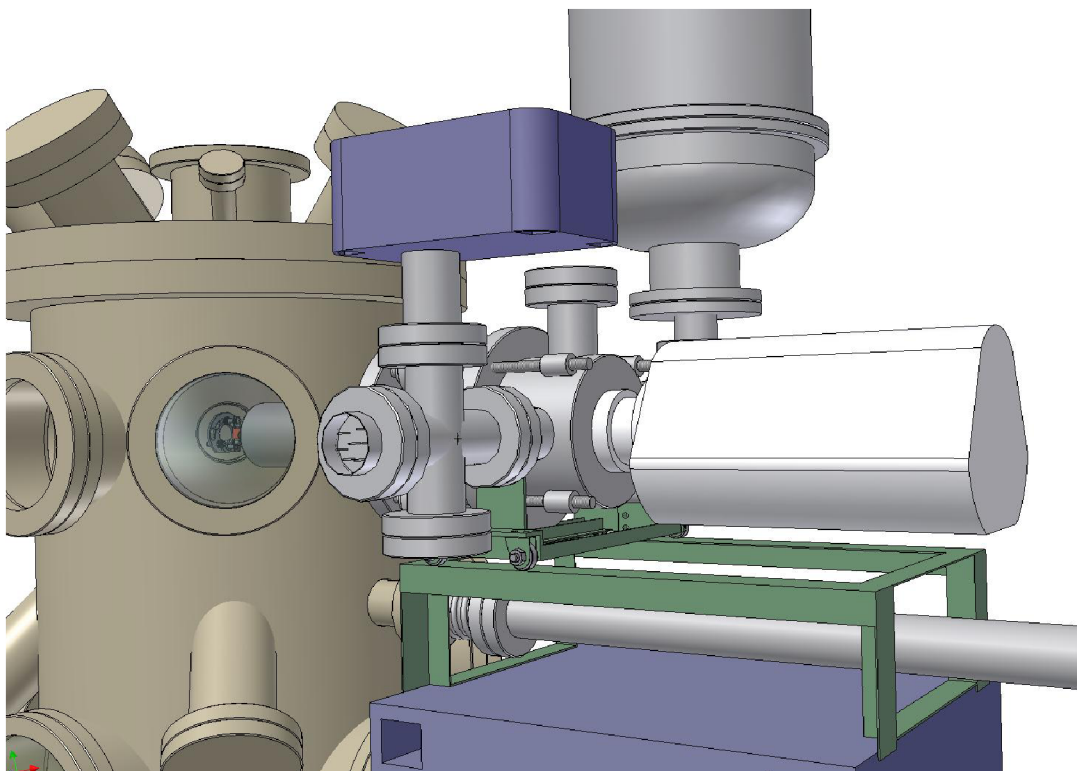
2.3 Vliv čerpací rychlosti a optimalizace

Na citlivost metody TDS má podstatný vliv základní tlak v sekundární komůrce, v níž je hmotnostní spektrometr umístěn a zaznamenáván signál RGA. Na dosažený základní tlak má vliv čistota stěn (desorpce kondenzovaných částic), přítomnost případných netěsností a zejména pak čerpací rychlosti použitých vývěv.

Při měření desorpce atomárních vrstev bylo nutné dosáhnout co nejnižšího základního tlaku, aby byla zabezpečena potřebná mezní citlivost zařízení. Hodnota tlaku v sekundární komůrce $p = 1,3 \times 10^{-6}$ Pa naměřená po její instalaci byla z těchto důvodů nedostatečná. Proto byly pro čerpání sekundární komory navrženy a testovány různé kombinace vakuových vývěv.

2.4 Návrh úpravy komory

Dostatečná čerpací rychlost hlavní komory s vzorkem byla zajištěna současným použitím ionizační a sublimační vývěvy (obr. 19). Diferenciálně čerpaná sekundární komora s QMS detektorem byla však zpočátku čerpána nedostatečně. Instalací kryogenní vakuové vývěvy do této komory byla zajištěna velká čerpací rychlost ($S \cong 150$ l/s) dostatečná pro získání potřebného základního tlaku. Z důvodu velké hmotnosti instalovaných vakuových vývěv (obr. 19) byl autorem zdokonalen mechanický posuv analyzátoru.



Obrázek 19. Pohled na komoru s TPMS opatřenou pohyblivou podpěrou (zelená barva).

2.5 Varianty čerpání sekundární komory

V této části jsou srovnány jednotlivé varianty čerpání a spočteny efektivní čerpací rychlosti soustav u vstupu do sekundární komory [23].

Převrácená hodnota efektivní čerpací rychlosti u výstupu sekundární komory S_2 (čerpací otvor) je součtem převrácených hodnot čerpací rychlosti vývěvy S_1 a vakuového odporu potrubí G .

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{G}, \quad (6.1)$$

Převrácená hodnota vakuového odporu potrubí G od vakuové vývěvy k výstupu sekundární komory je součtem převrácených hodnot vakuové vodivosti otvoru G_0 a vakuové vodivosti potrubí G_L

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_L}, \quad (6.2)$$

přičemž vztahy pro jednotlivé vodivosti jsou

$$G_0 = \sqrt{\frac{kN_A}{2\pi} \frac{T}{M_0}} A_0 = 3,64 \sqrt{\frac{T}{M_0}} A_0, \quad (6.3)$$

$$G_L = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi k N_A}{2}} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M_0}} \frac{D^3}{L} = 3,81 \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M_0}} \frac{D^3}{L}, \quad (6.4)$$

kde A_0 je obsah výstupního otvoru, T teplota vzduchu, M_0 je molární hmotnost plynu, D a L je průřez a délka potrubí a N_A je Avogadrova konstanta.

Vliv zalomeného potrubí pod úhlem φ je do výpočtu zahrnut jako přírůstek délky potrubí

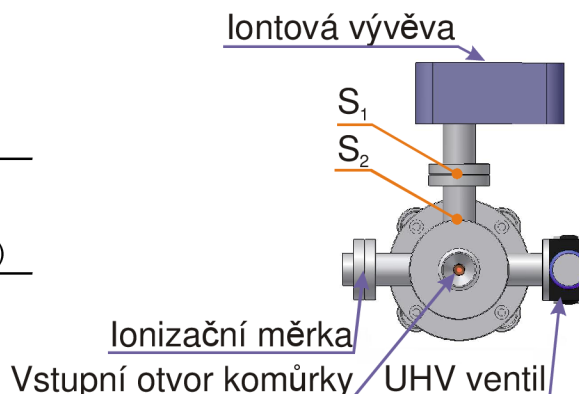
$$\Delta L = 2,6D \frac{\varphi}{180^\circ}. \quad (6.5)$$

2.5.1 Čerpání pomocí jedné iontové vývěvy

Tato varianta čerpání sekundární komory (dále také komůrky) byla obsažena v původním návrhu. Čerpání jedinou iontovou vývěvou teoreticky dostačovalo, protože diferenciální otvor mezi hlavní komorou a komůrkou má propustnost 1 l/s.

Při měřeních v této variantě se však ukázalo, že vakuová ionizační měrka je příliš blízko QMS a negativně ovlivňuje měření. Také členitost komůrky zřejmě přispěla ke zhoršeným podmínkám čerpání. Základní tlak v komůrce se pohyboval v rozmezí $(1,1-1,5) \times 10^{-6}$ Pa. Měření v této variantě vykazovalo velkou nestabilitu, jež byla pravděpodobně způsobena tímto poměrně vysokým základním tlakem a emisí ionizační měrky.

	Iontová vývěva
čerpací rychlost vývěvy (l/s)	50 (S_1)
efektivní vzdálenost vývěvy (m)	0,03
efektivní čerpací rychlost vývěvy (l/s)	22,7 (S_2)
celková čerpací rychlost (l/s)	22,7

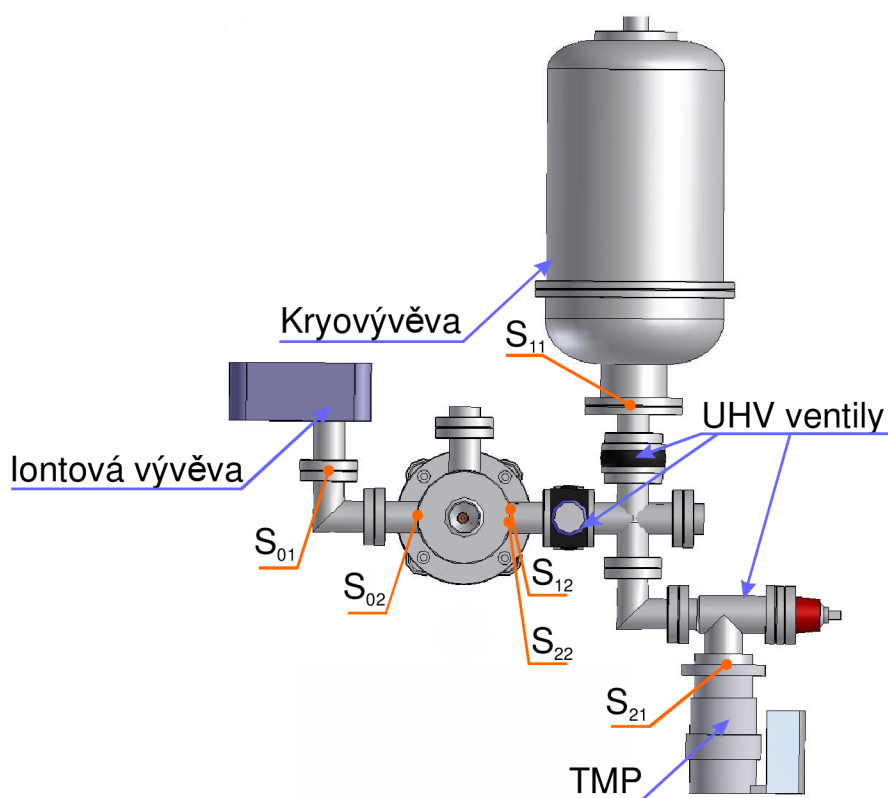


Obrázek 20. Schématický obrázek čerpací soustavy a spočítaná teoretická čerpací rychlost.

2.5.2 Čerpání pomocí jedné iontové vývěvy a kryovývěvy

K použití kryogenní vývěvy s čerpací rychlostí až 150 l/s bylo přistoupeno za účelem výrazného snížení základního tlaku. Iontová vývěva byla přemístěna, aby umožnila montáž kryovývěvy a nevadila při elipsometrických měřeních. Před montáží kryogenní vývěvy bylo nutné nejprve aparaturu a kryovývěvu vypéct samostatně. Kryovývěva uzavřená UHV ventilem pak byla připojena k aparatuře přes spojovací kříž, který byl pak vyčerpán turbomolekulární vývěvou.

S touto konfigurací bylo dosaženo pouze malého zlepšení základního tlaku v komůrce ($0,9 \times 10^{-6}$ Pa) a to zejména díky nemožnosti využít plnou čerpací rychlost kryovývěvy, kdy by bylo vhodné použít na komůrce přírubu CF 60 namísto CF 40 a také nejvhodnější umístění přímo nad komůrku nebylo proveditelné v důsledku nedostačujícího místa u stropu.



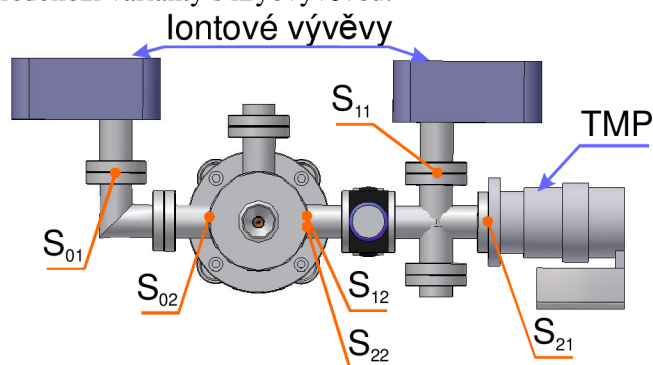
	Iontová vývěva	kryovývěva	Turbovývěva
čerpací rychlost vývěvy (l/s)	50 (S_{01})	150 (S_{11})	60 (S_{21})
efektivní vzdálenost vývěvy (m)	0,184	0,222	0,456
efektivní čerpací rychlost vývěvy (l/s)	13,8 (S_{02})	16,2 (S_{12})	12,9 (S_{22})
celková čerpací rychlost (l/s)	42,9		

Obrázek 21. Schématický obrázek varianty b) a spočítané teoretické čerpací rychlosti vývěv.

2.5.3 Čerpání pomocí dvou iontových vývěv a turbomolekulární vývěvy I

Po potížích s použitím kryogenní vývěvy byla zvolena nová varianta založená na dvou iontových a jedné turbomolekulární vývěvě (obr. 22).

S touto variantou bylo dosaženo mezního tlaku $0,7 \times 10^{-6}$ Pa, jenž se prakticky vyrovnal tlaku předchozí varianty s kryovývěvou.



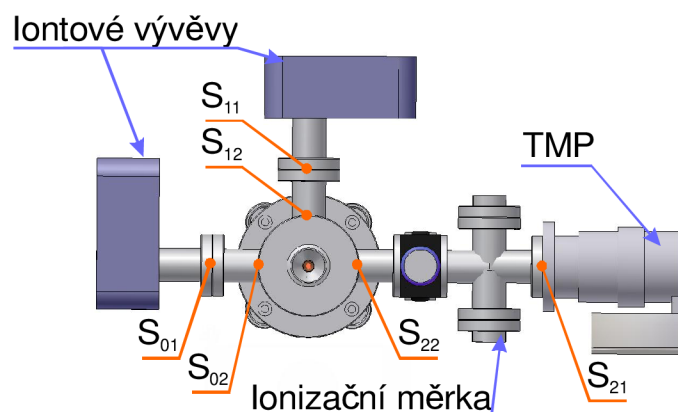
	Iontová vývěva 1	Iontová vývěva 2	Turbovývěva
čerpací rychlost vývěvy (l/s)	50 (S_{01})	50 (S_{11})	60 (S_{21})
efektivní vzdálenost vývěvy (m)	0,184	0,192	0,14
efektivní čerpací rychlost vývěvy (l/s)	13,8 (S_{02})	13,7 (S_{12})	15,2 (S_{22})
celková čerpací rychlost (l/s)	42,7		

Obrázek 22. Schématický obrázek varianty spočítané teoretické čerpací rychlosti.

2.5.4 Čerpání pomocí dvou iontových vývěv a turbomolekulární vývěvy II

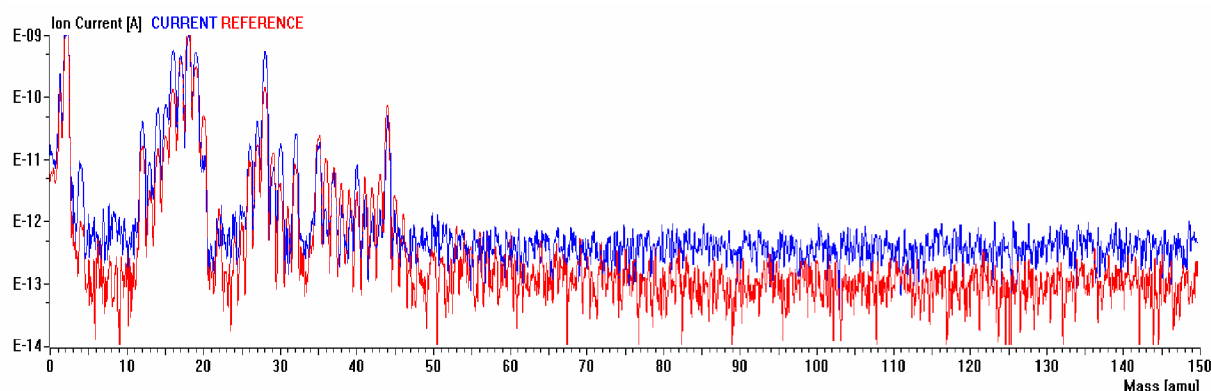
Tato varianta byla realizována po přestěhování elipsometrické metody do jiné komory, čímž mohlo být odstraněno koleno u původní iontové vývěvy. Druhá iontová vývěva byla taktéž umístěna přímo na komůrku. Z důvodu nutnosti vypečení komory bez turbomolekulární vývěvy (TMP) musela být TMP ponechána až za ventilem a oddělovacím členem.

Tato varianta se ukázala jako velmi účinná a dosažený mezní tlak v komůrce 3×10^{-7} Pa se projevil výrazným snížením pozadí měřeného RGA spektra a to až o jeden řád (viz obr. 24).



	Iontová vývěva 1	Iontová vývěva 2	Turbovývěva
čerpací rychlost vývěvy (l/s)	50 (S_{01})	50 (S_{11})	60 (S_{21})
efektivní vzdálenost vývěvy (m)	0,03	0,03	0,14
efektivní čerpací rychlost vývěvy (l/s)	22,7 (S_{02})	22,7 (S_{12})	15,2 (S_{22})
celková čerpací rychlost (l/s)	60,6		

Obrázek 23. Schématický obrázek varianty a spočítané teoretické čerpací rychlosti.

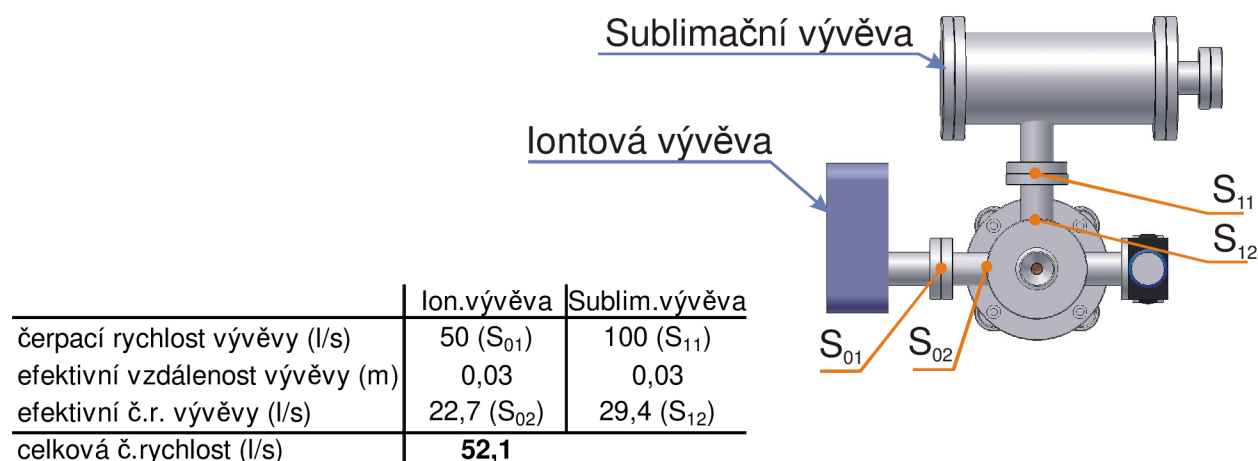


Obrázek 24. Porovnání RGA spektra u varianty z část i2.5.3 (modrá křivka) a varianty z části 2.5.4 (červená křivka).

2.5.5 Čerpání pomocí iontové a sublimační vývěvy

Snaha o jednoduchou obsluhu čerpacích jednotek a optimalizace přebytečných přírub vedla ke konečné variantě, ve které není použita TMP, která nemohla být vypékána zároveň s aparaturou. TMP byla rovněž vystavena vibracím při častých pojezdech sekundární komory (při každém zakládání vzorku) což vedlo ke snížení její životnosti.

Dalšího významného zlepšení čerpání sekundární komory bylo dosaženo nahrazením jedné iontové vývěvy vývěvou sublimační. Toto řešení přineslo výrazné zlepšení základního tlaku v sekundární komoře, což se výrazně projevilo zlepšením citlivosti metody TDS.

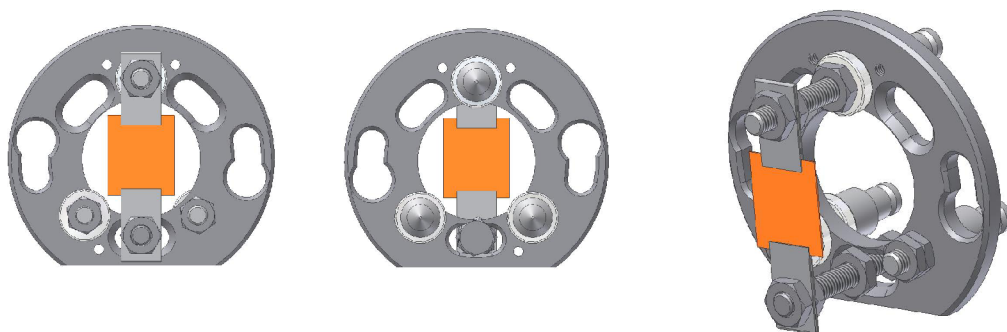


Obrázek 25. Schématický obrázek varianty a spočítané teoretické čerpací rychlosti.

2.6 Ohřev vzorku

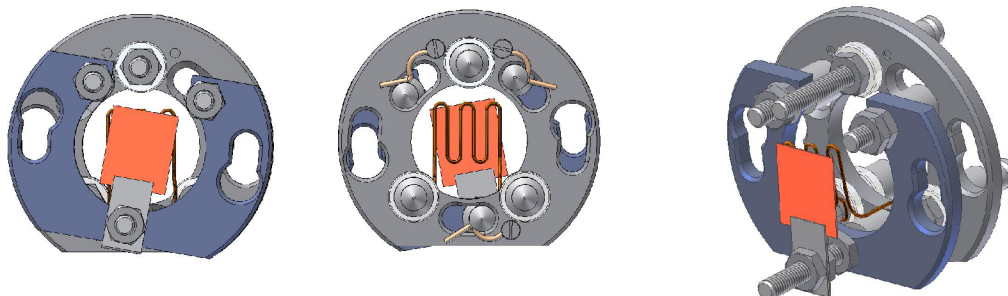
Důležitým faktorem pro získání relevantních výsledků pomocí metody TDS je řízený ohřev vzorku a přesná znalost jeho teploty. Ohřev vzorku systémem přímého průchodu proudu je snadno realizovatelný u vodivých vzorků. Proudový zdroj, který se v tomto případě používá, můžeme řídit počítačem, čímž lze snadno dosáhnout různé rychlosti ohřevu vzorku. Pro vzorky s velkým odporem byl realizován systém ohřevu elektronovým bombardem.

Pro ohřev vzorku používáme metodu založenou na průtoku proudu vzorkem. Metoda zabezpečuje rychlou změnu teploty vzorku v závislosti na velikosti proudu. Nevýhodou je snižování odporu vzorku s jeho teplotou a tím se komplikuje závislost teploty na proudu. V praxi to znamená, že závislost není lineární. Pro dosažení ideálního ohřevu je třeba realizovat zpětnou vazbu měřením teploty vzorku pomocí termočlánku. Z počátku bylo možné měřit teploty pouze po dlouhých časových intervalech (ruční zápis) odečtením z pyrometru, a tak korekce v reálném čase nebyla možná. Realizovat zpětnou vazbu bylo možné až po pořízení převodníku A/D DAQ 6020E National Instruments (typická zaznamenaná data jsou na obr. 30).



Obrázek 26. Paletka s uchyceným vzorkem pro ohřev vzorku průchodem proudu (přední, zadní a zkosený pohled).

Často je specifický odpor měřeného vzorku příliš velký ($R \geq 1 \text{ ohm.cm}$), než aby mohla být použita metoda ohřevu vzorku přímým průchodem proudu. Pro vzorky o vyšším odporu je vhodné použít metodu ohřevu pomocí elektronového bombardu. Proto byla vyvinuta paletka (viz obr. 27), která se skládá ze dvou nezávislých částí: spodní část, na které je upevněno wolframové vlákno, a vrchní část, na které je umístěn vzorek. Paletka již byla úspěšně otestována při následujících parametrech ohřevu: urychlovací katodové napětí 1500 V, vzdálenost mezi vláknem a vzorkem 2 mm, proud extrahovaných elektronů 70 mA. Takto bylo bez obtíží dosaženo teploty 1100 °C.



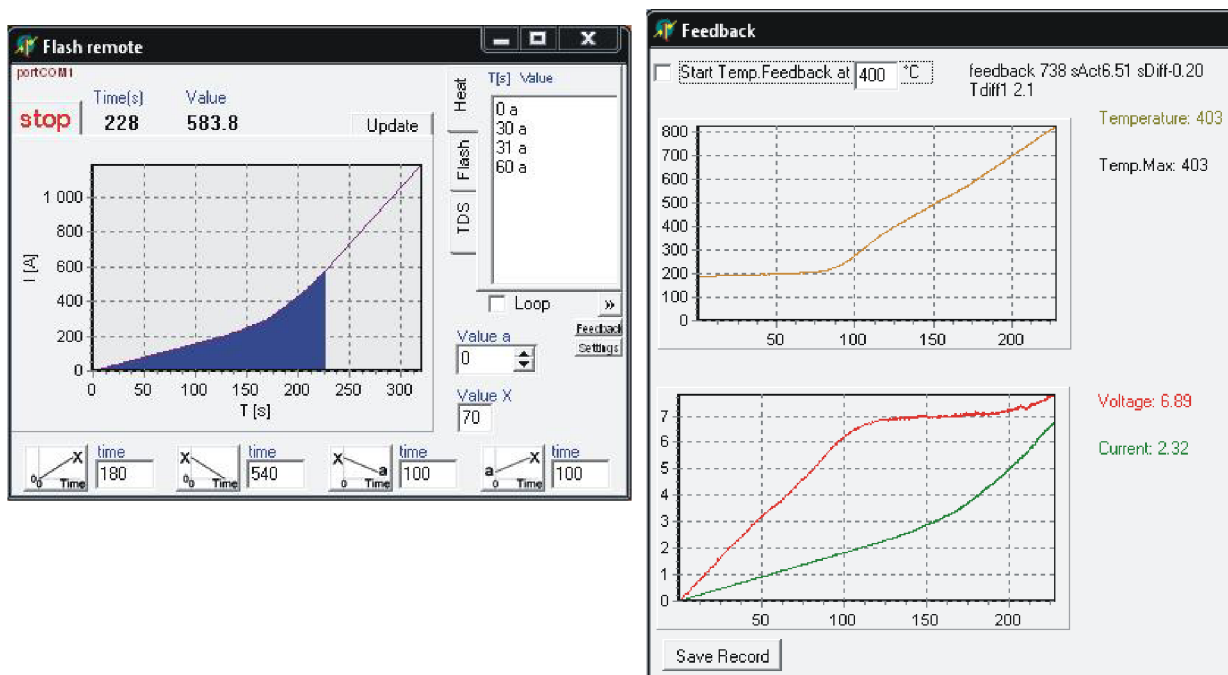
Obrázek 27. Paletka s uchyceným vzorkem pro ohřev elektronovým bombardem (přední, zadní a zkosený pohled).

2.6.1 Řízení rychlosti ohřevu vzorku

Pro kontrolovaný ohřev vzorku nejen pro účely TDS byl vytvořen program v prostředí Delphi (obr. 28), který umožňuje snadné programování ohřevu systémem definovaných bodů hodnoty převodníku a času. S tímto programem lze velmi snadno programovat flešovací cykly nebo řídit posloupnost izotermálních ohřevů.

Pro zjištění přesného průběhu teploty bylo realizováno přímé načítání teploty vzorku do PC, pomocí kterého bylo možné získat přesnější průběh teploty vzorku a tím i možnost realizovat měření desorpce v závislosti na teplotě. Navržené programové rozhraní pro řízení průběhu proudu protékajícího vzorkem je vidět na obr. 28.

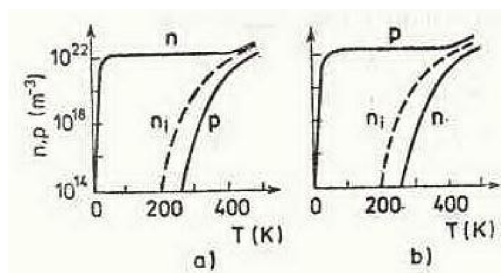
Program umožňuje spustit zpětnou vazbu od určité teploty (na obr. 28 je to 400 °C). Při poklesu směrnice růstu teploty pod nastavenou mez pak program zvyšuje směrnici nárůstu řízeného proudu, jak lze vidět na obrázku obr. 28 vlevo.



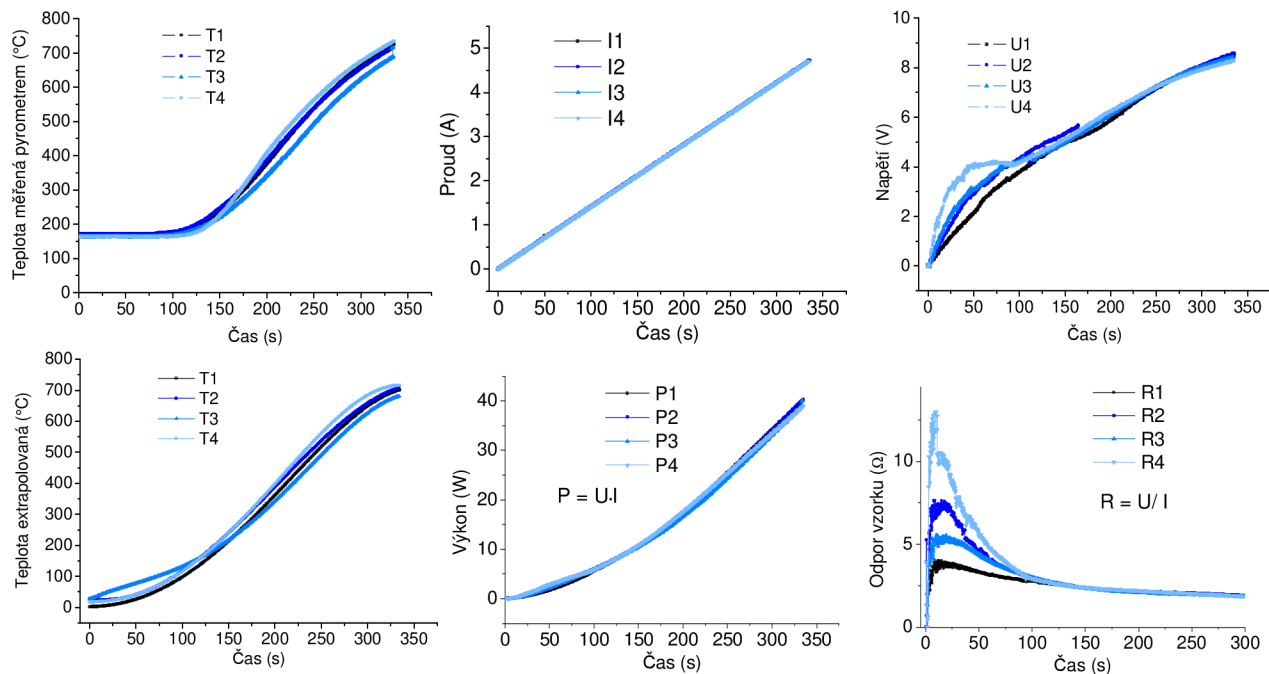
Obrázek 28. Program pro řízení ohřevu přímým průchodem proudu vzorkem se zapnutou zpětnou vazbou, která zajišťuje konstantní růst teploty.

Systém ohřevu vzorku, kdy vzorek ohříváme lineárním přírůstkem proudu (viz obr. 30 graf uprostřed nahoře) je jednoduchý na realizaci, avšak neumožňuje lineární nárůst teploty (viz obr. 30 graf vlevo dole). To je způsobeno zejména nelineárně se měnící vodivostí, kdy při teplotách do cca 200 °C se projevuje výrazně nevlastní (excentrická) vodivost [24]. Za vyšších teplot pak nevlastní vodivost vymizí a projevuje se pouze vodivost vlastní (intrinšická). Další nelinearita je pak způsobena výrazným ochlazováním v důsledku vyzařování vzorku při teplotách nad 500 °C.

Obrázek 29. Teplotní závislost n , p , $n_i=p_i$ pro Ge:
a) typu N, b) typu P. Převzato z [24].



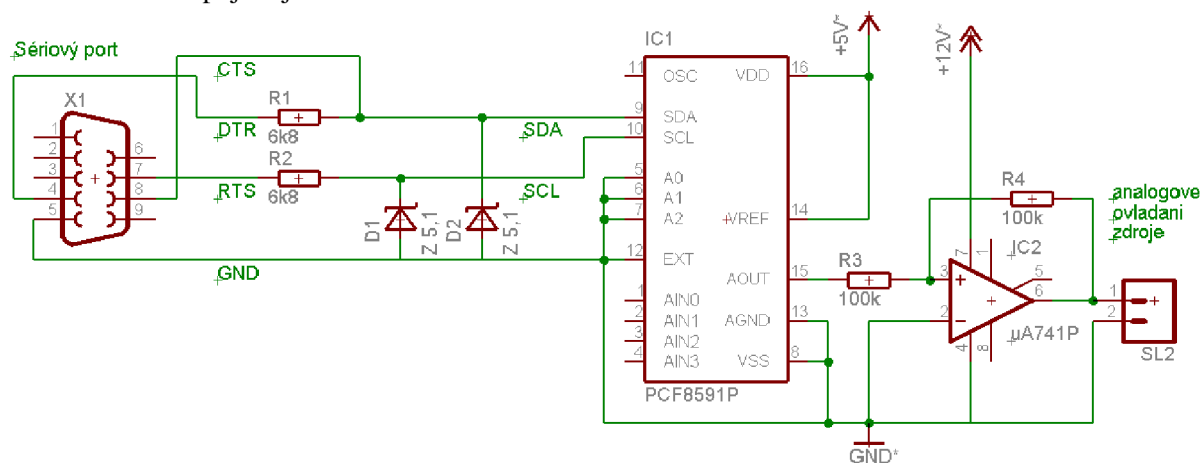
Pro dosažení lineárního ohřevu vzorku je třeba zavést zpětnou vazbu z měření teploty vzorku (termočlánek, pyrometr) a korigovat rychlost nárůstu proudu. V naší UHV konfiguraci nelze jednoduše aplikovat měření teploty termočlánekem a původní pomalý ruční odečet teploty neumožňoval zpětnou vazbu realizovat. Použitý pyrometr Syscon má také nevýhodu omezení pracovních teplot na interval 200–1400 °C, kdy průběh teplot v rozmezí 0–200 °C je třeba získat extrapolací.



Obrázek 30. Data měřená při 4× opakované desorpci vzorku Ga 2ML/Si(100). Grafy v horním řádku ukazují zaznamenaná data měření teploty pyrometru T_{pyr} , a proudu I a napětí U vzorku. Ve spodním řádku je pak zobrazena fitování získaná teplota T , a vypočítané hodnoty výkonu P a odporu vzorku R .

2.6.2 Řízení proudového zdroje

Pro ohřev vzorku je použit nastavitelný zdroj napětí 0–32 V s omezovačem proudu 0–24 A. Tento zdroj má možnost dálkové regulace pomocí analogového vstupu napětím 0–10 V. Pro ovládání zdroje byl zpočátku použit levný obvod s 8 bitovým D/A převodníkem PCF 8591, jehož analogový výstup 0–5 V byl rozšířen operačním zesilovačem s neinvertující zpětnou vazbou na rozsah 0–10 V. Schéma realizovaného zapojení je na obr. 31.



Obrázek 31. Schéma zapojení obvodu PCF 8591 v režimu D/A převodníku ovládaného sériovým portem.

Přímé řízení lze potom provádět voláním této procedury:

```
Const:BA=3F8;                                     { číslo řízeného portu }
Procedure DAvyst (Ridici_bajt, Hodnota: Byte);
Begin
  Port [BA+4] := 2;                               { start přenosu po sběrnici I2C  SDA=0 }
  Port [BA+4] := 0;                               {                               SCL=0 }

  Vystup (72 * 2);                                { Adresa 72, zápis }
  Vystup (Hodnota);

  Port [BA+4] := 0;                               { stop přenosu po sběrnici I2C  SDA=0, SCL=0 }
  Port [BA+4] := 2;                               {                               SCL=1 }
  Port [BA+4] := 3;                               {                               SCL=1 }
End;

Na počátku se komunikace po sběrnici I2C inicializuje touto procedurou:
I2C_Init;
Begin
  Port [BA+4] := 0;                               { stop přenosu po sběrnici I2C  SDA=1, SCL=1 }
End;
```

S tímto 8 bitovým převodníkem máme k dispozici 256 úrovní napětí a to umožňuje řídit proudový zdroj s krokem 0,094 A v rozmezí 0–24 A.

Při ohřevu vzorku kromě dat QMS zaznamenáváme také teplotu vzorku pyrometrem T_{pyr} (viz obr. 30 graf vlevo nahoře). Pyrometr však měří teplotu až v rozmezí 190–1400 °C a dle provedené kalibrace teplota v rozmezí 190–350 °C je velmi nepřesná (absolutní chyba až 50 °C).

Byla rovněž zkoušena možnost měřit teplotu vzorku termočlánkem (typ K, chromel – alumel), avšak ten vykazoval velké chyby měření v důsledku špatného kontaktu se vzorkem a také v důsledku ohřevu přívodních kontaktů termočlánku.

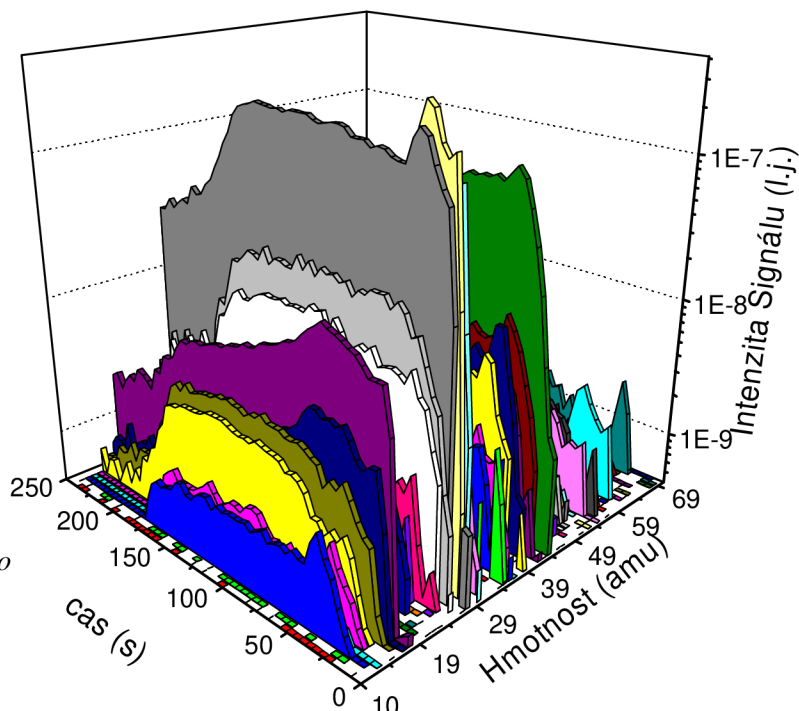
2.7 Měření čistoty povrchu Si

Cílem měření bylo zjistit znečištění povrchu křemíkových desek vyráběných firmou ON Semiconductor, kde povrchové znečištění (kontaminace) způsobuje značné změny vlastností vytvářených elektrických struktur a vede v konečném důsledku až ke snížení výtěžnosti produkce elektronických součástek. Tento problém nabývá na významu zejména v současnosti, kdy rozměry součástek jsou v řádu desítek nanometrů.

U křemíkových desek předpokládáme, že v ideálním případě je na čistém Si povrchu vrstvička nativního oxidu SiO_2 . Ta je vlivem jejich vystavení a skladování na vzduchu znečištěna dalšími částicemi, které adsorbují na povrchu nativního oxidu.

Metoda TDS se ukázala velmi vhodnou, zejména díky své citlivosti na povrchové znečištění. Toto znečištění bylo velmi komplexní a na počátku se z naměřených dat dařilo identifikovat s jistotou pouze několik přítomných prvků: H_2O , CO, CO_2 a fragmenty C_xH_y .

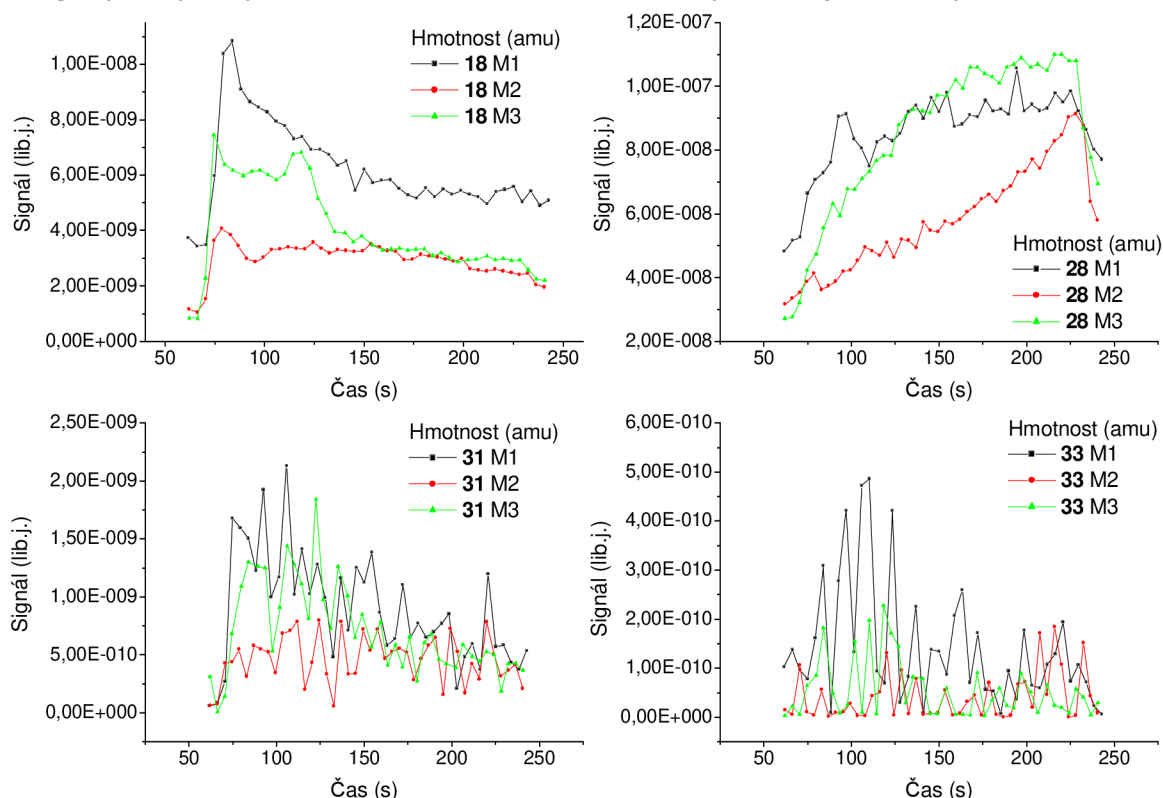
Již první měření TDS ukázala, že částice na povrchu Si desek nemají jednoduchý desorbční charakter, jaký by mohly mít pouze v přítomnosti nativního oxidu [42]. Nejprve byla měření zaměřena na zjišťování všech hmotností, u nichž byla zaznamenána nějaká desorpce. Hmotnostním spektrometrem Prisma 200M firmy Pfeiffer-Vacuum, který má možnost paralelního měření až na 64 hmotnostech simultánně, se na třech vzorcích ze stejné Si desky postupně proměřila desorpce v rozsahu hmotností 0–200 amu. Měření při rychlosti ohřevu $2,5\text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$ a s časovým odstupem 4,45 s (doba cyklu měření na vybraných 60 hmotnostech) dovoluje rozlišit odlišný charakter píků na různých hmotnostech, jak je patrné z grafu na obrázku 32. Byly také identifikovány hmotnosti, na kterých desorpci částic nezaznamenáváme. V rozsahu hmotností 74–110 amu byly měřené signály již velmi nízké a v rozsahu hmotností 110–200 amu nebyly žádné změny signálu zaznamenány.



Obrázek 32. Měření přehledového spektra na hmotnostech 10–70 amu při desorpci vzorku serie 2 (viz 2.7.2 tabulka 2).

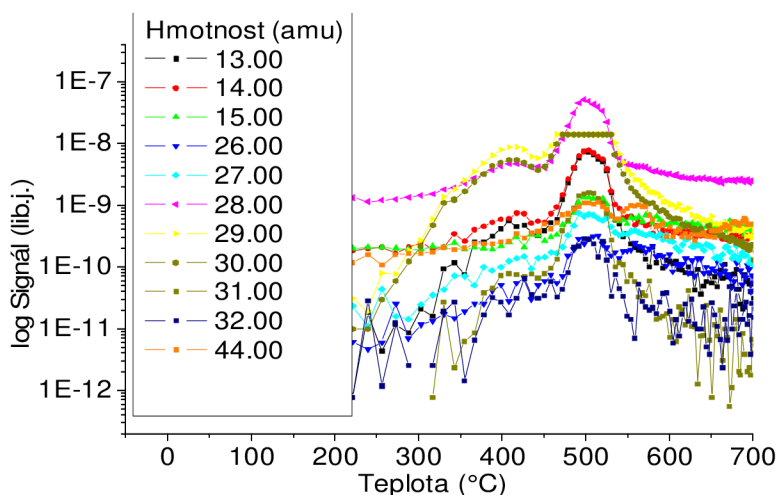
Jak je vidět na obrázku 32, měření vzorků Si prokázalo velkou citlivost metody k povrchovému znečištění vzorků. Převážnou většinu zaznamenaných signálů se však z počátku nedařilo identifikovat. Jedním z faktorů ztěžujícím identifikaci desorbovaných částic byl různý průběh desorpce u jednotlivých vzorků uříznutých ze stejné desky Si. Píky jednotlivých vzorků měnily tvar a posouval se okamžik počátku desorpce (respektive počáteční teplota), ale přítomnost prvků se většinou zachovávala. To bylo zřejmě způsobeno nerovnoměrným rozložením měřených povrchových nečistot

na vyrobených křemíkových deskách. Tento jev můžeme sledovat na obrázku 33, kde jsou porovnány signály na vybraných hmotnostech u třech vzorků uříznutých ze stejné destičky Si.



Obrázek 33. Graf měření na stejných hmotnostech pro 3 různé vzorky M1, M2 a M3 křemíkové desky serie 1 (viz 2.7.2 tabulka 2). V měřeních je patrný podobný charakter desorpce u různých vzorků.

Dalším pozorovaným efektem byl výskyt píků na stejných teplotách pro různé hmotnosti. To je zřejmě způsobeno strháváním minoritních částic částicemi majoritními, popřípadě by se mohl takto projevit vliv desorpce částic s nižší vazebnou energií na částice s vazebnou energií vyšší.

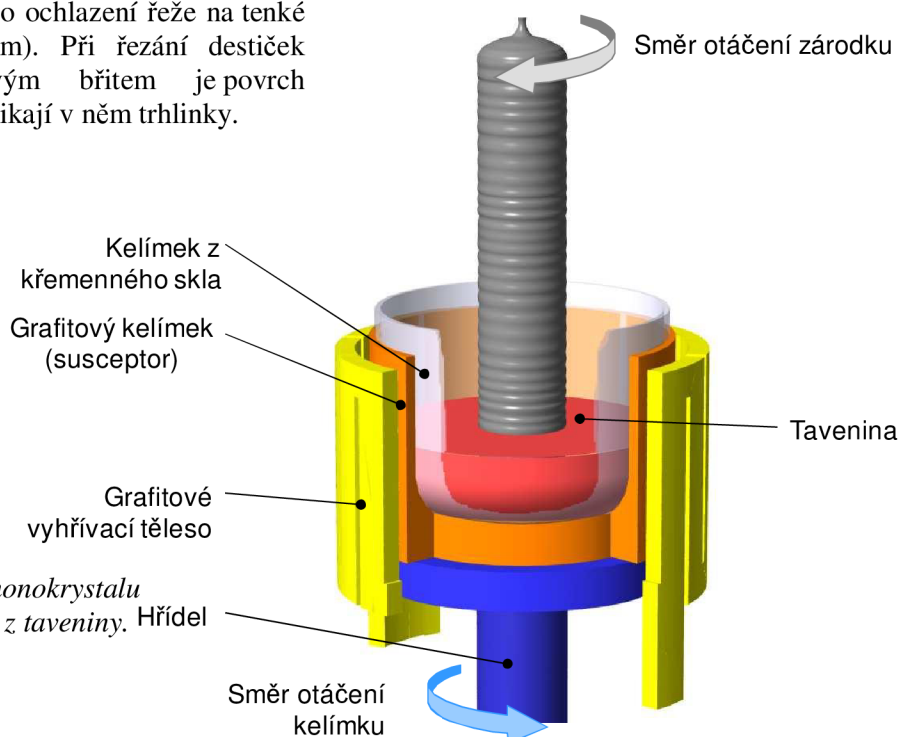


Obrázek 34. Příklad ovlivnění desorpce minoritních částic desorpční částic majoritních.

2.7.1 Metoda výroby křemíkových desek

Zavedenou metodou pro výrobu Si desek je Czochralského proces, kdy z taveniny získáváme řízenou krystalizací monokrystal křemíku. Při tomto postupu je do křemíkové taveniny vložen zárodečný krystal vysoce čistého křemíku. Tento krystal se v tavenině otáčí a vertikálně pulzuje podle předem přesně definovaného programu, přičemž teplota taveniny je také velmi pečlivě sledována a řízena. Celý proces probíhá v nádobách z velmi čistého křemene v inertní atmosféře argonu. Na zárodečném krystalu se pak vylučují další vrstvy mimořádně čistého křemíku, výsledný produkt (křemíkový ingot) pak může mít až 400 mm v průměru a délku do 2 m. Výsledný ingot je monokrystalický.

Vyrobený ingot se po ochlazení řeže na tenké vrstvy (typicky 0,5 mm). Při řezání destiček kotoučem s diamantovým břitem je povrch destiček narušován a vznikají v něm trhlinky.



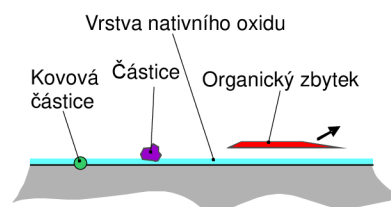
Obrázek 35. Tažení monokrystalu křemíku z taveniny. Hřídel

Pro odstranění trhlinek a nerovností na povrchu Si destičky je vzorek podroben operaci lapování, kdy je povrch obrušován v brusné suspenzi (roztok Al_2O_3 s vodou a detergentem¹). Po lapování je narušení povrchu značně sníženo, úplného odstranění trhlinek je ale docíleno až leptáním a to buď v louhovém roztoku hydroxidu draselného ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) po dobu 2 minut při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$, nebo kyselinového roztoku ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$). Pro získání kvalitního povrchu Si zbaveného nečistot je třeba destičky ještě chemicky očistit.

Chemické mytí vzorků:

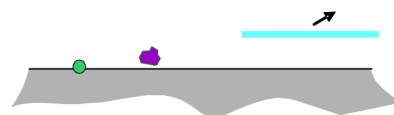
Nejrozšířenější metodou čištění desek po leštění je čištění v chemických roztocích, které se skládá z několika kroků. Prvním z nich je horká směs ($130\text{ }^\circ\text{C}$) kyseliny sírové a peroxidu vodíku ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) zvaná Piraña.

Ta rozloží prakticky veškeré organické nečistoty na povrchu desky na oxid uhličitý a vodu.

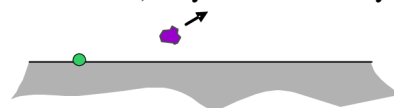


¹ Detergent je povrchově aktivní látka.

Nečistoty se nacházejí hlavně na tenké povrchové vrstvě oxidu. V dalším kroku zředěná kyselina fluorovodíková ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) odleptá tuto vrstvu oxidu společně se zbytky leštící suspenze.



Pro odstranění nečistot se nejčastěji používá roztok SC1 (Standard Clean 1), což je zahřátý roztok ($70\text{ }^\circ\text{C}$) hydroxidu amonného, peroxidu vodíku a vody ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Hydroxid amonný podleptá částice zachycené na povrchu a eliminuje přitažlivé síly. Peroxid vodíku je oxidující látka, která na povrchu desky vytváří tenkou čistou vrstvu oxidu, což činí desku hydrofilní a zamezuje dalšímu usazování částic.



Po předchozích krocích se na povrchu desky mohou stále vyskytovat kovové nečistoty. Odstraňují se zahřátým ($70\text{ }^\circ\text{C}$) roztokem kyseliny chlorovodíkové, peroxidu vodíku a vody ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), který je známý jako SC2 (Standard Clean 2). Roztok oxiduje a kyselina chlorovodíková silně reaguje s kovy na povrchu křemíku.

Během chemického čištění se na desky také působí megasonickými vlnami. Jsou to akustické vlny velmi vysoké frekvence (kolem 1 MHz), které působí na částice a oddělují je od povrchu desky.

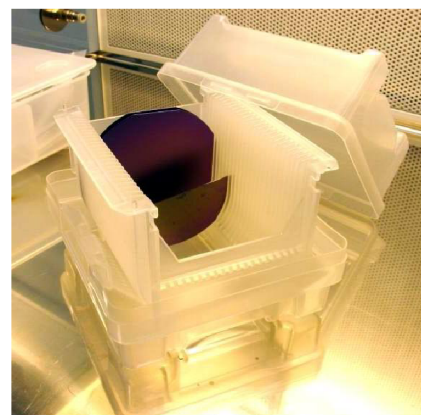


Si deska je na konci výrobního procesu opatřena 1-2 nm tlustou vrstvou nativního oxidu, která vzniká vystavením desky atmosférickému tlaku. Dále je ještě možné opatřit desku termickým oxidem o tloušťce 10-20 nm, která slouží jako maska proti iontové implantaci, nebo jako pasivaci povrchu před vlivy okolního prostředí.

2.7.2 Znečištění Si desek v přepravních boxech a měření nečistot

U křemíkových desek, které jsou vystaveny atmosféře, dochází k povrchovému znečištění. Po několika hodinách musí takto uskladněné Si desky projít znovu procesem chemického čištění.

Pro odhalení kontaminujících částic byla provedena série desorpčních měření vzorků dle tabulky 3. Si desky jsou pro účely uskladnění a přepravy v polypropylenových (PP) boxech (obr. 36).



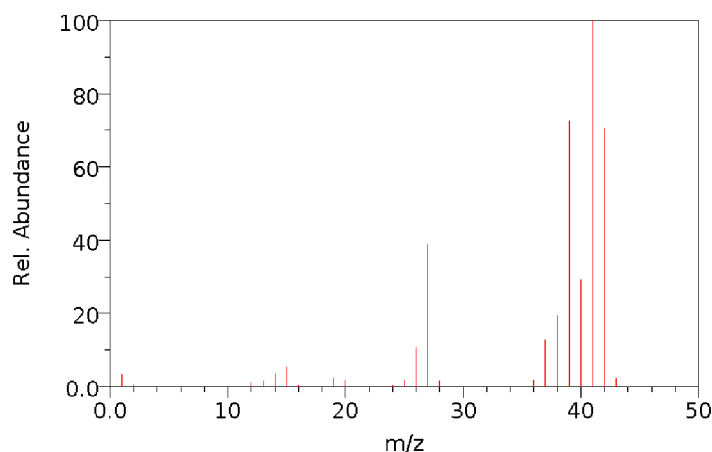
Obrázek 36. Polypropylenový přepravní box a Si desky.

První měření se týkala vzorků z Si desek čerstvě dodaných z výroby (série 1), které byly dopovány bórem (specifický odpor 5–10 Ω .cm). Jako srovnávací vzorek byly použity křemíkové desky skladované 5 let po výrobě v PVC boxu (série 2), které byly dopovány bórem (specifický odpor 0,4 Ω .cm). Obě série vzorků prošly procedurou chemického čištění.

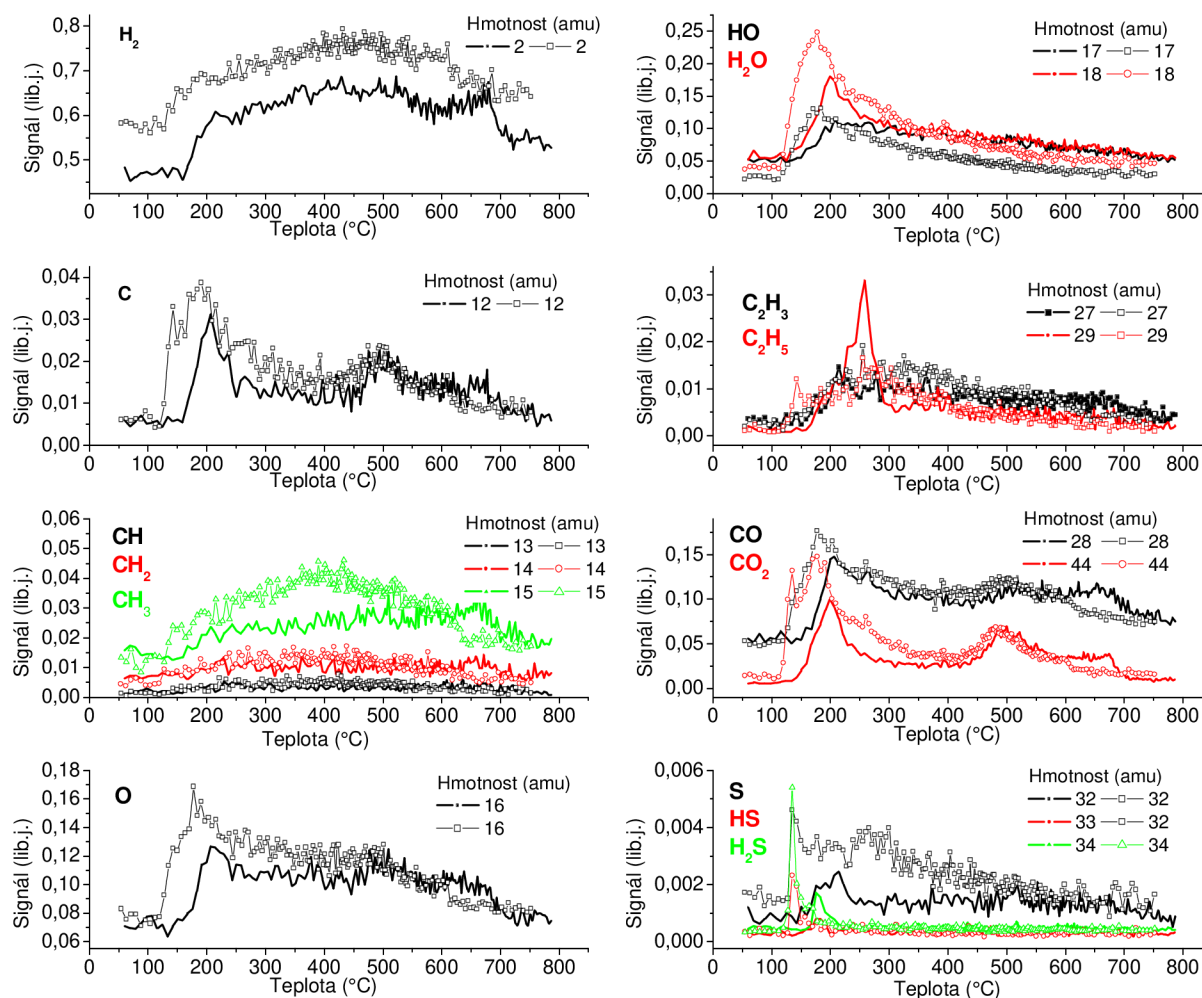
Tabulka 2. Procedury mytí pro jednotlivé uvedené vzorky.

označení vzorků:	série 1	série 2	série PM	série NM
způsob přípravy:	vzorky prošly mycí procedurou	vzorky prošly mycí procedurou	vzorky prošly mycí procedurou	vzorky neprošly mycí procedurou
	desky Si přímo z výroby	desky Si skladované 5 let v boxu	desky Si s epitaxní vrstvou Si 100 μ m	

Vybrané desorpční signály jsou vidět na obrázku 38. Z měření je zřejmé, že desorpce u dlouhodobě skladovaných vzorků je obecně větší (poměr píků série 1 a série 2 je až 3:4) a dlouhé vystavení atmosférickému tlaku tak evidentně vede ke kumulaci částic na povrchu. Desorpční spektra na hmotnostech 27 a 29 amu (obr. 38) obsahovala také několik maxim, která mohou být způsobena desorpcí různě velkých řetězců PP. Fragmenty prvků odpovídající PP (hmotností spektrum je na obr. 37) nebyly u žádného z prvků jednoznačně identifikovány.



Obrázek 37. Hmotnostní spektrum propylenu jedné molekuly řetězce $P-(C_3H_6)_n$. Ve spektru vidíme silně zastoupeny nejen píky celé molekuly (41 a 42 amu), ale také řadu fragmentů C_2H_x (25–28 amu) [19].



Obrázek 38. Porovnání desorpce částic vzorku série 1 (silné čáry) a série 2 (značky bez výplně).

Prezentovaná měření byla zaměřena na detekci molekul, které by mohly zůstat na Si desce po proceduře mytí. Na základě tabulky uvedené v příloze B a tvaru desorpčních píků, byly identifikovány desorbované anorganické molekuly a jejich fragmenty. U těchto částic byly potom určeny hmotnosti nezbytně nutné k identifikaci těchto částic. Takto jsme sledovali desorpci C, CH_x, O, C_xH_y, CO, CO₂, H₂S. Měřená desorpce na takto vybraných hmotnostech pro vzorky série 1 a série 2 je vidět na obr. 38.

Dále byly sledovány hmotnosti odpovídající molekulám (nebo jejich fragmentům), které by na povrchu mohly zůstat po proceduře chemického mytí (viz 2.7.1). Mezi látkami použitými v proceduře mytí vzorků Si byly H₂SO₄, H₂O₂, H₂O, HF, NH₄OH, HCl.

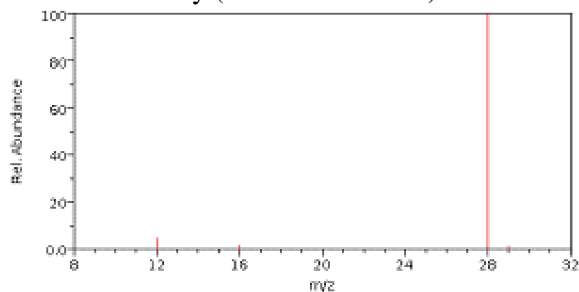
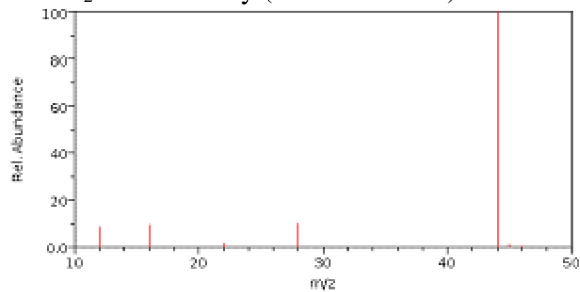
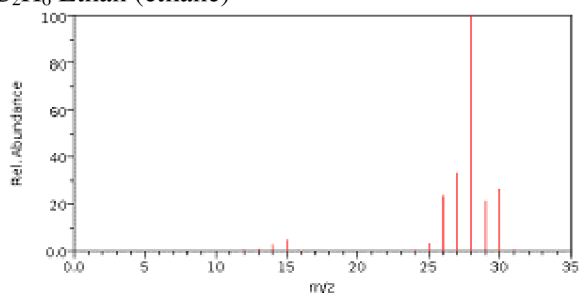
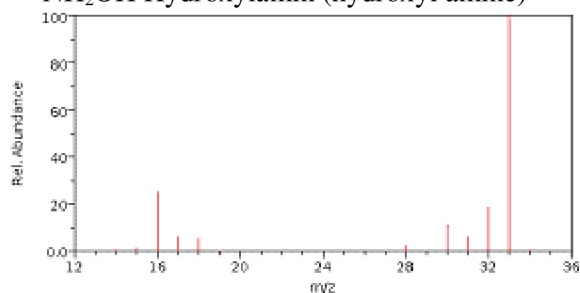
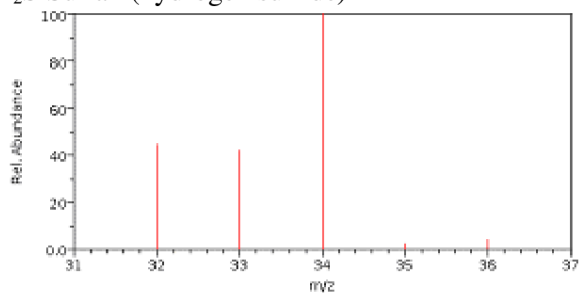
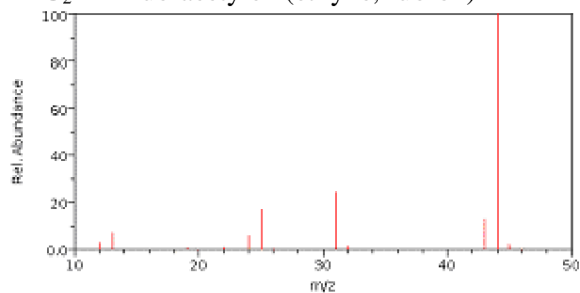
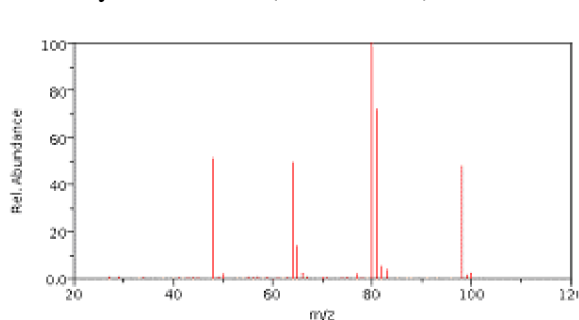
Některé z těchto látek (H₂O, HF, HCl) lze měřit přímo. Například totožný průběh desorpce na hmotnostech 17 amu a 18 amu můžeme interpretovat jako desorpci H₂O. U dalších složitějších částic jako je např. H₂SO₄, H₂O₂, NH₄OH, může docházet na povrchu vzorku k disociaci na jednotlivé fragmenty a potom detekujeme tyto látky pouze nepřímo, tzn. nemáme možnost zjistit přímo použité částice mytí. Tyto látky pak detekujeme na základě jejich fragmentů, nebo fragmentů hledaných částic, jako jsou NO, H₃NO, H₂S, C₂HF.

U zkoumaných vzorků série 1 a série 2 (viz tabulka 2) se desorpční spektra lišila pouze v množství a nebyl zjištěn faktický rozdíl mezi vzorky. Proto jsou zde uvedeny pouze výsledky měření vzorků série 1, série PM a série NM.

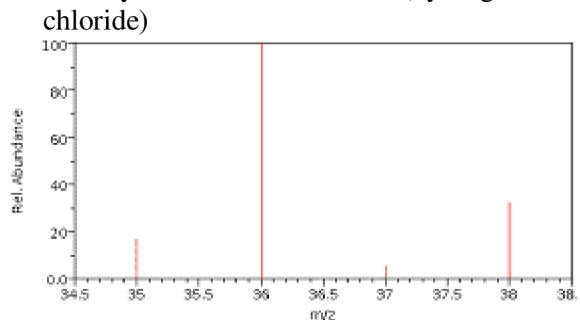
Velmi pravděpodobným zdrojem molekul s vyšší hmotností by mohly být chemické látky používané při závěrečných mycích procedurách, kdy nemusí být stoprocentně odstraněny všechny

molekuly a reakční zbytky. Jak už bylo uvedeno v předchozí části, po procesu leštění je na povrchu desek velké množství nečistot (organických zbytků a kovových iontů). Proto se následně povrch zbavuje těchto nečistot chemickým čištěním.

CO Oxid uhelnatý (carbon monoxide)

CO₂ Oxid uhličitý (carbon dioxide)C₂H₆ Ethan (ethane)NH₂OH Hydroxylamin (hydroxyl amine)H₂S Sulfan (hydrogen sulfide)C₂HF Fluoracetylen (ethyne,fluoro-)H₂SO₄ Kyselina sírová (sulfuric acid)

HCl Kyselina chlorovodíková (hydrogen chloride)



Obrázek 39. Hmotnostní spektra pro jednotlivé látky použité v proceduře mytí [19].

Po tomto čištění by měl být povrch zbaven nečistot, ale i přes oplach vzorků v demineralizované vodě některé částice na povrchu v malých koncentracích mohou zůstat.

Pro zjištění vlivu mycí procedury na čistotu povrchu Si jsme měli k dispozici od firmy ON Semiconductor desky křemíku dopované borem o specifickém odporu 5–10 Ω.cm, na kterých byla deponována 100 μm vrstva epitaxního křemíku. Vrstva byla připravena metodou MOCVD pomocí

trichlorsilanu (SiHCl_3). Takto připravený povrch křemíku buď procedurou mytí prošel (série PM), nebo neprošel (série NM). Procedura mytí je popsána v sekci 2.7.1.

U těchto vzorků jsme měřili signál desorpce pouze na hmotnostech, které jsme vytipovali na základě spekter látek (viz obrázek 39) jednotlivých částic.

V další tabulce 3 jsou pro porovnání uvedeny maximální naměřené hodnoty pro jednotlivé sledované látky. Průběhy odpovídajících spekter jsou na obr. 40.

Tabulka 3. Hodnoty celkové plochy měřených píků na vybraných hmotnostech pro vzorky série 1, série NM a série PM.

Sledované molekuly	Hm. (amu)	Hodnota signálu v maximu píku ($\times 10^{-11}$)		
		série 1	série NM	série PM
CO	28	80	900	50
CO ₂	44	500	110	300
H ₂ O	18	960	250	1500
C ₂ H ₆	27	450	500	400
N	14	150	800	10
C ₂ HF	31	180	2	13
HF	19	21	6	13
HF ₂	38	17	2	4

V případě vzorků ošetřených mycí procedurou série 1 a PM jsou poměry CO/CO₂ a množství CO totožné.

Odlíšné poměry jsou však v množství CO₂. U vzorků NM a PM opatřených epitaxní vrstvou Si je poměrně velký rozdíl v množství CO₂, což by mohlo mít spojitost právě s procesem mytí vzorku. V porovnání s nemytým vzorkem NM je množství CO₂ u vzorku série 1 téměř pětinašobné.

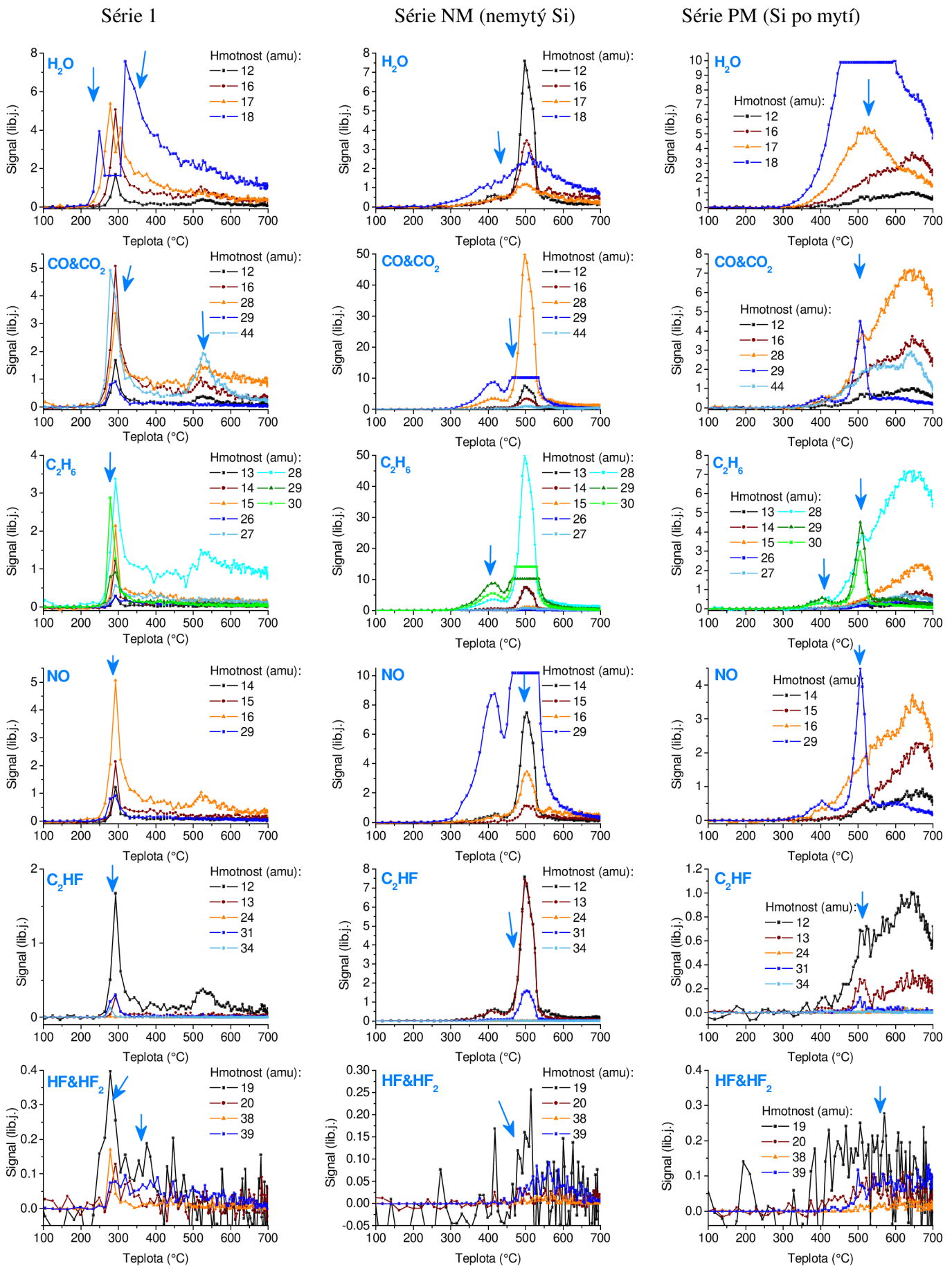
Voda je nejvíce obsažena na povrchu vzorků Si po mytí (série 1 a PM). U nemytého vzorku s epitaxní vrstvou Si je obsah vody výrazně nižší. Zřejmě tak dochází k nezanedbatelné adsorpci molekul H₂O na povrchu.

Množství C₂H₆ je u všech vzorků prakticky stejné a jeho původ zřejmě souvisí s vystavením vzorků atmosféře. Závislost na době tohoto vystavení vzorku atmosféře se však neprojeví. To bylo potvrzeno porovnáním měření vzorků série 1 a série 2 (destičky série 2 byly skladovány po dobu 5 let), kde množství desorbovaných částic byla obdobná.

Dusíku je výrazně více u vzorku série NM, u kterých je při depozici epitaxní vrstvy Si použit plyn N₂. Vázané molekuly dusíku adsorbované na povrchu při depozici v N₂ atmosféře byly v případě vzorku série PM zřejmě odstraněny použitím procedury mytí.

Molekuly C₂HF pravděpodobně vznikly asociací atomů při desorpci materiálu. Podrobně o vzniku molekul C_xF_y a C_xH_yF_z pojednává sekce 2.8. Pro velký rozdíl mezi vzorky série 1 a série PM však není žádný zřejmý důvod. Ke slučování zřejmě vedou podobné reakce, jaké byly sledovány v případě měření vzorků po leptání (viz 2.8).

Nejmenší obsah kyseliny fluorovodíkové (H a HF₂) je u nemytých epitaxních vrstev Si (série NM). Po proceduře mytí byl obsah HF nejméně dvojnásobný. Měřená desorpce HF₂ měla obdobný průběh jako desorpce F.



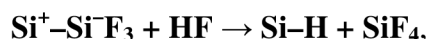
Obrázek 40. Spektra měření série 1, NM a PM.

2.8 Leptání v kyselině fluorovodíkové (HF) a vznik fluorouhlíků (CF)

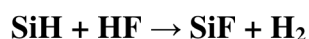
V 80. letech 20. století se pro přípravu stabilního vodíkem pasivovaného povrchu křemíku ukázala vhodnou metodou chemického leptání Si roztokem kyseliny fluorovodíkové (HF), která odstraňuje vrstvu oxidu SiO_2 a pokryje povrch vodíkem brzdícím následnou oxidaci [27], [28], [29]. Ideální, vodíkem terminované vrstvy Si (111) jsou významné pro vědecké i technické účely pro jejich značnou odolnost vůči kontaminaci.

Z počátku se předpokládalo, že leptáním Si v roztoku vzniká fluorem terminovaný povrch, protože vazba Si–F (6 eV) je silnější, než vazba Si–H (3,5 eV). Pozorovaná skutečnost, že povrch po leptání je terminován atomárním vodíkem, jasně ukazuje, že ukončení povrchu je dáno spíše reakční dynamikou spojenou s aktivační energií desorpce než termodynamikou samotnou.

Nestabilita povrchu Si v roztoku HF je největší v místech silné polarizace křemíkové vazby ($\text{Si}^+-\text{Si}^-\text{F}_3$) vlivem přítomnosti atomů F [30]. Silná polarizace pak umožňuje reakce molekul HF, jako je například

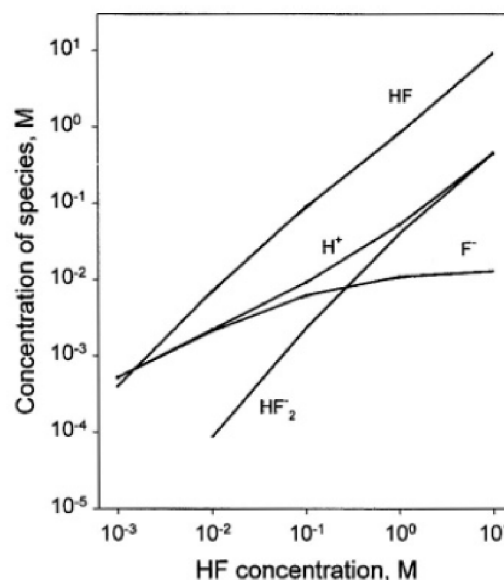


při kterých se uvolňují fluoridy křemíku do roztoku a zanechávají vodíkem terminovaný povrch. Ab-initio výpočty bylo ukázáno [27], že ačkoli je reakce



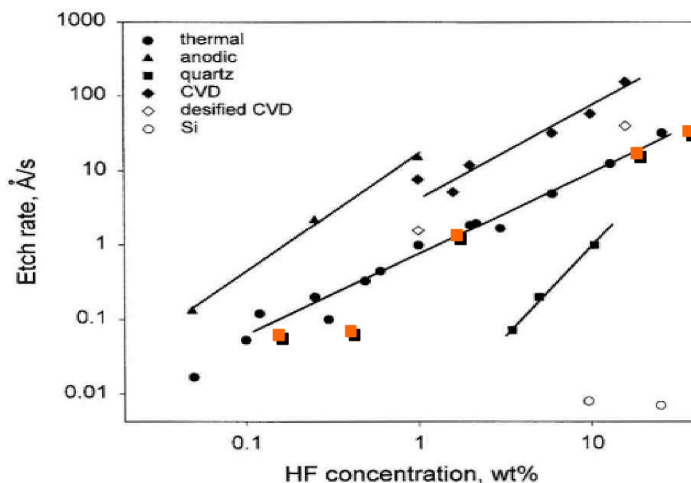
exotermní, její aktivační bariéra je značně vyšší oproti reakci uvedené výše. Uvážíme-li téměř nulovou polarizaci vazby Si–H, dostáváme dobrý obraz toho, proč přednostně dochází k H–terminaci, a proč je do značné míry tento povrch nereaktivní.

Na procesu leptání se nepodílejí pouze molekuly HF a H_2O . V nezanedbatelné koncentraci jsou v roztoku přítomny také částice H^+ , HF_2^- a F^- . Graf závislosti koncentrace přítomných částic na koncentraci roztoku HF je na obrázku 41.



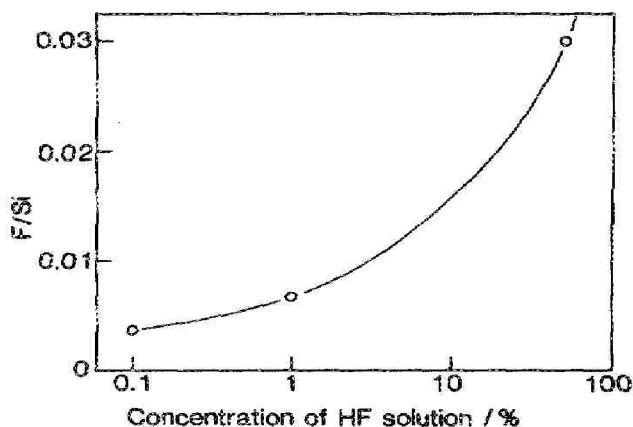
Obrázek 41. Koncentrace iontů v roztoku HF.
Převzato z [30].

Zbytky těchto částic a jejich reakčních produktů na povrchu křemíku byly prokázány u křemíkových desek firmy On Semiconductor monitorováním desorpce částic HF a HF_2 metodou TDS (viz obr. 40). Na koncentraci roztoku HF závisí také rychlost leptání oxidů křemíku. Závislosti na koncentraci pro jednotlivé druhy křemíkových oxidů jsou uvedeny na obrázku 42. V grafu jsou oranžově vyznačeny body měření rychlosti leptání provedené v naší laboratoři. Je zřejmé, že dobře kopírují již publikovanou závislost pro leptání termického oxidu. V grafu je také vidět, že rychlost leptání čistého křemíku je velmi nízká a pro koncentrace nižší než 10 % HF neměřitelná. Roztok kyseliny HF tedy nemá významné leptací účinky na povrch čistého Si.



Obrázek 42. Rychlost leptání různých křemíkových oxidů jako funkce koncentrace HF. Oranžové body vyznačují měření rychlosti leptání provedené v naší laboratoři. Převzato z [31].

Dle koncentrace HF roztoku se také mění konečná podoba terminovaného povrchu a ubývá vazeb terminovaných atomy H ve prospěch terminace atomy F. Pokud je vzorek leptán dostatečně dlouhou dobu tak, aby byl odleptán veškerý oxid, pak počet atomů F vyskytujících se na vzorku (volných nebo vázaných) je ovlivňován pouze koncentrací roztoku. Závislost poměru F/Si na koncentraci HF publikovaný v [28] je na obrázku 43. Výsledky měření Si povrchu leptaného v 40% a 2% HF uvedené v tomto článku tuto skutečnost také potvrzují. Pro 40% roztok je dle našich měření čistého fluoru (hm. 19) 13× více, než pro roztok 2%.



Obrázek 43. Poměr F/Si na terminovaném povrchu v závislosti na koncentraci roztoku HF. Převzato z [28].

Pro získání atomárně hladkého povrchu Si je dobré provést leptání roztokem s vhodným selektivním leptacím účinkem. V průběhu let byla testována řada roztoků (kyselých i zásaditých), jež lze nalézt v literatuře [31]. Jako nejčastěji používaný je pufrovaný roztok NH_4F a HF. Základní vlastnost pufru je, že dokáže v určitém rozmezí udržet pH nezávisle na koncentraci roztoku. Ta je zde využita ke zvýšení pH koncentrované kyseliny HF ($\text{pH} \approx 2$) na hodnotu $\text{pH} \approx 5-7,8$.

U vzorků připravených leptáním v roztoku $\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}$ (1:5) byly sledovány velmi dobré vlastnosti povrchu [29], [33]. Dokonalost povrchu byla zkoumána pomocí změn v polarizovaném IR absorpčním spektru zachycujícím valenční vibrace Si-H vazby. V zásadě byly s narůstajícím pH absorpční píky ostřejší a byla jednodušší identifikace částic na schodech a terasách. Zvyšování pH roztoku způsobilo zostřování píky monohydridů v porovnání s Si leptaným v roztoku HF ($\text{pH} \approx 2$), kde byla zaznamenána přítomnost dalších skupin (monohydridy, dihydridy, trihydridy). Z měření vyplynulo, že největší rychlost odleptávání izolovaných defektů je na rovinách (111) a nejmenší na ideálním vodíkem terminovaném povrchu Si(111).

2.8.1 Leptání Si v HF kyselině

Experiment byl prováděn v UHV aparatuře se základním tlakem 4×10^{-8} Pa, kde byla také umístěna měrka tlaku. Hmotnostní spektrometr QMS 200M se nacházel v komůrce diferenciálně čerpané pomocí iontových vývěv a tato komůrka byla s hlavní komorou spojena otvorem o průměru 3 mm. Vzdálenost vzorku od otvoru byla 1 mm. Pro experimenty byl použit vodivý Si(111) o specifickém odporu $0,001 \Omega \cdot \text{cm}$, dopovaný borem, který byl ohříván přímým průchodem proudem.

Měřené vzorky Si desek s vrstvou nativního oxidu o tloušťce 2 nm, byly leptány v 2% a 40% roztoku kyseliny fluorovodíkové po dobu jedné minuty a poté opláchnuty demineralizovanou vodou. Prezentovaná měřená data bylo možné reprodukovat s přesností cca 20 %, což nasvědčovalo nerovnoměrnému rozložení měřených částic na povrchu vzorku.

Při měření vzorků připravených leptáním v 2% HF po dobu 1 minuty jsme objevili píky na hmotnostech 31 a 81 amu se shodným charakterem desorpce. Hmotnost 81 amu byla sledována pro případnou detekci fragmentu kyseliny sírové HSO_3 , ostatní její fragmenty však zaznamenány nebyly. Po důkladném prověření byla přítomnost kyseliny zavržena a jako jediné možné vysvětlení souvislosti desorpce částic s hmotností 31 a 81 amu se ukázala možnost přítomnosti částic obsahujících C a F, kdy na hmotnosti 31 amu detekujeme částice CF a na hmotnosti 81 amu částice C_2F_3 .

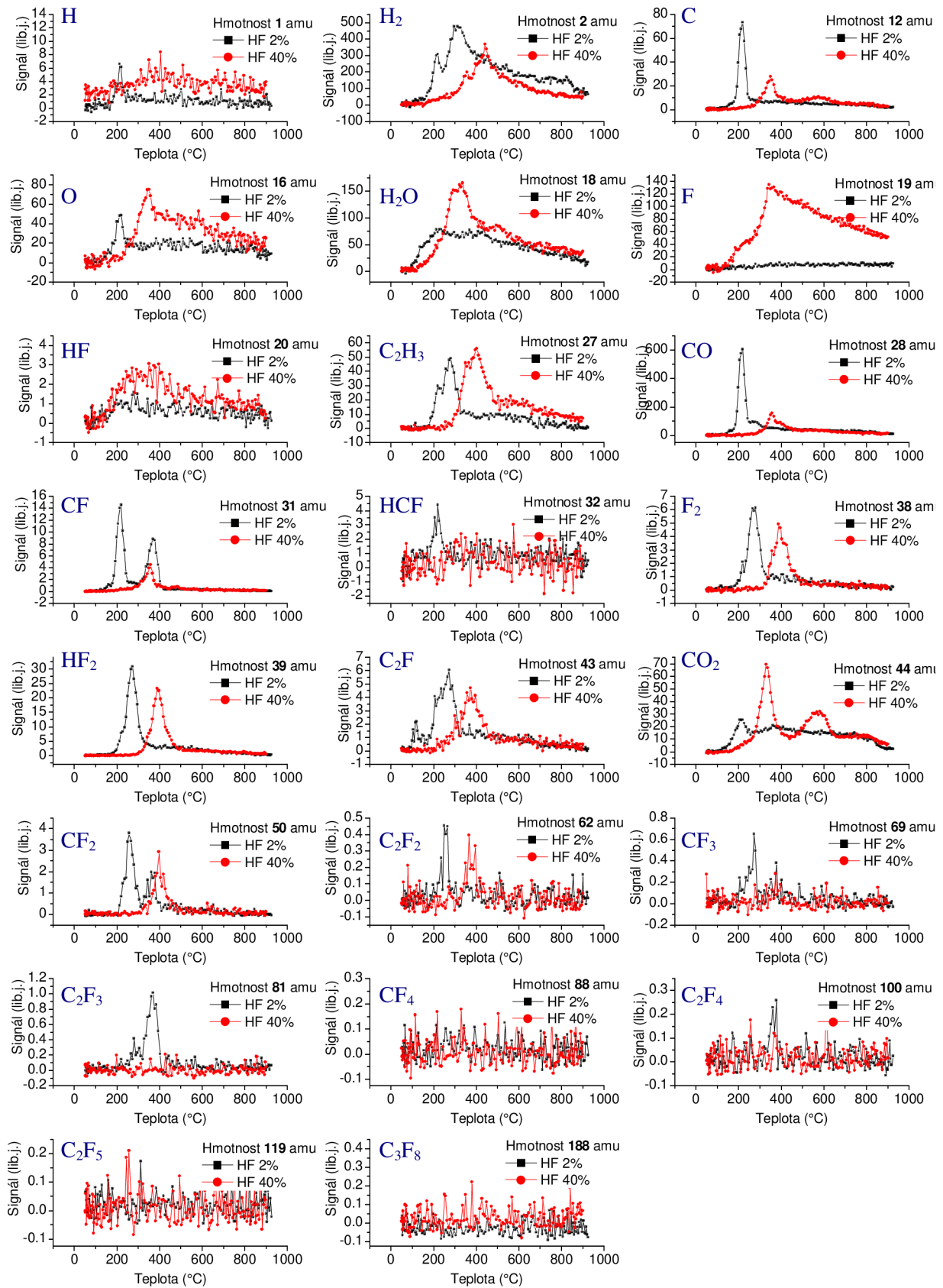
Částice C_xF_y vznikají zřejmě reakcí přítomných částic C_xH_y v důsledku energeticky výhodnější vazby C–F (viz část 4). Proto jsme vybrali možné kombinace C_xF_y (viz tabulka 1) a zjišťovali jejich možnou přítomnost u vzorků leptaných v 2% a 40% HF a zároveň jsme sledovali poměr terminace povrchu atomy H a F.

Tabulka 4. Výčet hmotností s pravděpodobným výskytem desorpčního píku.

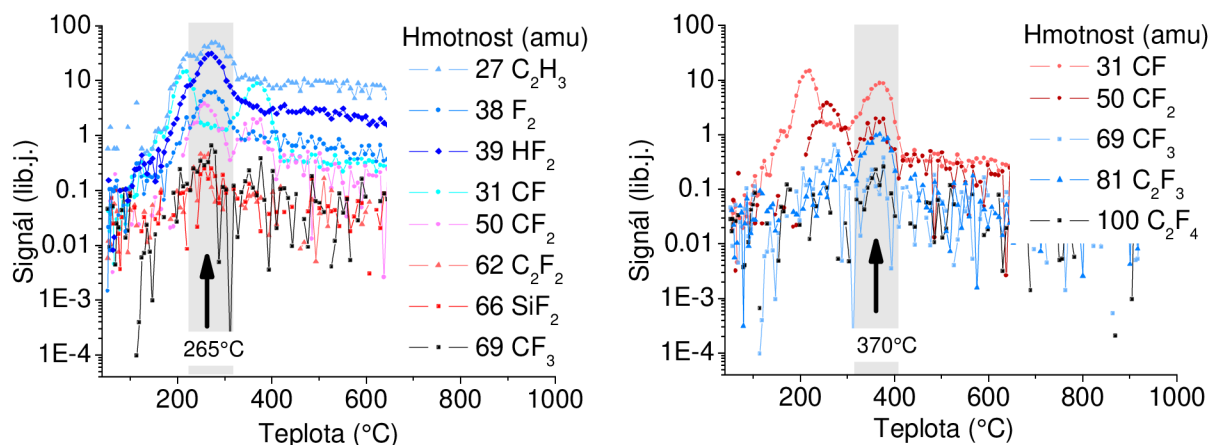
částice	m (amu)	Přítomnost píku		
		2% HF		40% HF
		264°C	369°C	400°C
HF	20			
HF ₂	39	●		●
CF	31	●	●	●
CF ₂	50	●	●	●
CF ₃	69	●	●	●
CF ₄	88			
C ₂ F	43			
C ₂ F ₂	62	●		●
C ₂ F ₃	81	●		
C ₂ F ₄	100	●		
C ₂ F ₅	119			
C ₃ F ₈	188			

TDS měření uvedená na obrázku 45 možnost tvorby vazeb C–F plně potvrzují. Přítomné píky na hmotnostech C_xF_y také jasně prokázaly pro 2% HF stejný charakter desorpce. Desorpce proběhla ve dvou stupních. Desorpci pouze za nižší teploty (265 °C) vykazovaly pouze signály na hmotnostech 38 a 39 amu, což odpovídá částicím F_2 a HF_2 . Tyto částice mají nízkou desorpční energii a vzhledem ke své vyšší koncentraci „strhávají“ i ostatní přítomné částice C_xF_y (viz obrázek 45 vlevo). Nemalé množství částic však na povrchu Si zůstává (v důsledku vyšší desorpční energie) a desorbují až za teploty 370 °C (viz graf vpravo na obrázku 45). Při této teplotě desorbují zejména těžší částice jako C_2F_3 a C_2F_4 .

Pro posouzení vlivu koncentrace kyseliny fluorovodíkové na přítomné zbytkové částice jsme také měřili desorpci vzorku leptaného 1 minutu v 40% HF kyselině (obrázek 44 červené křivky). Z grafů je zřejmé, že v porovnání s leptáním v 2% HF je přítomno méně druhů částic a že celkový objem těchto desorbovaných částic je výrazně nižší s výjimkou desorpce atomů F (obrázek 44 – graf 19 amu), což odpovídá závislosti poměru F/Si na koncentraci HF (obr. 43). To je zřejmě důsledkem méně intenzivních reakcí C–F při vysoké koncentraci HF v 40% roztoku.



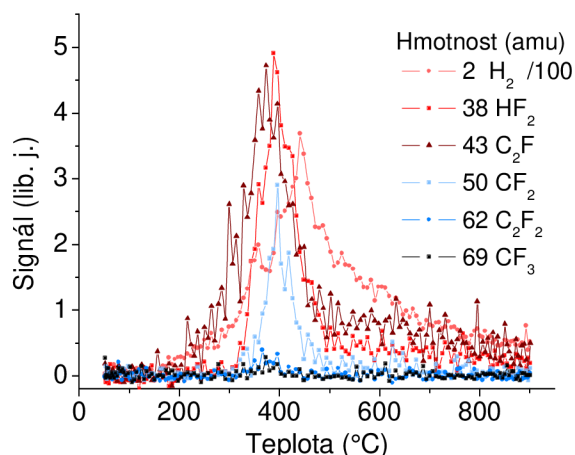
Obrázek 44. Porovnání desorpce vzorků Si leptaných v 2% HF (černé křivky) a 40% HF (červené křivky). U uvedených měření je vždy odečtena hodnota pozadí.



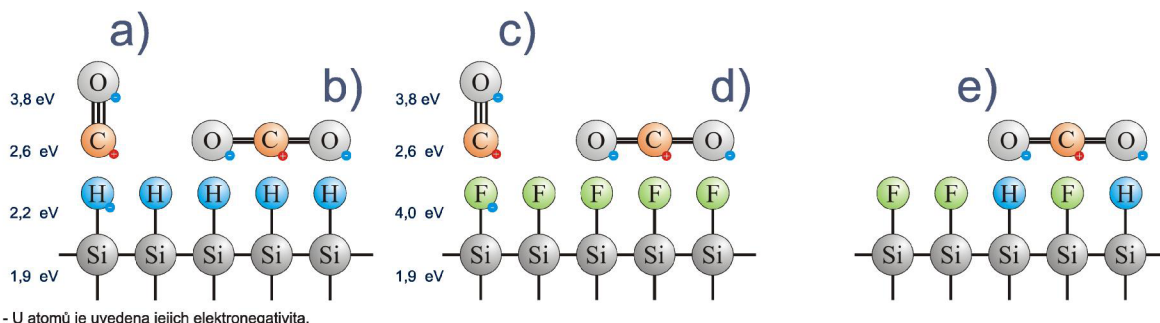
Obrázek 45. Porovnání desorpčních píků vzorku Si leptaného v 2% HF. Píky s maximem na teplotě 265 °C jsou v levém grafu a píky s maximem na teplotě 370 °C jsou v grafu pravém.

Porovnání zaznamenaných píků C_xF_y u vzorku leptaného v 40% HF je vidět na obrázku 46. V tomto případě desorpce všech C_xF_y částic proběhla okolo stejné teploty 400 °C, což je vyšší teplota než u 2% HF, tzn. desorpční energie je větší nežli v případě obou píků v grafu na obrázku 45. Zaznamenaný byl také menší počet druhů částic C_xF_y oproti vzorku leptanému v 2% HF a částice s hmotností nad 69 amu nebyly zaznamenány.

Obrázek 46. Porovnání desorpčních píků vzorku Si leptaného v 40% HF. Píky s maximem na teplotě 400 °C.



Další zřejmá spojitost je mezi množstvím přítomných částic H_2O a množstvím přítomného F na povrchu Si. Dvojnásobné množství desorbovaných částic u vzorku leptaného v 40% HF může souviset zejména s větším množstvím terminovaných vazeb F, protože čistý H terminovaný povrch je hydrofobní a vazebná energie vody je na takovém povrchu nízká.



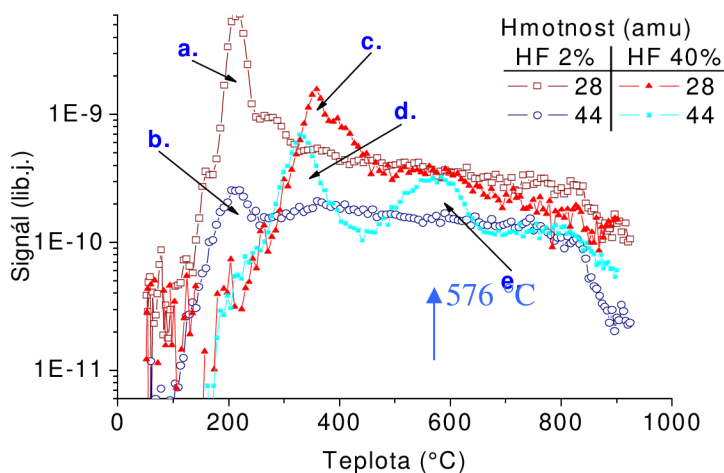
Obrázek 47. Předpokládaná pozice částic na terminovaném povrchu Si pro možné kombinace fyzisorpce molekul CO a CO_2 na leptaném povrchu Si. Autor předpokládá silnější vazbu na povrchu pasivovaném atomy F. Kombinace a)-e) odpovídají píkům na obr. 48.

Možné vysvětlení desorpce C_xF_y částic až za teploty 400 °C by mohlo poskytnout porovnání desorpce na hmotnostech 28 a 44 amu (molekul CO a CO_2) na obrázku 48. V grafu vidíme vždy

související dvojici píků CO a CO₂ pro jednotlivé vzorky. U desorpce ze vzorku leptaném v 40% HF jsou však tyto píky posunuty do vyšších teplot a s tím je spojena i větší desorpční energie těchto částic. Větší vazebná energie by pak mohla souviset s vazbou těchto částic na F terminovaném povrchu, jak je naznačeno na obrázcích 47c a 47d.

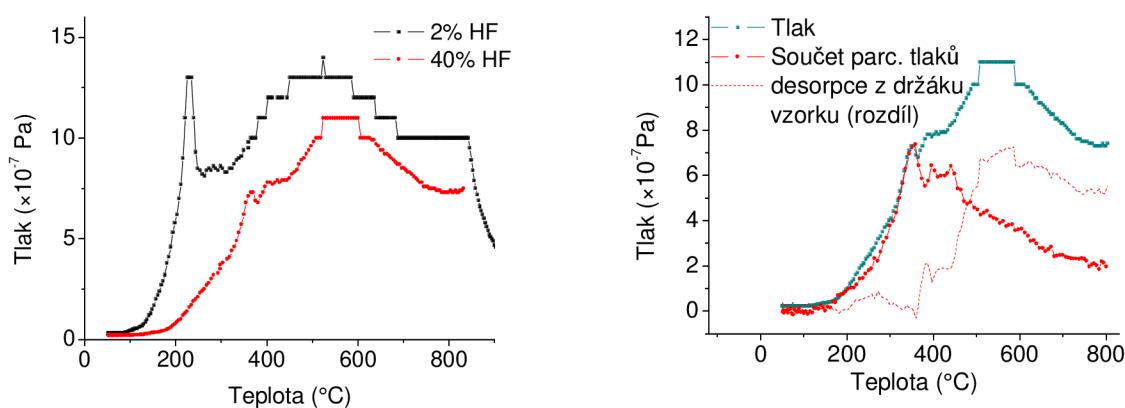
U vzorku leptaném ve 40% HF je přítomen navíc pík na hmotnosti 44 amu s teplotou 576 °C pro maximum. Hypoteticky tento pík odpovídá desorpci molekul CO₂ vázaných iontovou vazbou naznačenou na obrázku 47e. Jak je na tomto obrázku ukázáno, molekula CO₂ může být navázána na kombinaci pasivačních atomů H a F, a tato vrstva má zřejmě spojitost se zvýšením desorpční energie pro přítomné částice. Odhad vazby molekul je však pouze spekulativní a je třeba ho ověřit ab-initio výpočty.

Obrázek 48. Srovnání signálů hmotností souvisejících s CO a CO₂ pro leptací kyselinu HF obou koncentrací.



Vzorky můžeme také porovnat z pohledu celkové desorpce částic. To je uvedeno na obrázku 49 vlevo. Signál měření tlaku v komoře vzorku ukazuje asi o třetinu větší desorpci částic ze vzorku leptaném v 2% HF. To opět ukazuje na větší přítomnost částic na tomto povrchu, než na vzorku leptaném v 40% HF.

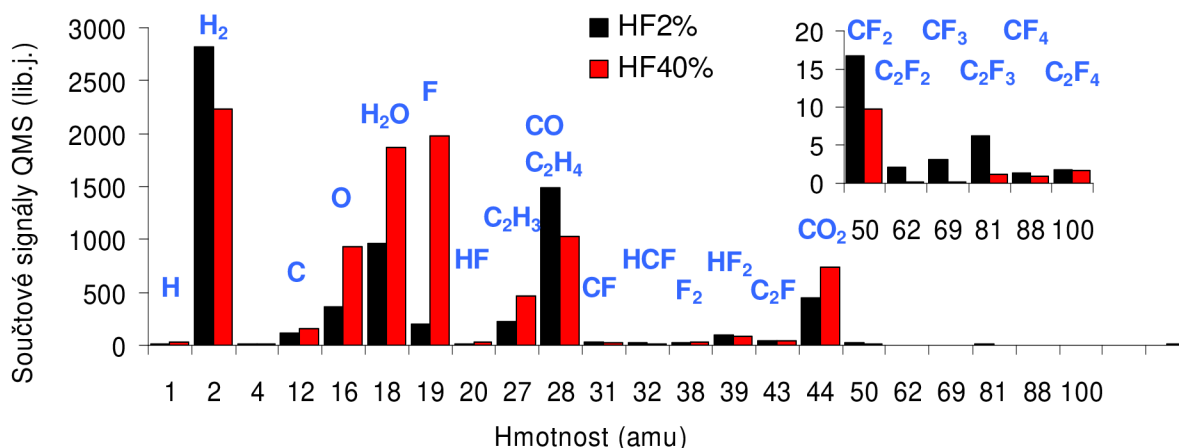
Obrázek 49 vpravo ukazuje srovnání měření ionizační měřky a součet měřeného signálu QMS u vzorku leptaném v 40% HF na všech zaznamenávaných hmotnostech. Z grafu je patrné, že měření hmotnostního signálu neovlivňuje desorpce z držáku vzorku. Částice desorbované z držáku vzorku jsou odstíněny diferenciálním otvorem sekundární komory a mohou se projevit pouze v měření desorpce částic v hlavní komoře.



Obrázek 49. Porovnání tlaku při desorpci vzorků leptaných v 2% HF a v 40% HF kyselině (vlevo). Srovnání tlaku v hlavní komoře pro měření vzorku leptaném v 40% HF a součtu všech měřených signálů QMS (vpravo).

Další pohled na desorpci z těchto dvou vzorků přináší graf porovnání plochy desorpčních křivek jednotlivých hmotností. Na obrázku 50 vidíme, že nejvýraznější rozdíl je v množství resorbovaného fluoru (hmotnost 19 amu). U vzorku leptaného v 40% HF je fluoru 10× více. Dále je u tohoto vzorku

dvojnásobné množství CO₂ (44 amu), H₂O (18 amu), C₂H₃ (27 amu), C (44 amu) a O (44 amu). Oproti tomu vodíku (hmotnost 2 amu) je u vzorku leptaného v 2% HF o pětinu více.



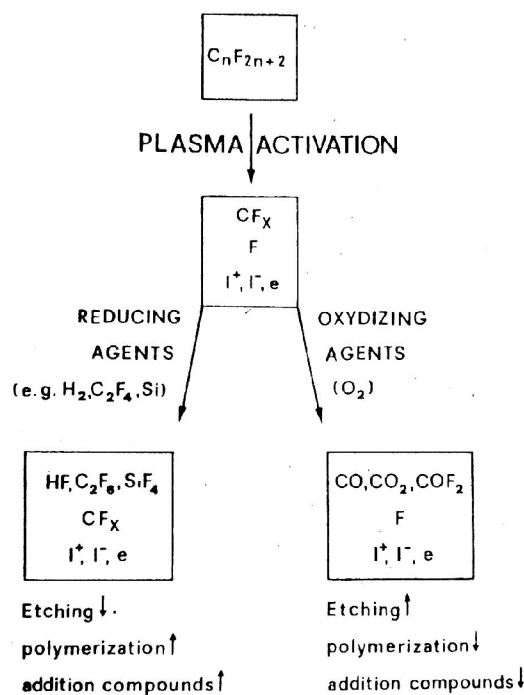
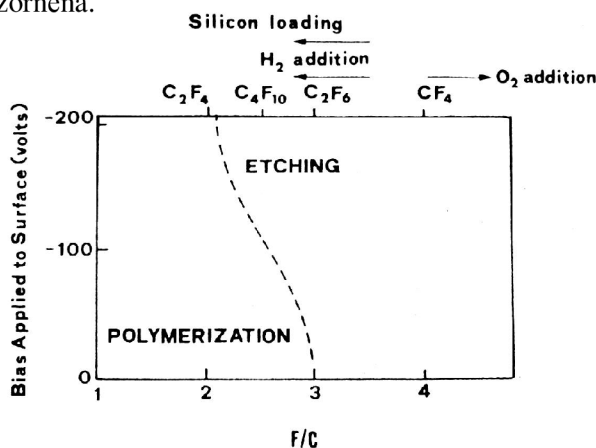
Obrázek 50. Porovnání ploch pod desorpčními křivkami měřených hmotností pro vzorky leptané v 2% a 40% kyselině.

2.8.2 Sloučeniny fluoru a uhlíku (fluorouhlíky)

Kromě pasivace se povrch Si při použití kyseliny HF také leptá. Přítomnost iontů F⁻ v leptacím roztoku HF (viz obr. 41) může vést za určitých podmínek k polymerizačnímu procesu na povrchu Si.

Z měření vzorku leptaného v HF je patrné, že vznikají rovněž fluorouhlíkové částice C_xF_y (viz např. obr. 44 a 50). Na povrchu Si destičky zřejmě při leptání existují vhodné podmínky ke slučování uhlíku a fluoru do vyšších stupňů molekul, jako je tomu u procesu polymerizace. Také skutečnost, že je značný rozdíl mezi produkty zaznamenanými při použití 2% a 40% HF, naznačuje závislost na poměru HF:H₂O.

Je tedy možné obdobně předpokládat, že v případě 2% roztoku HF dochází na povrchu Si k částečné polymerizaci a vznikají částice C_xF_y. Při depozici vrstev pomocí plazmou polymerizovaných fluorinových monomerů (PPFM), která je poměrně dobře prozkoumána, je rozhodujícím faktorem poměr fluoru a uhlíku. Na obrázku 51 je tato skutečnost graficky znázorněna.



Obrázek 51. Hranice mezi polymerizačními a leptacími podmínkami jako funkce poměru fluoru a uhlíku dodávaného do procesu (vlevo) a efekt přidání dalšího plynu do freonu na leptací/polymerizační účinek zapáleného výboje [26] (vpravo).

Na rozdíl od plazmové polymerace na křemíkovém povrchu nedochází k výboji a také nemáme žádný aktivační zdroj potřebný pro aktivování částic. Oproti PPFM však jako zdroj částic není plyn (C_2H_4 , CH_4), ale molekuly přítomné na povrchu obsahující atomy uhlíku (CO , CO_2 , CH_x , C_2H_x). Z těchto uhlíkových částic do procesu patrně vstupují zejména uhlovodíky, u kterých zřejmě dochází k reakci při níž jsou atomy H nahrazovány atomy F. Tento proces je naznačen v ternárním diagramu na obrázku 52.

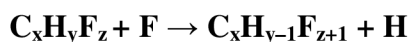
Ke slučování může však docházet při samotném procesu leptání, kdy při exotermním procesu vzniká dostatečné teplo i pro aktivaci slučovací reakcí.

Naše předběžná měření uvedená v následující kapitole dostatečně prokázala, že při malé koncentraci HF kyseliny (2% HF), kdy je poměr F a zbytkového C¹ malý, vznikají spíše částice s vyšší hmotností a dochází zřejmě částečně k procesu polymerizace. Naproti tomu u vzorku s velkým poměrem F a C při leptání 40% HF kyselinou převládá proces leptání a F vytváří s C jednodušší sloučeniny. Přítomnost poměrně velkého množství fluoru je také vidět v signálu F (19 amu), kdy u vzorku leptaného 40% HF kyselinou se vyskytl velký pík.

Tabulka 5. Disociační energie vazby C–F v porovnání s ostatními uhlo halogenidy [34].

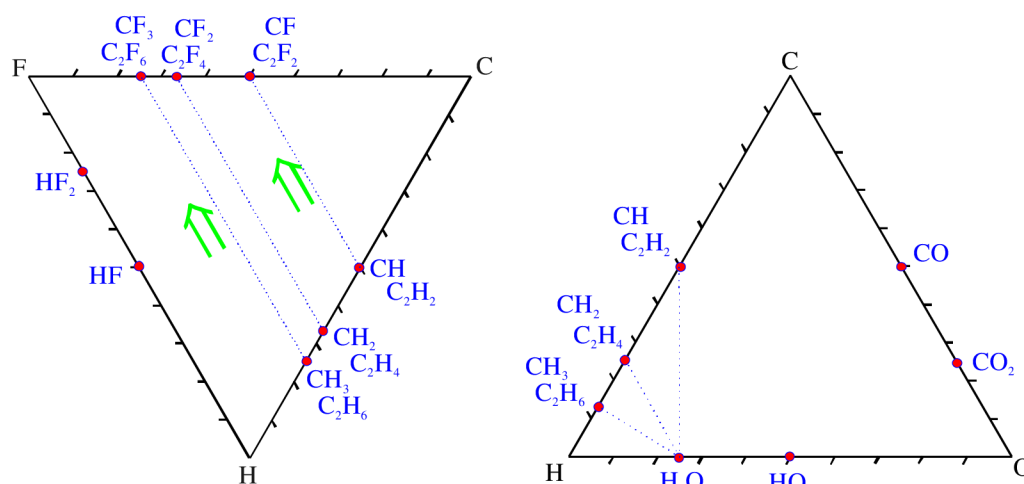
Disociační energie	(kJ/mol)	(eV)
C–H	338	3,50
C–F	552	5,72
C–Cl	397	4,11
C–B	288	2,98
C–I	209	2,17

Dalším vodítkem podporujícím předpokládaný proces polymerizace na povrchu může být pohled na vlastnosti vazeb uhlíku s halogeny. Délka vazby C–F je typicky okolo 1,4 Å. Tato délka je nejmenší u tohoto typu vazby a je srovnatelná s délkou C–H vazby. Vazba C–F má velký dipólový moment a také vazebná síla je větší než u ostatních vazeb uhlíku s halogeny (tab. 5). Reakce



je exotermní ($\Delta H = -70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -0,73 \text{ eV}$) a uvolněná energie může být hnacím motorem probíhající polymerizace. Vedlejším produktem těchto reakcí tak mohou být také částečně zreagované C_xF_y . Schématické znázornění reakcí tohoto typu v ternárním diagramu je na obrázku 52.

¹ C přítomný na vzorku může pocházet ze vzduchu (CO a CO_2) nebo z kontaminace leptacích a oplachovacích lázní uhlíkovými sloučeninami.



Obrázek 52. Přítomné molekuly obsažené v leptacím 2% roztoku kyseliny HF vyznačené červenými body v ternárních diagramech, které vyjadřují poměry mezi atomy C, H a F (vlevo) a atomy C, H a O (vpravo). Zeleně je naznačena předpokládaná přeměna přítomných molekul C_xH_y na molekuly C_xF_y .

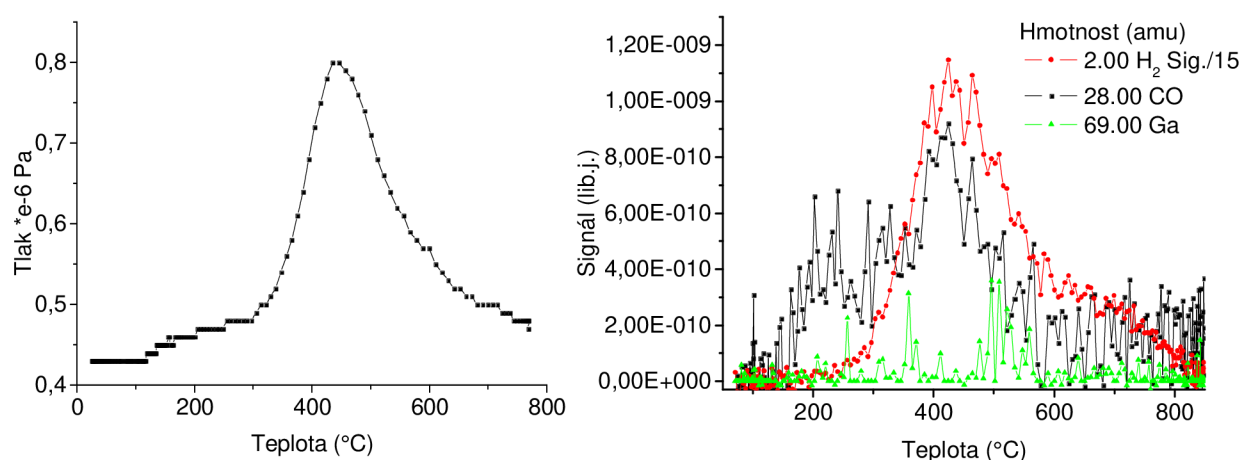
Závěr:

Při měření byla zjištěna přítomnost molekul vzniklých slučováním C a F. Přítomnost částic C_xF_y o vysokých hmotnostech naznačuje, že na povrchu dochází vedle procesu leptání také částečně k polymerizačnímu procesu. Tento proces je málo intenzivní a je na hranici citlivosti metody TDS.

2.9 Desorpce vodíku

2.9.1 Měření desorpce H₂ u vrstev Ga a CO₂ na povrchu Si

Při měření desorpce tenkých vrstev galia z povrchu Si byl i při nízkém stupni pokrytí (několik monovrstev Ga) zaznamenáván stále stejný pík v záznamu tlaku (obrázek 53 vlevo). Tento pík nesouvisel s píky desorpce Ga (hmotnosti 69 a 71 amu) a byl ztotožněn s přítomností H₂ (hmotnost 2 amu) na povrchu Si. V této kapitole jsou uvedeny vybrané informace o vrstvě H/Si(111)-7×7 a pravděpodobný původ neočekávaných experimentálních dat.



Obrázek 53. Desorpce dvou monovrstev Ga z povrchu Si(111). Záznam průběhu tlaku v hlavní komoře (vlevo). Záznam průběhu signálu na jednotlivých měřených hmotnostech (vpravo). Z grafu je zřejmé, že na povrchu převládají molekuly H₂ a CO.

Z technologického hlediska hraje interakce vodíku s povrchem Si důležitou roli při výrobě polovodičových zařízení na bázi Si, a to například u metody depozice z plynné fáze (CVD). Vodík se také používá k neutralizaci volných vazeb v objemu Si, které vznikají v místě vakancí krystalové mřížky [35].

Molekulární vodík H₂ má oproti atomárnímu vodíku H velmi malý koeficient ulpění. Jedním z důvodů je poměrně velká aktivační energie disociační adsorpce těchto částic. Aby vznikly samostatné Si–H vazby, musí se přerušit vazba mezi vodíky ($E_{vazby} = 4,5$ eV). Proto při pokojové teplotě v podmínkách UHV nedochází k chemisorbčnímu pokrytí povrchu křemíku vodíkem, i když v RGA spektru UHV komory je molekulární vodík detekován ve velké míře¹.

Adsorpce atomárního vodíku může nastat v případě použití ionizační měřky v UHV aparatuře, kdy na jejím ionizačním vlákne dochází k disociaci přítomného H₂.

Průkazný vliv ionizační měřky je zřejmý z TDS měření adsorpce CO₂ napouštěného do UHV komory (obr. 54). Nejprve byl vzorek otočen směrem k ionizační měrce, umístěné ve vzdálenosti 10 cm, při tlaku² 1×10^{-4} Pa po dobu 5 minut, což odpovídá dávce 255 L³. Wolframové žhavicí vlákno měřky při proudu 10 mA mělo teplotu v rozmezí 1500–1800 °C. Poté byla sledována desorpce z tohoto vzorku a tlak byl měřen pouze měrkou se studenou katodou (PKR 251 - systém invertovaného

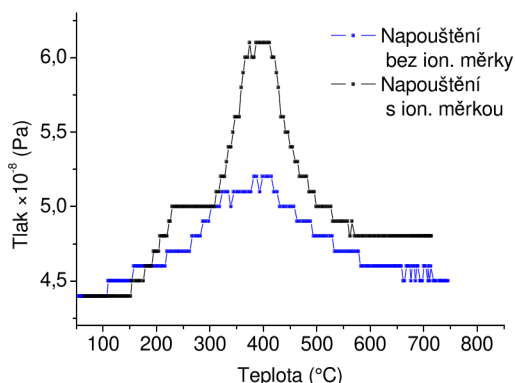
¹ Píky vodíku (1 a 2 amu) jsou vidět například v RGA spektru na obr.16. Pík H₂ je nejvyšší a poměr H₂/H je přibližně 100. Měření bylo prováděno při zapnuté ionizační měrce vakua.

² Při tlaku 5×10^{-8} Pa byla přítomnost vodíku zaznamenána až po několika hodinách.

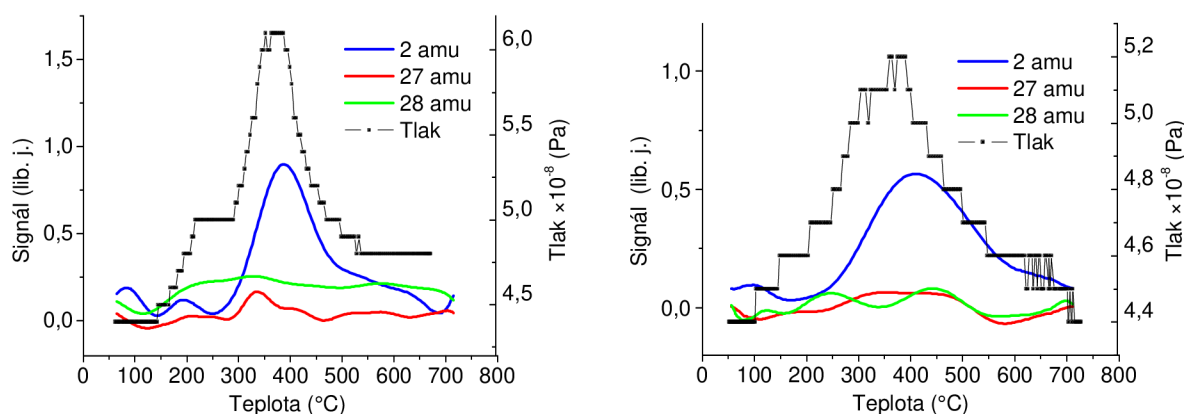
³ 1 L = 1 Langmuir odpovídá expozici tlaku plynu 1×10^{-6} torr ($1,3 \times 10^{-4}$ Pa) po dobu $t = 1$ s.

magnetronu), kdy dochází k ionizaci výrazně méně (obr. 55 vlevo). Experiment byl následně zopakován s vypnutou ionizační měrkou (obr. 55 vpravo). Porovnání měření tlaku při desorpci obou případů je na obr 54.

Obrázek 54. Vzorek vystavený tlaku 1×10^{-4} Pa po dobu 5 min (dávka 255 L). Porovnání desorpce adsorbované vrstvy s vlivem a bez ovlivnění ionizační měrkou se žhaveným vláknem.



Na obrázku 55 vidíme desorpční píky měřené QMS společně s měřením tlaku měrky PKR 251. Pík H_2 (2 amu) je měřen v obou případech, při vystavení ionizační měrce má však $2 \times$ větší plochu. To potvrzuje vliv měrky vakua na tvorbu atomárního vodíku. V případě měření s vypnutou měrkou tlaku může být slabým zdrojem atomárního vodíku použitá měrka se studenou katodou a také ionizační vlákno QMS.



Obrázek 55. V grafech jsou měřené signály desorpce H_2 (2 amu), C_2H_3 (27 amu) a CO (28 amu). Vzorek exponovaný při zapnuté ionizační měrce (vlevo). Vzorek exponovaný při vypnuté ionizační měrce (vpravo). Signály 2, 27 a 28 amu byly pro přehlednost vyhlazeny.

Přítomnost molekul CO souvisí s napouštěním CO_2 do komory a dochází také k adsorpci přítomných uhlovodíků C_xH_y v aparatuře. Ty měříme na hmotnosti 27 amu, které neodpovídá žádný jiný pozorovaný fragment kromě měřeného C_2H_3 .

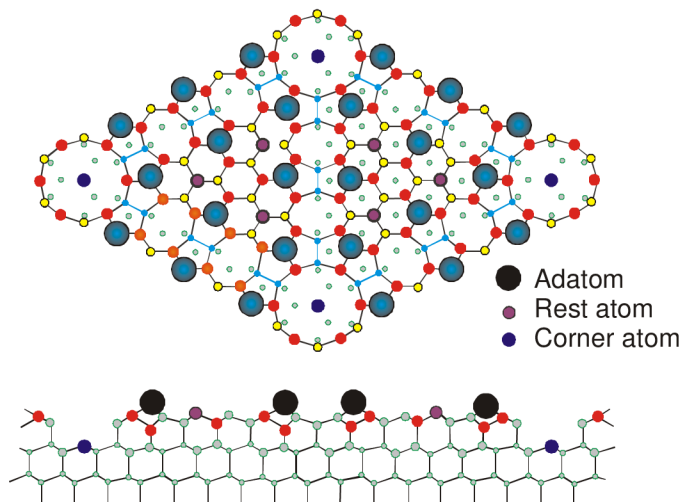
Přítomnost částic CO_2 na povrchu Si nebyla v případě vypnuté ionizační měrky detekována. Vzhledem k malému množství desorbovaného množství molekul CO a C_xH_y v tomto experimentu jsou signály velmi slabé, avšak nárůst CO a H_2 vlivem zapnuté ionizační měrky je zřejmý. V porovnání s grafem vlevo, kde částice CO a H_2 nejsou zaznamenány. To ukazuje na souvislost přítomnosti vodíkové vrstvy na Si povrchu s adsorpcí částic CO .

2.9.2 Povrch křemíku terminovaný vodíkem

Pro hydrogenaci křemíkových povrchů se používají dvě metody. Chemickou metodou je ex-situ leptání vzorku Si ve vodném fluorovodíku. Takto je získán vysoce kvalitní křemíkový povrch terminovaný vodíkem. Tato metoda má výhodu zejména ve své jednoduchosti. Pro realizaci druhé metody je třeba UHV komora se zdrojem atomárního vodíku, který se adsorbuje na atomárně čistý křemíkový povrch.

Interakce vodíku s povrchem Si(111) s rekonstrukcí 7×7 byla již důkladně prozkoumána experimentálně i teoreticky [36]. Při hydrogenaci povrchu Si(111)- 7×7 jsou nejdříve obsazovány

volné křemíkové vazby (tzv. dangling bonds) „adatomů“ Si, které jsou přítomny na povrchu a mají téměř nulovou aktivační bariéru ($< 0,03$ eV). Ideální povrch Si(111)- 7×7 má 19 volných vazeb, z nichž je 12 „adatomů“, 6 „rest atomů“ a 1 rohová vakance (viz obrázek 56). Při pokrytí monovrstvou vodíku je obsazeno právě těchto 19 volných vazeb. Pomocí výpočtů DFT vycházejících ze základních principů kvantové mechaniky [37] byly spočítány hodnoty vazebných energií adatomů $E_v = 2,9$ eV, rest atomů $E_v = 3,2$ eV a rohových vakancí $E_v = 3,5$ eV.



Obrázek 56. Schématické znázornění povrchu Si(111)- 7×7 .

Jak už bylo řečeno, molekulární vodík H_2 je mnohem méně reaktivnější, než vodík atomární. Díky extrémně nízké adsorpci molekulárního vodíku bylo měření koeficientu ulpění velmi problematické a umožněno bylo až použitím metody SHG (Second-Harmonic Generation) s citlivostí 0,01 ML. Získaný koeficient ulpění vzrůstá s teplotou a to z 2×10^{-9} při 580 K na 2×10^{-6} při 1050 K [38].

Nyní budou zkráceně uvedeny dva podobné popisy desorpčního procesu a příslušné vazebné energie.

První uvádí Farjaf a kol. [39], kdy je měřeno uvolněné teplo kalorimetrem. Proces desorpce popisuje ve dvou krocích. Nejprve vzniknou dvě volné vazby Si (DB) za současného vzniku molekuly H_2 . V druhém kroku dojde k rekombinaci dvou volných vazeb Si. Z uvedeného je odvozen vztah

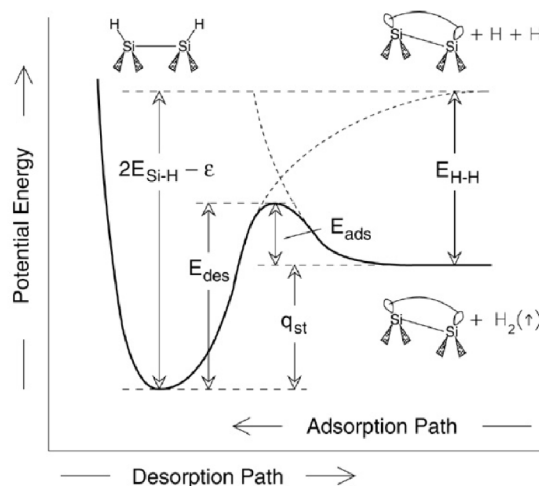
$$E_{(Si-H)} - E_{(DB)} \approx \frac{1}{2} E_{(H_2)} - Q = 2,21 \text{ eV}/(\text{H atom}),$$

kde $E_{(Si-H)}$ je vazebná energie vazby Si-H, $E_{(DB)}$ energie potřebná pro vznik volné vazby (DB), $E_{(H_2)}$ je vazebná energie atomů H v molekule H_2 a Q je uvolněná energie. Ta je v porovnání s ostatními energiemi malá (50 meV/H atom) a tudíž nemá zřejmě praktický význam. Ze znalosti teoreticky zjištěné hodnoty $E_{(Si-H)} = 3,6$ eV pak byla určena energie volné vazby $E_{(DB)} = 1,15$ eV.

Další popis uvedený Dürrem a kol. [41] je na obrázku 57. Zde byla uvažována energetická náročnost adsorpce molekulárního H_2 v porovnání s desorpce: $E_{ads} = E_{des} - q_{st} = 0,7$ eV, která dobře popisuje nízký koeficient ulpění H_2 oproti H. Jednotlivé hodnoty energií popsány v obrázku 57 jsou uvedeny v tabulce 6. Dle obr. 57 potom platí vztah mezi energií adsorbovaného a desorbovaného H:

$$E_{(Si-H)} - \varepsilon = \frac{1}{2}(q_{st} + E_{(H-H)}).$$

Obrázek 57. Schéma rekombinativní desorpce a disociativní adsorpce $H_2/Si(001)$. Převzato z [41].

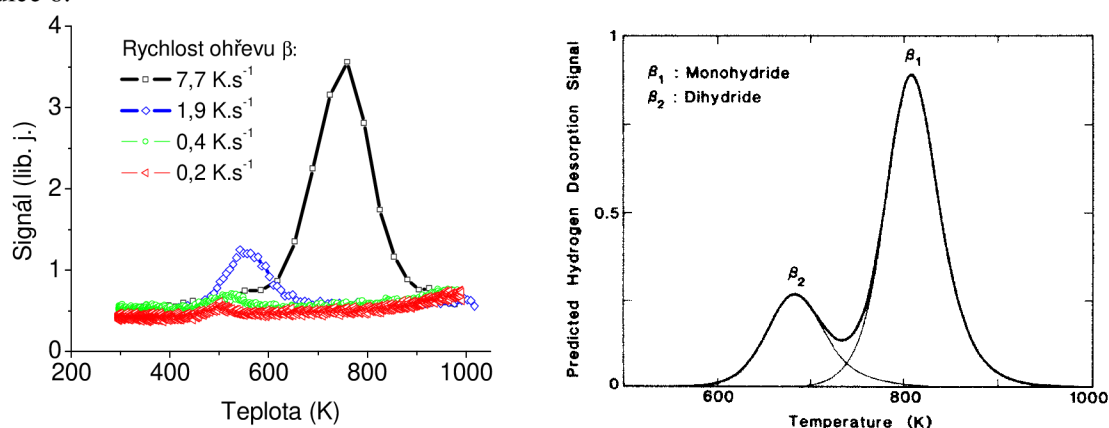


V rovnici je použita energie ϵ , která odpovídá energii spojenou s dalšími změnami na povrchu při adsorbčně-desorbčních interakcích. Tato energie se pohybuje v rozsahu několika desetín eV.

Tabulka 6. Experimentální hodnoty vazebných energií, chemisorpční energie a desorpční a adsorpční energie pro $H/Si(111)-7\times 7$ a $H/Si(001)-2\times 1$. Převzato z [41].

		Si(111)-7×7	Si(001)-2×1
$E_{(H-H)}$	(eV)	4,5	4,5
E_{des}	(eV)	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
q_{st}	(eV)	$1,7 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
$E_{(Si-H)}$	(eV)	3,1	3,2
E_{ads}	(eV)	0,7	0,6

Porovnání desorpce H provedené na jednom vzorku při různých rychlostech ohřevu jsou na obrázku 58 vlevo. Fitováním získaná desorpční energie na 1 atom H je 1,2 eV (viz tabulka 7 v následující sekci), což se dobře shoduje s dvojnásobnou desorpční energií pro molekulu uvedenou v tabulce 6.



Obrázek 58. Porovnání naměřené desorpce H_2 z povrchu $Si(111)$ při různých rychlostech ohřevu (vlevo). Předpokládaný průběh desorpce monohydridů β_1 a dihydridů β_2 dle Gupty a kol. pro rychlost ohřevu $\beta = 6,6 K.s^{-1}$ (vpravo). Převzato z [40].

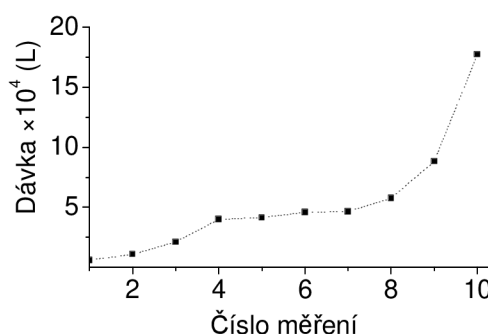
Dále je z obrázku 58 vlevo patrné, že pík desorpce H_2 se pro malé rychlosti výrazně posouvá do oblasti nižších teplot, kde dochází k desorpci dihydridů (viz obr. 58 vpravo). Toto lze přisoudit povrchové difuzi atomů H, kdy dostatečné setrvání na zvýšené teplotě umožňuje vodíkovým atomům se potkávat a vytvářet dihydridy s nižší desorpční energií.

Určitou roli zde také může hrát podpovrchová difuze atomů H, která by vysvětlovala nárůst signálu desorpce při teplotách pod 500 °C pro pomalé ohřevy (obr. 58 vlevo, $\beta = 0,2$ a $0,4 K.s^{-1}$).

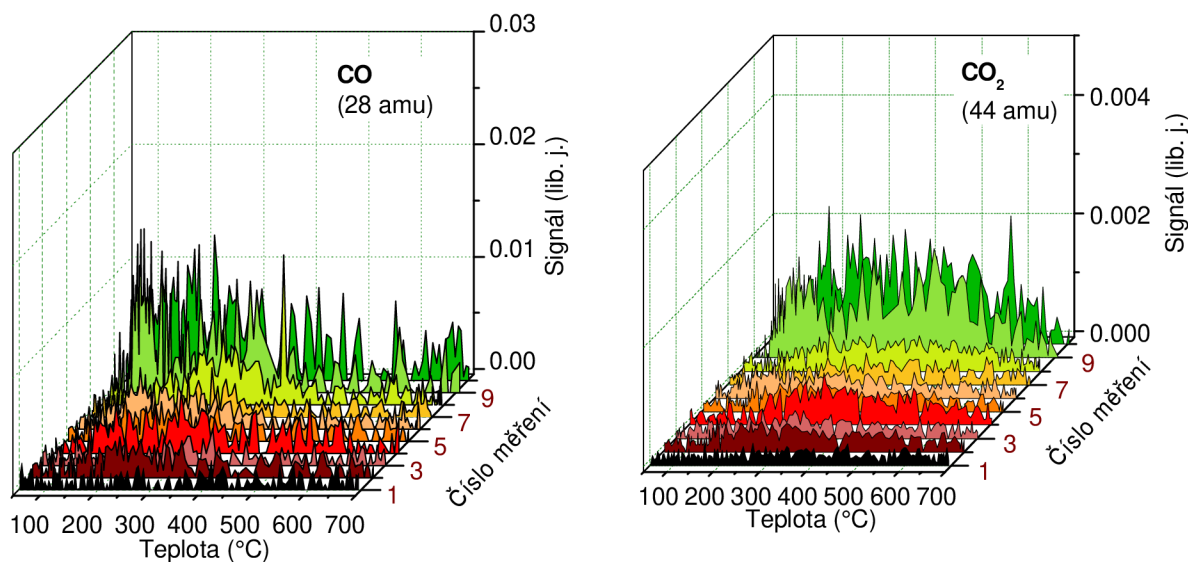
2.10 Desorpce CO a CO₂

Měření čistoty povrchu křemíkových substrátů ukázalo, že při desorpci se uvolňuje velké množství druhů částic (kapitola 2.7). V hmotnostním spektru byly identifikovány tyto molekuly: CO, CO₂, H₂O, C_xH_y, HF, H₂S a NO. Největší intenzity píků byly měřeny na hmotnostech 28 amu a 44 amu. Hmotnost 28 amu odpovídá CO (fragments 12, 16), stejně tak by se však mohlo jednat o atomy Si (28, 29 a 30 amu). Podobně signál na hmotnosti 44 amu neidentifikuje automaticky CO₂ (fragments 12, 16, 28 amu), ale mohl by znamenat desorpci částic SiO (fragments 16, 28, 29, 30, 44 a 45 amu). Rozpad nativního oxidu by měl však začít až při teplotě 670 °C [42]. Zaznamenané píky na těchto hmotnostech vznikají však již při nižších teplotách, a proto předpokládáme, že hmotnosti 28 a 44 amu odpovídají pouze molekulám CO a CO₂.

Obrázek 59. Dávka plynu CO₂ napuštěného do UHV aparatury v jednotkách Langmuirů pro jednotlivá měření.

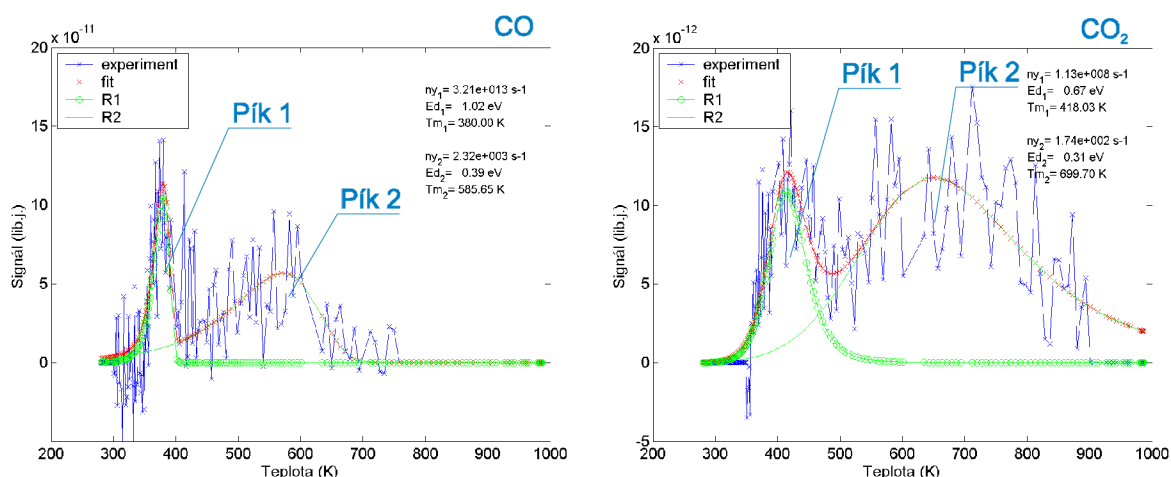


Jak vyplývá z měření uvedených v kapitole 2.7.2, největší koncentrace na povrchu Si dosahují molekuly CO a CO₂. Z tohoto důvodu byla provedena TDS měření tenkých vrstev adsorbovaných na čistém povrchu Si(111)-7×7 při napuštění plynu CO₂ do UHV komory. Uvolnění velkého množství majoritních částic z povrchu ovlivňuje zřejmě i desorpci ostatních částic, jako jsou molekuly uhlovodíků C_xH_y, mechanismem zmíněným v sekci 2.7.2. Naměřené desorpční křivky pro různé dávky CO₂ (viz obr. 59) jsou na obrázcích 60 a 63.



Obrázek 60. Signál desorpce molekul CO (vlevo) a CO₂ (vpravo) pro různé dávky plynu CO₂. U měření číslo 2–8 je pozorovatelný pouze jeden pík ($T_{p1} = 350$ °C) a u měření číslo 9 a 10 se objevil i druhý pík ($T_{p2} = 190$ °C).

Při experimentu bylo nejdříve napuštěno do komory definované množství plynu CO₂, který adsorboval na připraveném čistém povrchu Si(111)-7×7. Po napuštění specifického množství částic byla komora vyčerpána na základní tlak ($p_0 = 2 \times 10^{-7}$ Pa) a následně měřena desorpce molekul CO, CO₂ (obr. 60) a také desorpce molekul H₂ (obr. 63), které byly při těchto měřeních rovněž sledovány. Všechna uvedená měření mají odečten signál pozadí.



Obrázek 61. Fitování píků H_2 , CO a CO_2 u měření číslo 9.

U všech průběhů desorpce můžeme sledovat dva odlišné režimy. U nižších hodnot dávek (čísla měření 1–4) je pozorovatelné minimální množství desorpce částic a desorpční píky nejsou dobře definované. U měření 9–10 byly desorpční píky na sledovaných hmotnostech poměrně dobře definované a bylo je možné fitovat (obr. 61 a tab. 7). V uvedených obrázcích 60 a 63 vlevo lze vidět odlišnosti ve tvaru jednotlivých píků. Maxima píků se posouvají v rozsahu až 20 °C. To ukazuje na nereprodukovatelnost měření způsobenou nelineárním ohřevem vzorku, případně nestejnou adsorpci molekul CO a CO_2 na povrchu Si.

Tabulka 7. Hodnoty aktivačních energií desorpce molekul určených z jednotlivých desorpčních píků u měření číslo 9 a 10.

Měření		H_2^*	CO		CO ₂	
			Pík 1	Pík 2	Pík 1	Pík 2
Měření 9	$E_{des.}(eV)$	1,4	1,0	0,4	0,7	0,3
	$předexp.f.(s^{-1})$	$7,9 \times 10^9$	$3,2 \times 10^{13}$	2300	$1,1 \times 10^8$	170
Měření 10	$E_{des.}(eV)$	1,5	0,8	0,2	0,8	0,2
	$předexp.f.(s^{-1})$	$6,4 \times 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	200	$2,9 \times 10^9$	30

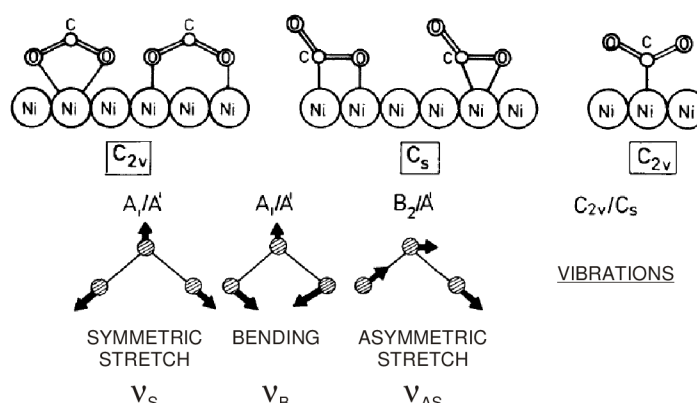
* Parametry pro H_2 jsou získány fitováním desorpční rovnice 2. řádu. Ostatní hodnoty jsou získány fitováním desorpční rovnice 1. řádu.

Z naměřených desorpčních spekter byly dále určeny desorpční energie molekul pro desorpci. Hodnoty této energie jsou uvedeny v tabulce 7. Zjištěné hodnoty v rozsahu přibližně 0,2-1,0 eV u CO a CO_2 poukazují na poměrně silnou vazbu těchto částic. Studium desorpce těchto částic z Si zatím nebyla věnována větší pozornost, většina dosavadních poznatků pochází ze studia adsorpce CO a CO_2 na kovech.

Molekuly CO a CO_2 byly zejména studovány na površích s katalytickými vlastnostmi [42]. Molekula CO je polární a dobře adsorbuje na většině povrchů. Molekula CO_2 je nepolární a na kovech drží fyzisorbčně za nízkých teplot (77K). Tato molekula se může adsorbovat také chemisorbčně, a to buď disociativně při vzniku CO a O , nebo pomocí vazby ionizované molekuly CO_2^- . Vazba CO_2^- na povrchu niklu je schématicky znázorněna na obrázku 62. Obrázek také ukazuje, jak je molekula vlivem ionizace deformována.

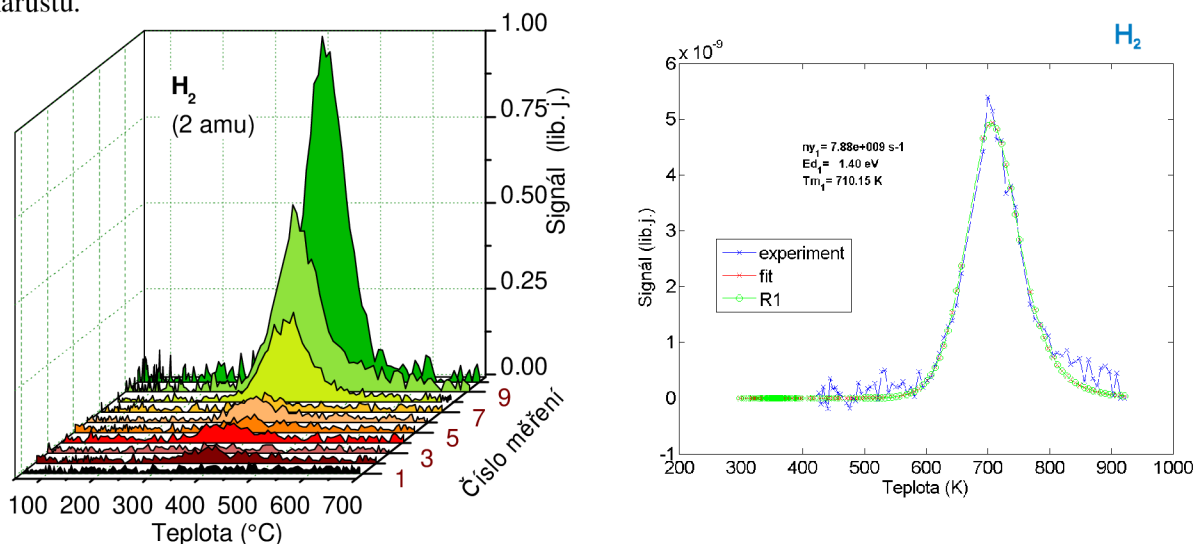
CO_2^{e-} – POSSIBLE COORDINATION SITES

Obrázek 62. Schématické zobrazení vibračních módů ionizované molekuly CO_2^- . Neredukovaná reprezentace vibrací platí pro pozice C_{2v} a C_s . Převzato z [42].



Vzhledem k detekci CO a CO₂, v daném měření je možné, že na povrchu Si dochází k oběma adsorpčním procesům. Proces disociativní adsorpce by vysvětloval přítomnost CO a vazba pomocí iontů CO₂⁻ pak poměrně velkou desorpční energii pro CO₂. Tyto hypotézy by se daly ověřit měřením IR spektroskopie, kterou můžeme zaznamenat vibrace molekul, nebo vzhledem k očekávanému velmi slabému signálu realističtěji pomocí metody EELS.

Dalším získaným poznatkem je patrná souvislost množství desorbovaného CO a CO₂ s množstvím desorbovaného H₂, kterou můžeme vidět v grafu na obrázku 65 (vlevo). Porovnáme-li tento graf s dávkou plynu CO₂ (obr. 59), zjistíme, že křivky desorbovaného množství CO a CO₂ nekorelují s dávkou napuštěného plynu. Hodnoty naopak oscilují a až pro měření číslo 7 dochází k určitému nárůstu.



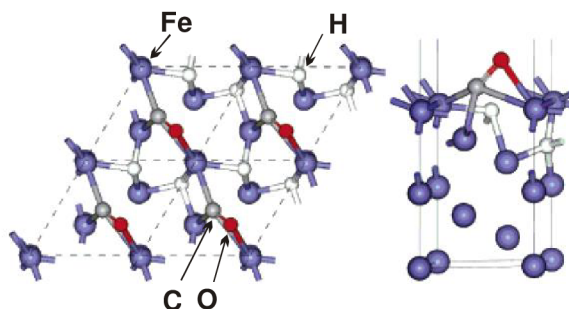
Obrázek 63. Signál desorpce molekul H₂ (2 amu) pro různé dávky plynu CO₂. U měření číslo 2–7 je velikost píku ($T_p = 390$ °C) obdobná. Nárůst píku je pozorovatelný u měření číslo 8–10 (vlevo). Fitování píku u měření číslo 9 (vpravo).

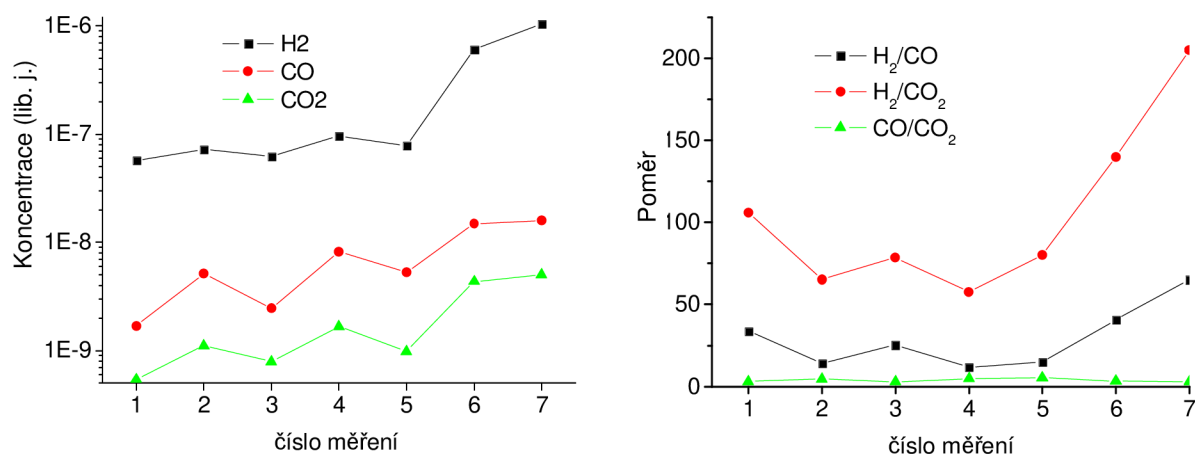
Adsorpce H₂, CO a CO₂ do jisté míry spolu souvisí. Prvním možným vysvětlením je vliv přítomné ionizační měřky (viz sekce 2.9), kdy žhavé vlákno způsobuje nejen vznik atomárního vodíku, ale také emisi elektronů, které ionizují přítomné molekuly CO₂. Druhé možné vysvětlení souvisí s adsorbovaným H na povrchu Si, který může fungovat jako surfaktant pro adsorpci CO₂.

Vzájemný vliv CO a H byl sledován na povrchu Fe(111) Bernaskem a jeho skupinou [44] v prostředí UHV. Zjistili, že na povrchu Fe, který je nejprve saturován CO, H₂ neadsorbuje, ale v opačném případě, kdy je adsorbován nejprve H₂ (a to i při saturaci), CO na povrchu adsorbuje a vytěsňuje H₂ z povrchu.

Repulzivní síla mezi H a CO byla sledována i v simulacích skupiny Ma [45] (obrázek 64). K obdobnému efektu může pravděpodobně docházet i na povrchu Si.

Obrázek 64. Vybraná konfigurace CO a H₂ adsorbovaných na Fe(111) ($H_2/CO = 1$). V obrázku napravo je vidět atomy H difundované pod povrchem. Adsorpční energie je $E_{ads} = 1,47$ eV. Převzato z [45].

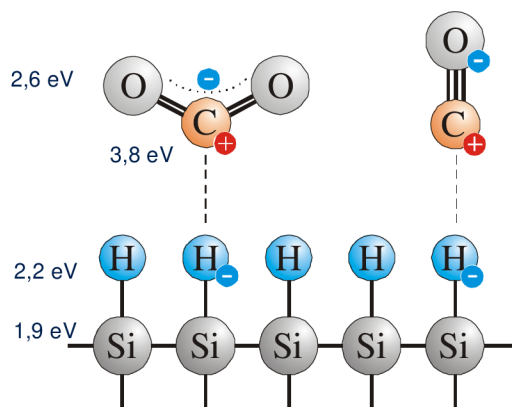




Obrázek 65. Graf celkových součtů signálů u jednotlivých molekul pro jednotlivá měření (vlevo). Graf poměru částic H₂/CO, H₂/CO₂ a CO/CO₂ pro jednotlivá měření (vpravo).

V grafu na obrázku 65 vpravo je také vidět, že poměr CO/CO₂ zůstává prakticky při všech měřeních konstantní a pohybuje se v rozsahu hodnot 3–5. Tato makroskopická měření nevypovídají přímo o povrchové struktuře. Z poměru CO/CO₂ můžeme však usuzovat, že CO₂ obsazuje více povrchových pozic než CO, jak je naznačeno na obrázku 66 vpravo, kdy molekula CO obsazuje jednu povrchovou pozici, zatímco molekula CO₂ obsazuje tři povrchové pozice.

Pokud na povrchu Si opravdu dochází k výše zmíněné disociaci molekul CO₂ na CO a O, potom je pravděpodobná také částečná oxidace povrchu Si. Desorpce O však nebyla sledována.



Obrázek 66. Schématické znázornění adsorbovaných částic CO a CO₂⁻ na vodíkem terminovaném povrchu Si. Čísla u atomů značí jejich elektronegativitu.

2.11 Měření monovrstev Ga na povrchu Si

Gallium jako prvek IV. skupiny periodické soustavy je svými vlastnostmi důležitým materiálem pro výrobu polovodičových součástek. Významné svými vlastnostmi jsou také jeho sloučeniny GaN, GaAs, InGaAs a AlGaAs [43]. Díky širokému zakázanému pásu a možnosti vytvářet elektronové bariéry požadovaných vlastností můžeme připravit heterostrukтуры, které mají klíčový význam například při výrobě fotodiod, laserových diod a dalších optoelektronických prvků.

Gallium má zajímavé vlastnosti i jako samotný prvek. Růst Ga na povrchu Si probíhá v módu Stranski–Krastanov, kdy je nejdříve kompletně zaplněna první monovrstva a další vrstvy potom rostou v ostrůvkové formě. Tento růst je ovlivňován strukturou povrchu Si nebo jeho teplotou a můžeme tak ovlivňovat velikost a hustotu ostrůvků [43]. Toho je využíváno při výzkumu povrchových plazmonů. Abychom mohli vhodně využít vlastností tenkých vrstev Ga, je třeba je detailně prozkoumat. V laboratoři Ústavu povrchů a tenkých vrstev FSI VUT se zabýváme metodami růstu vrstev Ga a GaN a naše zařízení také umožňuje vytvářené vrstvy analyzovat in-situ metodami TOF-LEIS, XPS, LEED, SIMS nebo ex-situ metodou AFM. Měření metodou TDS přineslo další doplňkové informace o vazebné energii deponovaných vrstev a také poznatky, které ukazují na možnou difuzi Ga do objemu Si při zvýšených teplotách. Tato difuze může významnou měrou ovlivnit jak růst ostrůvků Ga, tak i jejich samotnou strukturu, kdy se promíchávají atomy Ga a Si.

Pro úspěšnou simulaci chování tenkých vrstev Ga na Si za zvýšených teplot je třeba znát desorpční energii E_{des} a předexponenciální faktor ν . Tyto parametry byly pro systémy Ga/Si zkoumány metodami RBS [46], AES, LEED [47], [48], LIF [49] a TDS [50]. Výzkum vlastností tenkých vrstev Ga se dále zabývají články [54], [55]. Tyto experimenty jsou shrnuty v sekci 2.11.1.

Metoda TDS se ukázala jako velmi účinná při zjišťování povrchových fází a vazebné energie adsorbovaných molekul na různých površích [50]. Pro účely ověřování možnosti zjištění vazebné energie metodou TDS se zprvu systém tenké vrstvy Ga na povrchu Si jevil jako ideální případ. Tato metoda by mohla poskytnout možnost jednoduše změřit deponované množství Ga po příslušné kalibraci. Již po prvních měřeních se však vyskytly nečekané anomálie (nečekané posuvy píku, nižší vazebná energie v porovnání s literaturou) uvedené v sekci 2.11.2.

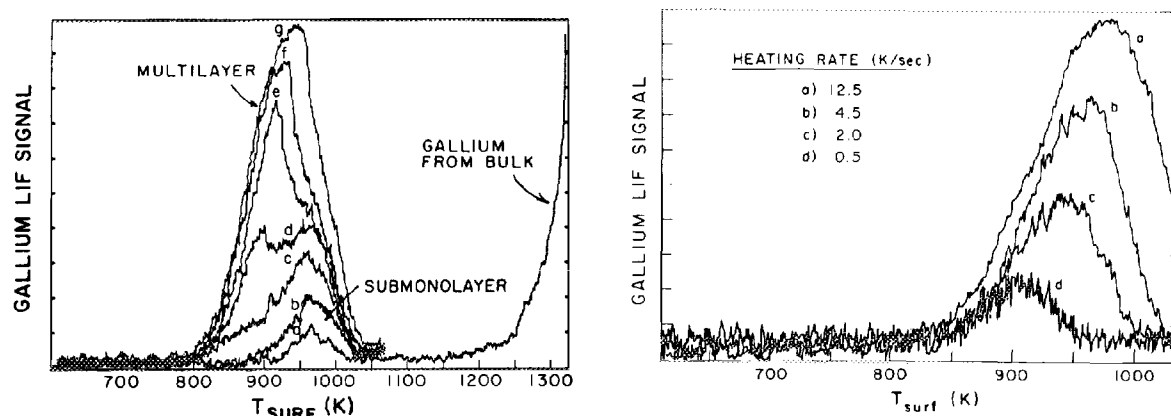
Některé články prezentované zkráceně v sekci 2.11.1 popisují možnost difuze Ga. Autor se rozhodl pro prověření této možnosti. Měření vypovídající ve prospěch difuze jsou uvedena v sekcích 2.11.3 až 2.11.7.

2.11.1 Měření desorpce Ga/Si - předchozí experimenty

V letech 1987–88 vyšlo několik článků zabývajících se měřením aktivační energie desorpce Ga/Si(100). Skupina S. R. Leona zkoumala tenké vrstvy Ga/Si metodou laserově indukované fluorescence (LIF) doplněnou o Augerovu elektronovou spektroskopii (AES) a difrakci nízkoenergiových elektronů (LEED) [47]. Hodnoty zjištěných aktivačních energií desorpce jsou uvedeny v tabulce 8.

Jednotlivé získané hodnoty E_{des} uvedené souhrnně v článku [51] se však pro některá pokrytí značně rozcházejí. Zjištěné hodnoty aktivační energie desorpce pro pokrytí Ga <1 ML Ga/Si(100) se pohybovaly v rozmezí 2,3–3,4 eV a pro pokrytí >1 ML v rozmezí 2,6–3,0 eV (viz tabulka 8).

Hodnoty desorpční energie Ga na Si(100) získané laserem indukovanou fluorescencí (LIF) [49] patří do horní části uvedeného rozsahu hodnot. U Ga vrstev pod 0,5 ML byla $E_{des} = 2,9$ eV, která souvisí se silnou vazbou Ga na Si. Pro vrstvy nad 0,5 ML by mělo dojít vlivem velkého pokrytí k velkému oslabení vazby Ga-Si až na 2,3 eV a k opětovnému nárůstu vazebné energie na 2,5 eV pro vrstvy větší než 1 ML, kdy převládá vazba Ga-Ga na Ga ostrůvcích.



Obrázek 67. Desorpční píky Ga na povrchu Si(100) měřené pomocí LIF [49]. V grafu jsou uvedeny desorpční křivky pro čas depozice a) 0,25 min, b) 0,5 min, c) 1 min, d) 2 min, e) 4 min. Pokrytí 1 ML \approx 1 min. (vlevo). Desorpční křivky při různých rychlostech desorpce při stejném výchozím pokrytí vzorku (vpravo). Převzato z [49].

Metodou LIF lze rozlišit spin-orbitální stavy Ga $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$. Pozorovaný rozdíl v desorpční energii těchto dvou stavů je však minimální (0,26 eV) a při desorpci hraje zanedbatelnou roli [54].

Tabulka 8. Naměřené hodnoty vazebné energie E_{des} a předexp. faktoru ν_d zjištěné pro různá pokrytí povrchů Si(100) a Si(111). Převzato z [51].

Substrát	řád des.	pokrytí (ML)	E_d (eV)	ν_d (s^{-1})	Metoda	ref.
Si(100)	1.	<0,5	$2,9 \pm 0,2$	$3 \times 10^{16 \pm 1}$	AES Isoterm.ohřev	[46]
Si(100)	1.	0,5–1	$2,3 \pm 0,2$	$8 \times 10^{12 \pm 1,2}$	AES Isoterm.ohřev	[46]
Si(100)	0.	>1 (ostrůvky)	$2,6 \pm 0,1$	$4 \times 10^{13 \pm 3}$	AES Isoterm.ohřev	[46]
Si(100)	1.	<1	$2,9 \pm 0,1$	$6 \times 10^{14} (4 \times 10^{13} - 1 \times 10^{16})$	LIF Isoterm.ohřev	[52]
Si(100)	1.	<1	$3,4 \pm 0,2$	$2 \times 10^{17} (3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18})$	TPD-Redh. analýza	[52]
Si(100)	NS	<1	$3,0 \pm 0,1$	4×10^{14}	LIF, TPD	[49]
Si(100)	1.	1 (1. vrstva)	$2,2 \pm 0,3$	$1 \times 10^{11 \pm 3}$	RBS Isoterm.ohřev	[45]
Si(100)	1.	>20 (ostrůvky)	$3,0 \pm 0,3$	$1 \times 10^{15 \pm 3}$	RBS Isoterm.ohřev	[45]
Si(111)	1.	1 (1. vrstva)	$2,0 \pm 0,3$	$1 \times 10^{10 \pm 3}$	RBS Isoterm.ohřev	[45]
Si(111)	1.	>20 (ostrůvky)	$2,9 \pm 0,3$	$1 \times 10^{15 \pm 3}$	RBS Isoterm.ohřev	[45]
Si(111)	1.	>7	$2,9 \pm 0,2$	1×10^{13}	AES Isoterm.ohřev	[59]
Si(111)	NS	1,5–2,0	1,2	NS	EDX Isoterm.ohřev	[60]
Si(111)	0.	$1,5 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$7,5 \times 10^{26 \pm 0,5}$	TPD	[56]

NS-nespecifikováno

V článku zmiňované skupiny je také diskutována možnost difuze Ga. Při energii pro difuzi 1,5 eV by měla být desorpce částic Ga značně ovlivněna, avšak žádný takový efekt nebyl pozorován [49].

V tabulce 9 uvádíme pro představu, jak hodně se liší udávané hodnoty vazebné energie, i hodnoty uváděné CRC Press [34], kde je pro vazbu Ga-Ga udána výrazně nižší hodnota 1,4 eV a pro porovnání jsou zde uvedeny i vazebné energie pro Ga-O a Ga-H.

Tabulka 9. Vazebné energie Ga. Převzato z [34].

Vazba	Energie ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Energie (eV)
Ga-Ga	138	1,43
Ga-O	353	3,69
Ga-H	274	2,84

2.11.2 Měření vazebné energie Ga/Si(100)

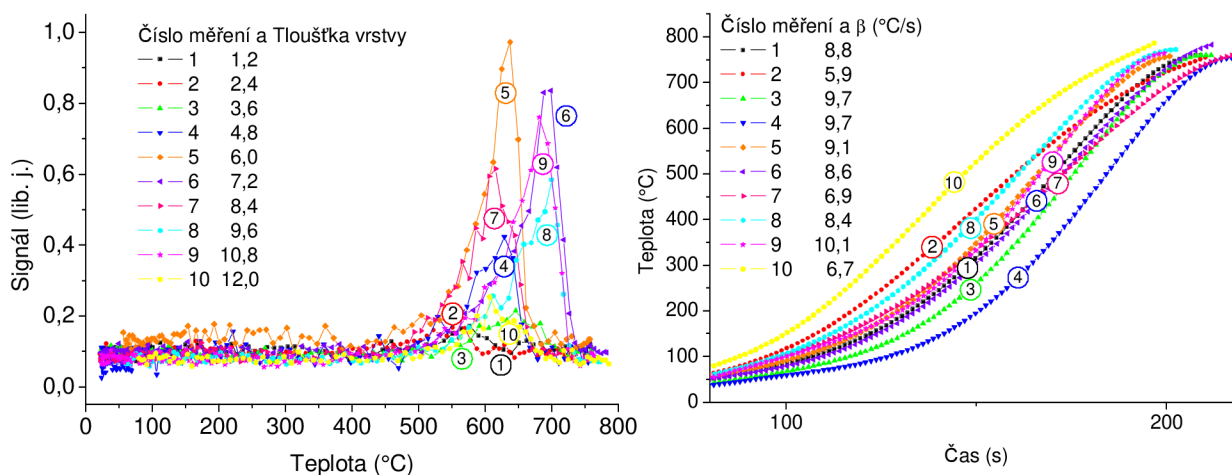
Pro stanovení vazebné energie byly deponovány tenké vrstvy Ga v rozmezí 1–12 monovrstev na povrchu Si(100). Pracovní tlak v depoziční komoře byl 4×10^{-7} Pa a v desorpční komoře $3,5 \times 10^{-8}$ Pa. Depoziční Knudsenova cela pro růst Ga byla kalibrována metodou RBS (Rutherford backscattering spectrometry) a udané hodnoty tloušťky vrstvy jsou určeny s chybou $\pm 0,1$ ML. Vrstva Ga byla také analyzována pomocí metody XPS a tloušťka zjištěná touto metodou se shodovala s tloušťkou zjištěnou metodou RBS v rámci relativní chyby $\delta = \pm 10$ %. Vzorok Si byly žíhány po dobu cca 3 hodin na teplotě 600 °C a následně flešovány za teploty 1250 °C po dobu 60 sekund. Tímto procesem byly zbaveny povrchových nečistot a také vrstvy nativního oxidu a při následném řízeném ochlazování (1 °C/s) povrch Si(100) získal rekonstrukci 2×1 . Tato rekonstrukce byla ověřena metodou LEED. Pro jednotlivá měření byl použit vždy nový vzorek Si, aby se vyloučila možnost kontaminace povrchu z předchozího měření.

Získané desorpční křivky jsou ukázány na obrázku 68. Dle očekávání u prvních pěti měření pík se vzrůstajícím množstvím rostl. Pro pokrytí nad 6 monovrstev se však velikost píku zmenšovala a pík pro jednotlivá měření „přeskakoval“ mezi teplotami 610 a 690 °C.

První příčinou nestability píku by mohl být nestejný ohřev vzorku způsobený metodou přímého ohřevu průchodem elektrického proudu, kdy vlivem různé síly držáků upínajících vzorek (obr. 26) dochází ke změně odporu (viz obrázek 68 vpravo). Při podrobnějším pohledu na obrázek 68 však žádná korelace mezi „přeskakováním“ píku a teplotní rampou není patrná.

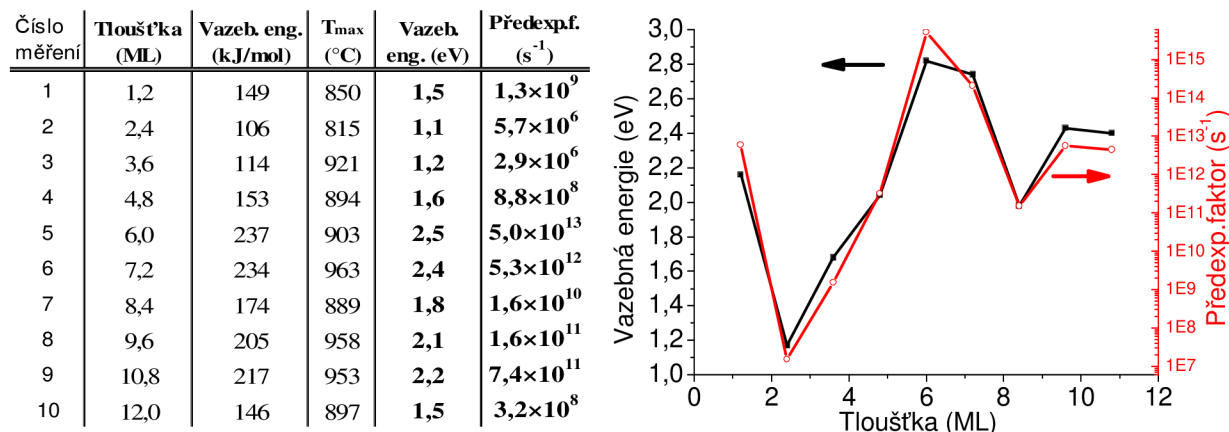
Mnohem pravděpodobnějším důvodem pro neočekávané změny píku se jeví difuze Ga do objemu Si. Tento jev je více rozebrán v následujících sekcích. Vlivu difuze nasvědčuje hned několik pozorovaných jevů. Za prvé je to zjištěná nízká vazebná energie Ga u měření číslo 1–4, která se pohybuje v rozmezí 1,1–1,6 eV. Tyto hodnoty jsou poloviční v porovnání s hodnotami získanými metodou LIF [49], dobře se však shodují s hodnotou aktivační energie pro difuzi Ga do Si ($E_{dif} = 1,5$ eV ($35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)) získanou Beckerem a Beanem [55]. To vedlo k závěru, že uvedené měření mohou být ovlivněna podpovrchovou difuzí Ga.

Dále byl rozpor ve tvaru desorpčního píku. V měření na obrázku 67 jsou dobře definované píky spojené s desorpčí z 1. monovrstvy (970 °C) a z multivrstvy (cca 900 °C). V tomto případě dochází k viditelnému zdvojení desorpčního píku, které však v získaných měřeních není pozorováno.



Obrázek 68. Termálně desorpční křivky pro vrstvy Ga na substrátu Si(100) s tloušťkou v rozmezí 1,2–12 ML. Měření byla prováděna vždy na novém vzorku Si (vlevo). Graf teplotních ramp při ohřevech vzorků (vpravo). Křivky jsou proloženy hodnoty měření polynome 5. stupně ($T > 300$ °C) a extrapolované do počátku měření ($T = 25$ °C). V grafu jsou uvedeny také průměrné přírůstky teploty β spočítané pro teploty 500–700 °C.

Tabulka 10. Hodnoty vazebných energií Ga na povrchu Si(100) pro jednotlivá měření (vlevo). Graf získaných hodnot vazebných energií a příslušných předexponenciálních faktorů (vpravo).



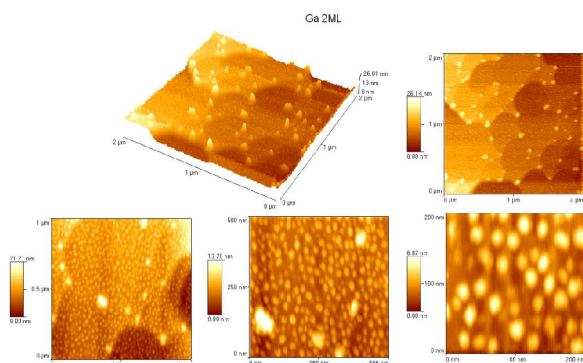
Aby prováděné experimenty byly citlivější k podpovrchové difuzi, jednotlivé desorpce byly provedeny na samostatných vzorcích, čímž nemohlo dojít k nasycení podpovrchových vrstev. Efekt nasycení snižuje vliv difuze (viz další sekce). Výsledky ovlivněné difuzí jsou uvedeny v sekci 2.11.6.

Další ukazatel toho, že se nejedná o běžnou desorpci, přineslo fitování píků u měření číslo 6, 8, 9 a 10, kdy nebylo možné naměřené píky správně nafitovat pouze jedním píkem 1. řádu.

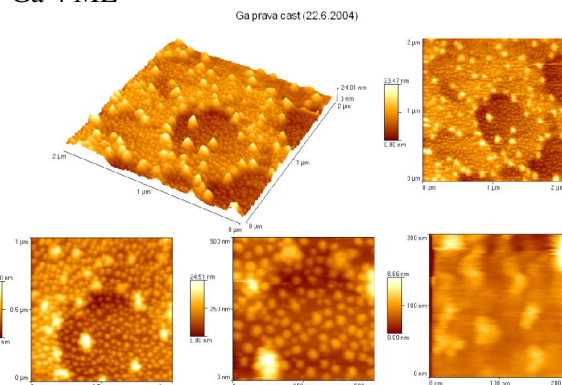
Poslední známkou toho, že dochází k difuzi Ga, je řada provedených měření desorpce Ga o tloušťce menší než 1 ML, kdy nebyla desorpce Ga zaznamenána. Rozpor s měřením uvedeným na obrázku 67 vlevo, kdy je desorpce zaznamenána i pro vrstvu 0,25 ML, je možné vysvětlit tím, že u těchto měření byl zřejmě v aparatuře použit mnohonásobně stejný vzorek a křemíkový substrát byl již nasycen atomy Ga. Proto desorpce těchto atomů nebyla ovlivněna jejich difuzí do substrátu.

U měření LIF se také mohl projevit vliv odlišné metody čištění vzorku. Byl použit svazek Ar⁺ iontů, kdy dochází k zabudování kyslíku pod povrch (efekt tzv. „mixování“ se výrazně projevuje u metody SIMS). Tímto procesem mohla vznikat vrstva zmenšující difuzi Ga do objemu. Metoda flešování v našem případě však odstraňuje povrchovou vrstvu SiO₂ bez tohoto efektu [52].

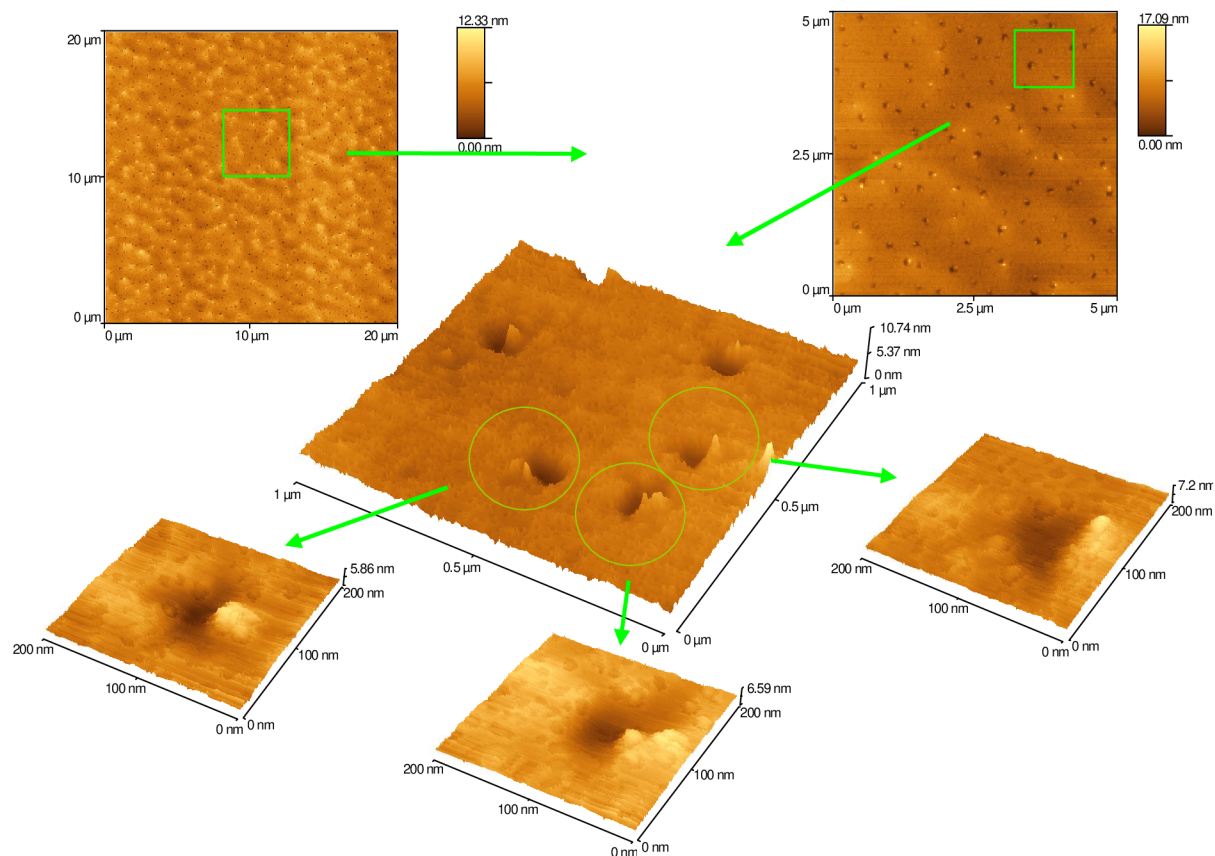
Ga 2 ML na Si(100)



Ga 4 ML



Obrázek 69. Povrch Ga o tloušťce 2 ML (vlevo) a 4 ML (vpravo) na Si(100) měřený AFM mikroskopem v kontaktním módu [33].



Obrázek 70. Povrch Si(100) po desorpci (Ga 1,2 ML) měřený AFM mikroskopem v bezkontaktním módu.

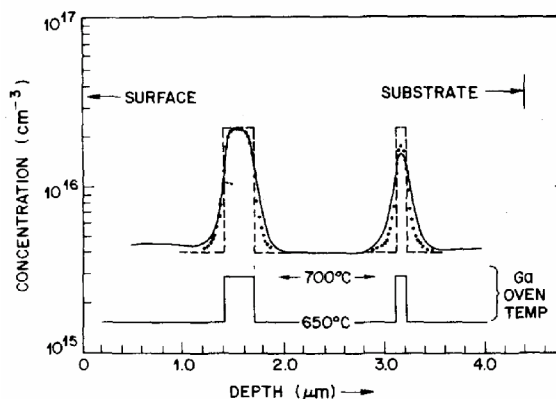
Povrch Si byl po desorpci také zkoumán AFM mikroskopem a na povrchu byly objeveny specifické struktury děr s výstupkem – viz obr. 70. Stejně struktury lišící se pouze jejich hustotou byly pozorovány i u dalších vzorků.

Z měření vyplývá, že povrchová hustota ostrůvků (kapek) na nedesorbovaném povrchu je stejná jako hustota zjištěných struktur. Struktury tak zřejmě souvisí s výchozím stavem povrchu Ga (viz obr. 69), kdy gallium na povrchu tvoří ostrůvky a ty potom při desorpci způsobují uvedené změny.

2.11.3 Difuze Ga do Si

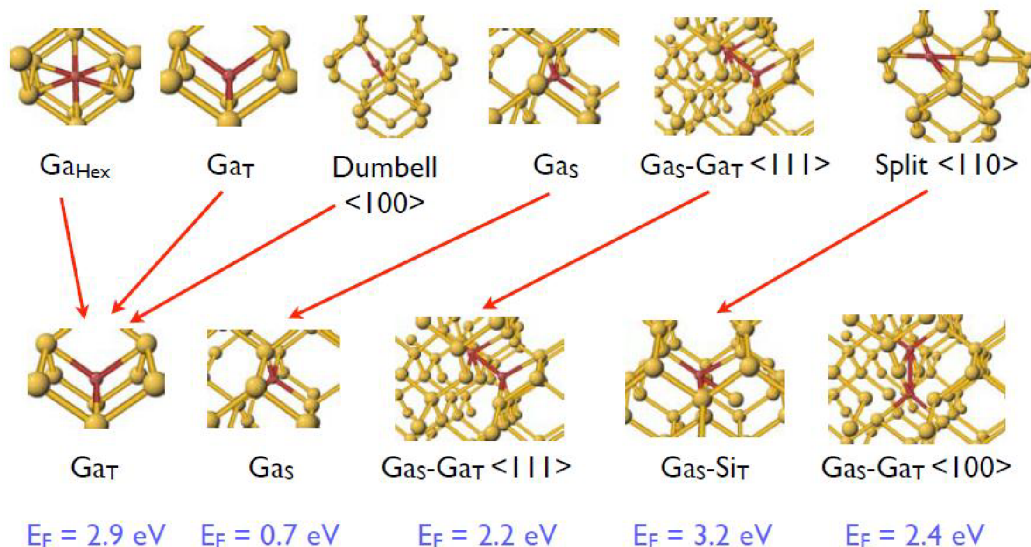
První pokusy o změření energie difuze Ga v Si provedli Becker a Bean v roce 1968. Metodou měření C–V charakteristik p–n přechodu určili difuzní energii E_{dif} na 1,5 eV [55]. Difuze Ga byla pozorována při teplotách 600, 700 a 800 °C, kdy atomy vrstvy Si deponované na zahříváný substrát byly dopovány atomy Ga (viz obr. 71).

Obrázek 71. Profil dopantů Ga v deponované vrstvě Si při teplotě vzorku 700 °C. Přerušovaná čára vyznačuje očekávaný profil Ga atomů. Tečkovaná čára zobrazuje profil volných nosičů náboje určený pomocí Poissonovy rovnice a plná čára zobrazuje profil nosičů náboje určený C–V měřením [55].



V dalších pracích zabývajících se desorpcí byla možnost ovlivnění desorpce difuzí diskutována [54], [49]. Vzhledem ke zmiňované hodnotě $E_{dif} = 1,5$ eV, by však musela být desorpce ovlivněna difuzí velmi silně. Toto nebylo pozorováno a proto vliv difuze byl považován za zanedbatelný. Reálné hodnoty parametrů objemové difuze Ga v Si pro rozmezí teplot 700–1100 °C a to $E_{dif} = 2,7$ eV a $D_0 = 0,005$ cm²/s byly publikovány Haridossem a kol. v [21].

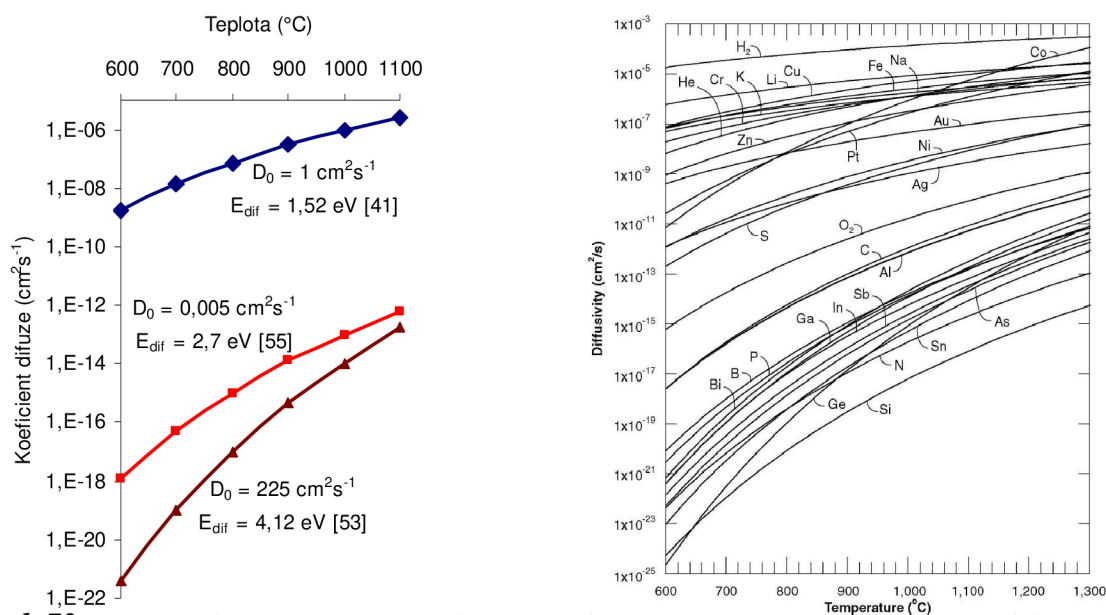
Starting Configurations



Relaxed Configurations

Obrázek 72. Stabilní struktury získané relaxačními výpočty s odpovídající formační energií (dolní řádek). Ve vrchním řádku jsou počáteční konfigurace odpovídajícím relaxovaným stavům. Relaxovaný stav $Ga_S-Ga_T(100)$ byl nalezen při vyhledávání tras a nemá žádnou odpovídající počáteční konfiguraci. Červeně jsou atomy Ga a žlutě atomy Si.

Aktivační energie difuze pro jednotlivé přechody Ga v mřížce Si byly hledány také ab-initio výpočty [37], kdy lze spočítat tzv. formační energii těchto přechodů. Hodnoty této energie se pohybují od 0,7 eV pro substituční polohu Ga_S , (obr. 72) přes 2,2 eV pro dva sousední atomy Ga v poloze substituční a tetrahedrické intersticiální Ga_S-Ga_T , až po samostatný atom v poloze tetrahedrické intersticiální Ga_S-Si_T s formační energií 3,2 eV. Tyto hodnoty však nevypovídají o celkové energii difuze, pouze o energetické náročnosti jednotlivých přeskoků atomů Ga v mřížce Si.



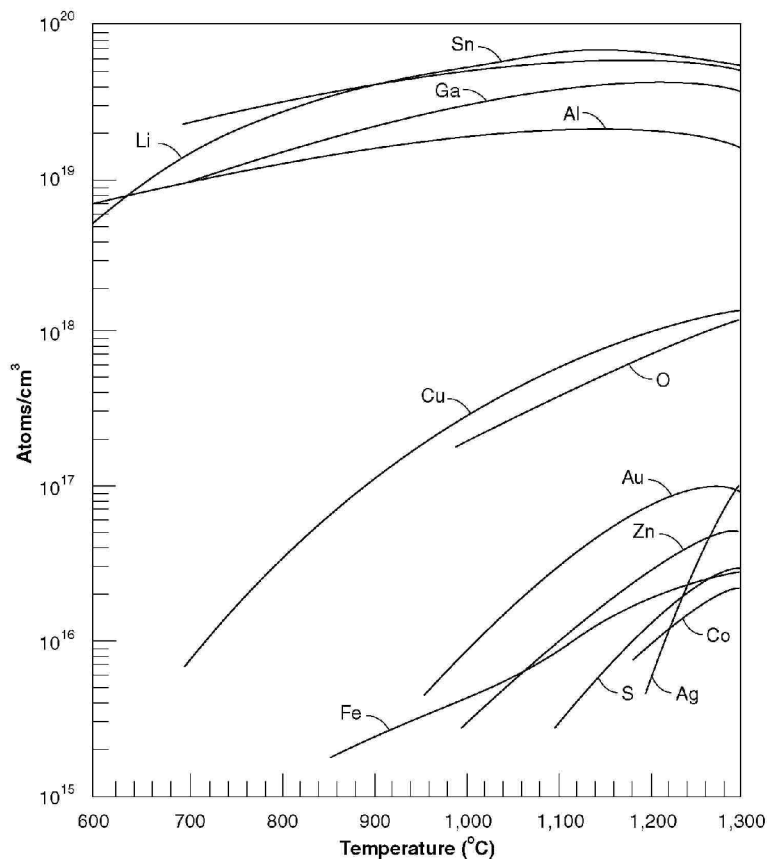
Obrázek 73. Difuzní koeficient Ga v závislosti na teplotě spočítaný na základě dostupných konstant (viz legenda - obrázek vlevo). Koeficient difuze (difuzivita) vybraných příměsí v Si v závislosti na teplotě (obrázek vpravo). Převzato z [56].

Pokud je aktivační energie pro difuzi nižší nebo srovnatelná s aktivační energií desorpce, potom může při ohřevu vzorku docházet vedle desorpce částic z povrchu také k jejich difuzi do objemu vzorku. Na obrázku 73 je uveden graf závislosti koeficientu difuze částic substrátu Si v závislosti na jeho teplotě. V grafu je vidět, že gallium má poměrně nízkou hodnotu koeficientu difuze, například oproti kobaltu je až o 5 řádů nižší.

Aktivační energie pro difuzi Ga uvedená v [56] je vysoká ($E_{dif} = 4,12$ eV). Při tak vysoké hodnotě můžeme efekt difuze zanedbat až do rozsahu teplot 600–700 °C. V článku [49] je však tato energie uvedena ve výši $E_{dif} = 1,52$ eV (35 kcal/mol).

Dalším parametrem, který by mohl ovlivnit podpovrchovou difuzi, je rozpustnost. Podíváme-li se na objemovou rozpustnost prvků v Si uvedenou na obrázku 74, vidíme, že atomy Ga mohou být v objemu rozpuštěny v poměrně velkém množství. Pro rozsah teplot 600–700 °C je hodnota rozpustnosti cca 8×10^{18} atomů/cm³ [56], což odpovídá povrchové koncentraci 4×10^{12} atomů/cm². Maximální možná rozpustnost Ga v Si pak může být 4×10^{19} atomů/cm³. V simulacích uvedených v následující sekci dosahovaly hodnoty koncentrace této maximální rozpustnosti v oblasti několika horních vrstev.

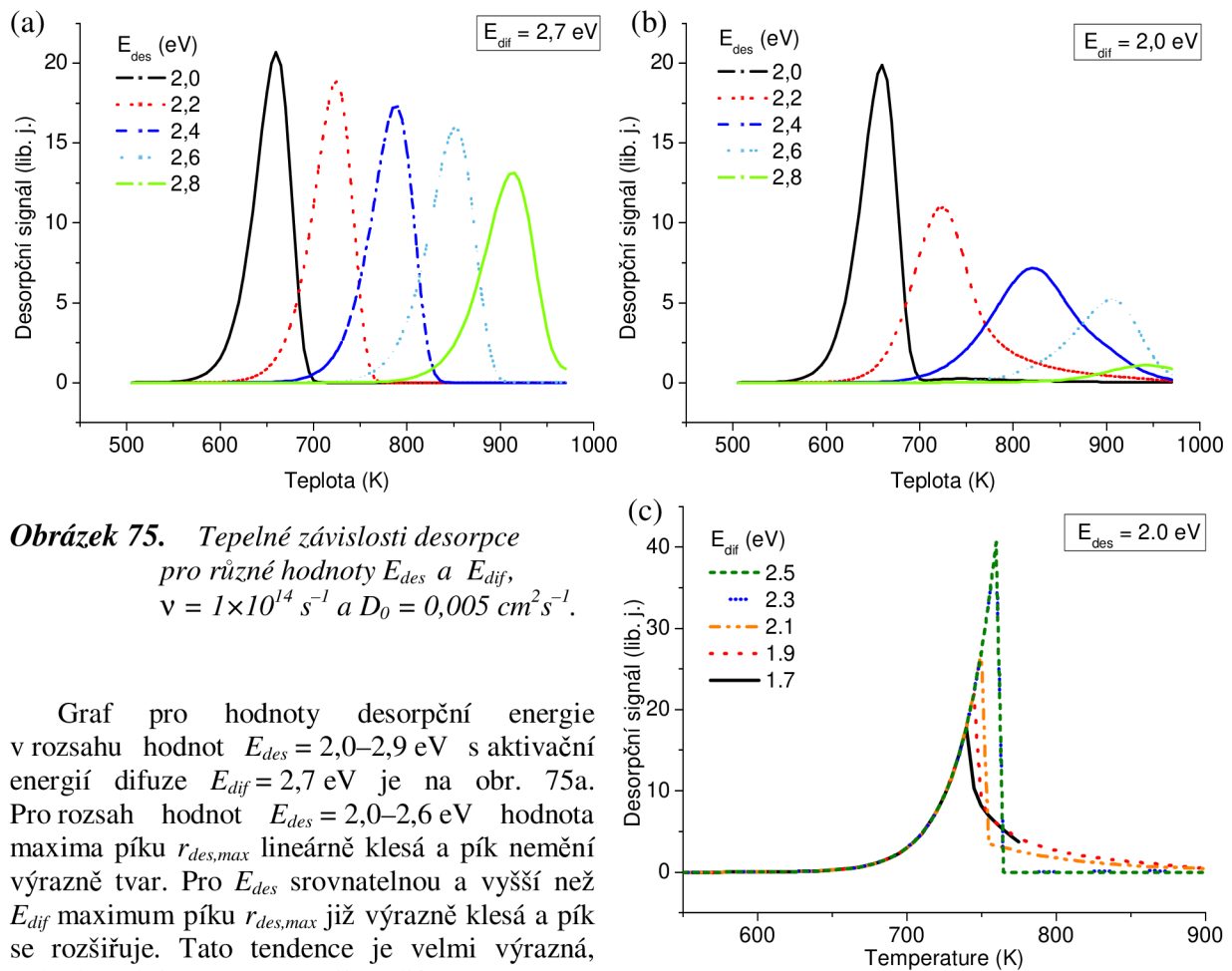
Obrázek 74. Objemová rozpustnost vybraných příměsí v Si v závislosti na teplotě. Převzato z [56].



2.11.4 Simulace difuze

Cílem simulací procesu difuze je prověření možného vlivu podpovrchové difuze Ga do Si na desorpci Ga. Byl použit jednoduchý model, který je uveden v sekci 1.12, uvažuje kromě desorpce Ga z povrchu Si také difuzi Ga do Si.

Pro získání desorpčního píku s uvažováním difuze jsme rovnici pro desorpci (1.58) a rovnici pro difuzi (1.65) řešili jednoduchou Eulerovou metodou pro jednorozměrný model naznačený na obr. 14 (vlevo). V tomto modelu byla uvažována jedna povrchová monovrstva Ga (koncentrace N_{Ga}) a dalších 30 monovrstev Si pod ní (koncentrace Ga v Si ve vrstvách $N_{vrst1} \dots N_{vrst30}$).

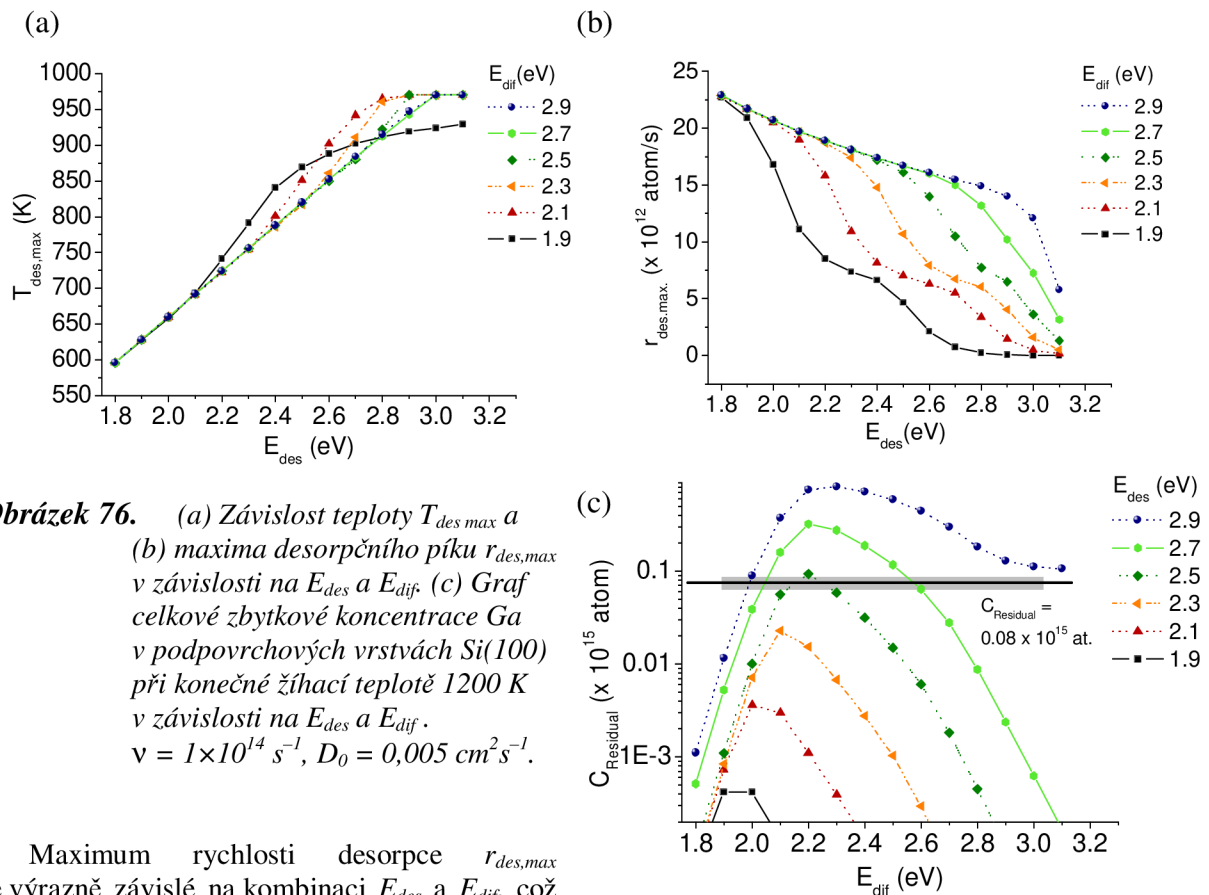


Obrázek 75. Tepelné závislosti desorpce pro různé hodnoty E_{des} a E_{dif} , $\nu = 1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ a $D_0 = 0,005 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Graf pro hodnoty desorpční energie v rozsahu hodnot $E_{des} = 2,0\text{--}2,9 \text{ eV}$ s aktivací energií difuze $E_{dif} = 2,7 \text{ eV}$ je na obr. 75a. Pro rozsah hodnot $E_{des} = 2,0\text{--}2,6 \text{ eV}$ hodnota maxima píku $r_{des,max}$ lineárně klesá a pík nemění výrazně tvar. Pro E_{des} srovnatelnou a vyšší než E_{dif} maximum píku $r_{des,max}$ již výrazně klesá a pík se rozšiřuje. Tato tendence je velmi výrazná, pokud aktivací energii difuze snížíme na $E_{dif} = 2,0 \text{ eV}$ (obr. 75b). Jak se změní křivka

pro desorpci 0. řádu je zřejmé z obrázku 75c. Difuze má vliv na maximum desorpce a s klesající hodnotou roste množství Ga pod povrchem. Podpovrchové Ga se pak dostává na povrch a desorbuje za vyšších teplot a vytváří charakteristický “ocásek” píku.

Pokud budeme prozkoumávat desorpční píky pro celý rozsah hodnot E_{des} a E_{dif} a zaměříme se na významné body křivek, jako je maximum desorpce $r_{des,max}$, teplota pro maximum desorpce $T_{rdes,max}$ a zbytková koncentrace gallia $C_{residual}$ (pro dosaženou teplotu $T = 1200 \text{ K}$), dostaneme křivky uvedené na obrázku 76. Z grafů je patrné, že teplota $T_{rdes,max}$ (obr. 76a) je pro vyšší desorpční energie ($E_{dif} > 2,7 \text{ eV}$) lineárně závislá na desorpční energii. Pro hodnoty s nižší energií $E_{des} < 2,7 \text{ eV}$ je nárůst teplotního maxima rychlejší.



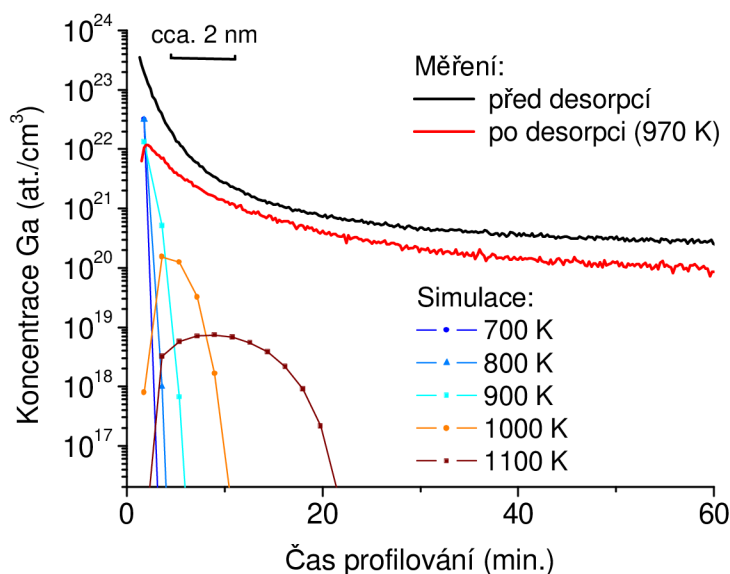
Obrázek 76. (a) Závislost teploty $T_{des,max}$ a (b) maxima desorpčního píku $r_{des,max}$ v závislosti na E_{des} a E_{dif} . (c) Graf celkové zbytkové koncentrace G_a v podpovrchových vrstvách Si(100) při konečné žíhací teplotě 1200 K v závislosti na E_{des} a E_{dif} .
 $\nu = 1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $D_0 = 0,005 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Maximum rychlosti desorpce $r_{des,max}$ je výrazně závislé na kombinaci E_{des} a E_{dif} , což ukazuje na netriviální vliv difuze (obr. 76b). Pokles $r_{des,max}$ v závislosti na E_{des} je výrazně ovlivněn hodnotou E_{dif} a s vyšší hodnotou E_{dif} narůstá i maximální desorpční rychlost. Obecně lze říct, že nejvyšší $r_{des,max}$ lze dosáhnout pro nejnižší E_{des} a nejvyšší E_{dif} . Celková zbytková koncentrace G_a v podpovrchových vrstvách Si $C_{Residual}$ (obr. 76c) výrazně závisí na aktivační energii desorpce E_{des} a pro teplotu vzorku 970 K dosahuje maximální hodnoty pro $E_{des} = 2,8$ eV a $E_{dif} = 2,2$ eV. Při této teplotě pro vyšší hodnotu E_{des} než 2,8 eV není ještě povrch desorbován úplně. Teplota 970 K byla vybrána vzhledem k provedeným měřením hloubkových profilů SIMS, které byly provedeny na vzorcích žíhaných na tuto teplotu (viz následující sekce 2.11.5). Toto maximum zbytkové koncentrace vzniká v důsledku stejného významu difuzního a desorpčního procesu. Při dosažení teploty 1200 K je desorpce zanedbatelná a koncentrační maximum se posouvá směrem k $E_{dif} = 3,0$ eV.

2.11.5 Hloubkové profilování desorbované vrstvy Ga/Si

Provedené experimenty byly zaměřeny na ověření simulace desorpce, zejména pro povrch Si(100), kde očekáváme větší pravděpodobnost difuze Ga do Si, než na povrchu Si(111). Byla ověřena také desorpce Ga na povrchu Si(111) a její ovlivnění difuzí.

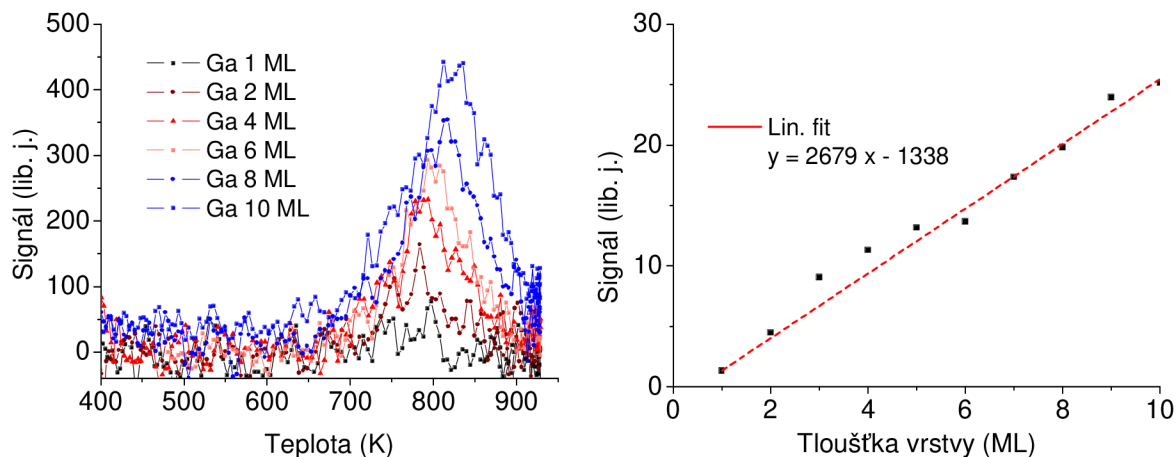
Pro přímé sledování Ga pod povrchem Si byl v několika případech měřen hloubkový profil Ga metodou dynamického SIMS. Příprava vzorku, depozice, desorpce a profilování probíhaly bez porušení vakua v jedné komoře.



Obrázek 77. Experimentální a teoretické hloubkové profily vzorků s deponovanou vrstvou Ga(1 ML)/Si(100) měřené metodou hloubkového profilování SIMS, respektive simulované pomocí modelu uvedeného v sekci 1.12.

Povrch Si(100) byl připraven metodou flešování ($T = 1250\text{ °C}$) v UHV komoře $p_0 = 2 \times 10^{-8}\text{ Pa}$. Na flešovaný povrch Si byla efúzní celou EFM 3/4 (Omicron) nanášena v podmínkách UHV vrstva Ga, která byla následně zkoumána pomocí TDS, kde desorbované částice byly zaznamenávány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMS 420 (Balzers) v režimu RGA. Signál QMS pro měření SIMS byl zkalibrován profilováním vzorku Si s implantovanou dávkou Ga ($1 \times 10^{15}\text{ at./cm}^2$, $E_{Ga} = 30\text{ keV}$) [57]. Tímto měřením byl získán tzv. relativní citlivostní faktor $RSF_{Ga/Si} = 1,16 \times 10^{23}\text{ at./cm}^3$ pro přepočet signálu QMS na koncentraci Ga [58].

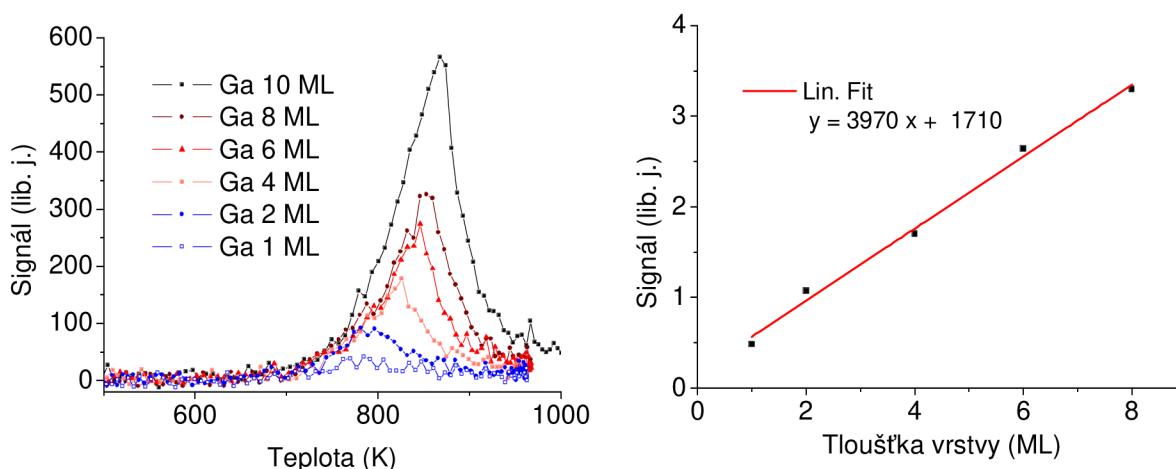
Před a po řízeném ohřevu TDS pak byl změřen hloubkový profil SIMS, kdy plocha o rozměru $3 \times 3\text{ mm}$ byla odprašována ionty Ar^+ ($E = 1,5\text{ keV}$) a detekována výše uvedeným QMS v režimu detekce kladných iontů. Vzhledem k velikosti profilované plochy bylo možné na zkoumaném vzorku o rozměru $15 \times 9\text{ mm}$ provést měření SIMS na dvou místech, na jednom před desorpcí a na druhém po desorpci. Naměřené hloubkové profily vzorku Si(100) s 1 ML Ga společně se simulovanými profily Ga jsou uvedeny na obrázku 77. Celková plocha pod jednotlivými křivkami odpovídá množství Ga na povrchu vzorku (1 ML Ga před desorpcí), respektive zbytkovému množství Ga po žhání na teplotu 970 K. Měření pomocí SIMS sice nemůže zjistit přesný tvar hloubkového profilu vzhledem k procesu mixování povrchových vrstev, avšak zbytková koncentrace 0,08 ML z původní monovrstvy odpovídá zbytkové koncentraci získané pomocí simulace pro hodnoty $E_{des} = 2,95\text{ eV}$ a $E_{dif} = 2,7\text{ eV}$.



Obrázek 78. Experiment desorpce 1–10 ML Ga. Pro přehlednost jsou vynechána desorpční spektra pro 3, 5, 7 a 9 ML Ga (vlevo). Plocha jednotlivých píků odpovídající množství desorbovaného Ga (vpravo).

Pro sledování míry ovlivnění desorpce množstvím Ga difundovaného do povrchových vrstev Si byla na jednom vzorku prováděna opakovaně několikanásobná depozice–desorpce. Při opakované depozici–desorpci na vzorku s postupně narůstající tloušťkou vrstvy 1–10 ML (obr. 78) celkové množství desorbovaného Ga rostlo lineárně, avšak proložená lineární funkce neprochází nulou a je o cca 0,5 monovrstvy posunuta.

Při opakovaném experimentu, kdy depozice probíhala od 10 ML k 1 ML fitovaná funkce směřovala do nuly, což svědčí o nasycení vrstev galliem a tedy minimalizaci difuze. Zde se navíc projevilo nelineární chování, které by mohlo být opět způsobeno postupným sycením povrchových vrstev Ga.

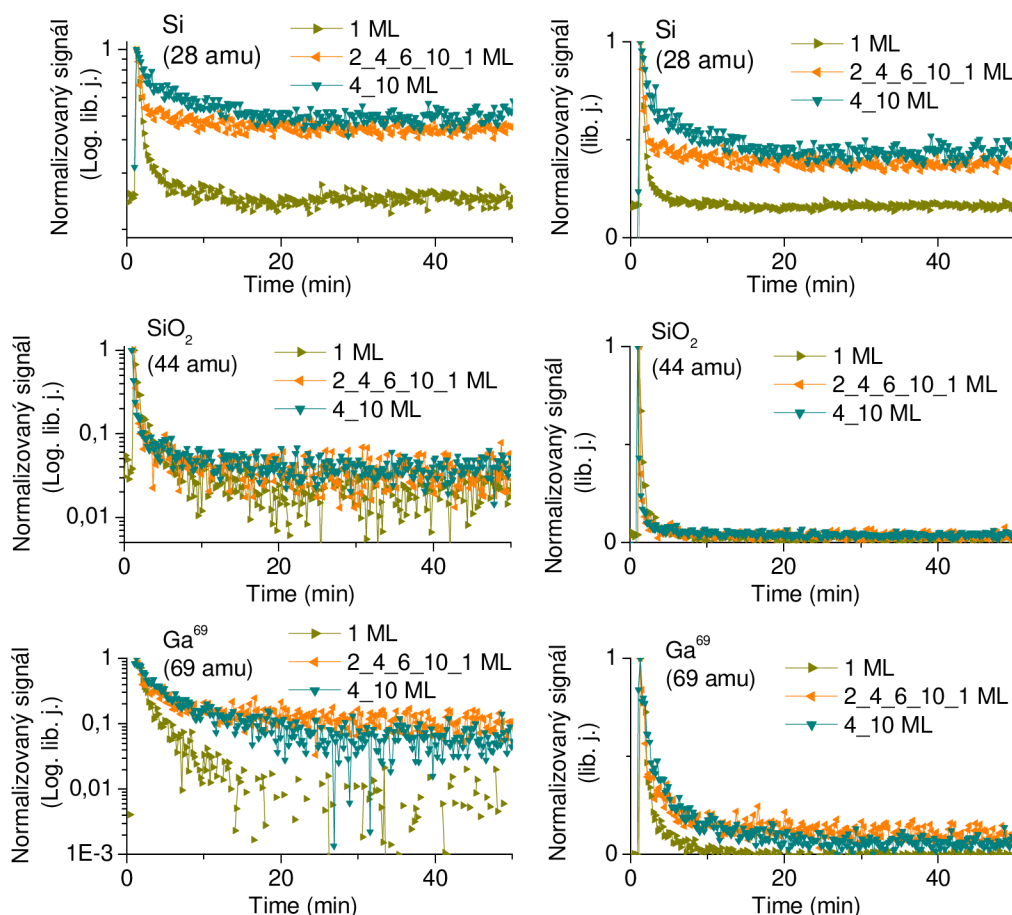


Obrázek 79. Experiment desorpce 10–1 ML Ga (vlevo). Plocha jednotlivých píků odpovídající množství desorbovaného Ga. Kvadratická křivka proložená body 8–1 ML směřuje k nule (vpravo).

Měření splnila očekávání a v rámci přesnosti měření jsme byli schopni registrovat vliv difuze Ga na jeho desorpci při zvýšených teplotách. Bylo ukázáno, že pomocí zjednodušeného modelu desorpce 1 monovrstvy Ga a při uvážení současné difuze Ga do Si, je možné simulovat měřený desorpční pík Ga. Tato simulace také ukázala, že při hodnotě aktivační energie difuze 2,7 eV (dle [21]) je množství difundovaného Ga nelineárně závislé na hodnotě E_{des} (obr. 76b). Tudíž při desorpci, kdy se E_{des} mění z 2,6 (>1 ML) na 2,9 eV (<1 ML) (dle [47]), by se měla uvažovat také změna rychlosti difuze Ga do Si.

2.11.6 Měření podpovrchové difuze Ga/Si při cyklické desorpci

Při měření desorpce vrstev Ga tenčích než 1 ML se nepodařilo zaznamenat desorpční křivku. Vysvětlením by mohla být úplná nebo částečná difuze Ga do substrátu. Důvody, proč by mělo k difuzi docházet, byly nastíněny v předchozím odstavci.



Obrázek 80. Porovnání hloubkových profilů po desorpci z povrchu vzorků s různou tloušťkou vrstvy Ga. Hloubka profilované vrstvy je přibližně 5 nm. Grafy jsou vždy v logaritmickém (vlevo) a normálním měřítku (vpravo).

Vrstvy Ga byly deponovány na Si vzorky čištěné procesem flešování. Na konci procesu flešování u vzorku řízeně klesá teplota až na teplotu 23 °C. Poté byla nadeponována vrstva Ga a ta byla po depozici zase desorbována při řízeném ohřevu ($\beta = 4\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C/s}$) až na teplotu 750 °C. Vzorky byly poté hloubkově profilovány metodou SIMS, kde pro plošné odprašování je použit iontový zdroj ISE 100 s Ar^+ ionty o energii $E = 1 \text{ keV}$ a odprašované částice byly detekovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMS 420.

Závislosti desorpčního signálu na čase odprašování t pro provedené depozice a následné desorpce jsou zachyceny na obrázku 80. U prvního vzorku byla deponována a poté desorbována 1 ML Ga. Další dva vzorky byly podrobeny několikanásobné depozici a desorpci (tloušťky jednotlivých vrstev jsou specifikovány v legendě).

Signály jednotlivých měření jsou normovány na maximum signálu. Grafy uprostřed ukazují, že u všech tří vzorků došlo k obdobnému stupni oxidace.

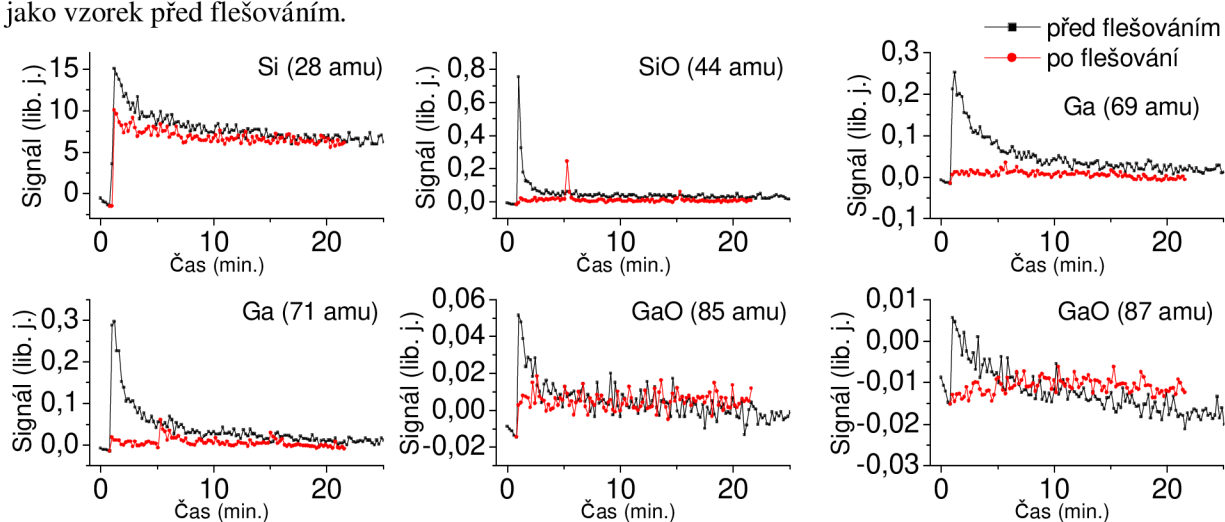
Hloubkové profily samotného Ga vykazují velký rozdíl zejména mezi 1. měřením (1 ML Ga) a opakovanými desorpcemi u 2. a 3. měření. Malý pokles pozadí u 2. a 3. měření ukazuje

na přítomnost difundovaného Ga v podpovrchových vrstvách. Toto měření naznačuje, že při desorpčních větších množství Ga (2 a více ML) dochází k difuzi ve větší míře.

Podobný průběh signálů Si a Ga (grafy nahoře a dole na obr. 80) ukazuje jak je signál Si značně ovlivněn přítomností Ga v povrchových vrstvách. V grafech signálu Si je zejména patrný rozdíl mezi profily po desorpci 1 ML a 10 ML Ga.

2.11.7 Porovnání hloubkových profilů před a po flešování vzorku

Pro ověření, že měřený signál 69 amu skutečně souvisí s množstvím difundovaného Ga a nejedná se o efekt spojený se samotným měřením, byl vzorek Si s povrchově nadifundovanou vrstvou Ga zahřán na teplotu flešování 1250 °C. K tomuto měření bylo využito možnosti hloubkově profilovat jeden vzorek ve dvou místech. Na povrch čistého Si(100) byly postupně nadeponovány vrstvy Ga 4 ML a 10 ML, které byly následně desorbovány při ohřevu vzorku na 750 °C. Při tomto ohřevu došlo zároveň k difuzi Ga do povrchu Si. Takto připravený vzorek byl hloubkově profilován metodou SIMS ve spodní části vzorku. Odpovídající hloubkové profily jsou uvedeny na obrázku 81, kde je označen jako vzorek před flešováním.



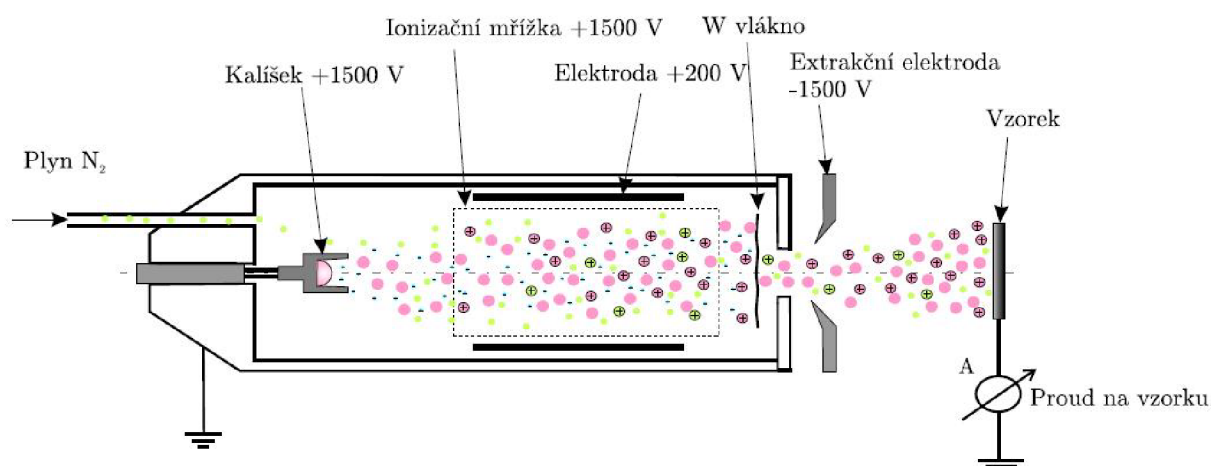
Obrázek 81. Porovnání vzorku před a po flešování. V jednotlivých grafech jsou signály měření SIMS odpovídající Si (28 amu), SiO (44 amu), Ga (69 a 71 amu) a GaO (83 a 85 amu).

Po změření tohoto hloubkového profilu byl vzorek flešován na teplotě 1250 °C po dobu 12 s. Při této teplotě již mají atomy Ga v Si dostatečnou energii k tomu, aby mohly volně difundovat v celém objemu Si a zároveň dochází i k jejich desorpci. Vzorek byl potom opět hloubkově profilován v horní neporušené polovině vzorku a výsledné profily jsou uvedeny na obrázku 81.

Toto měření ukázalo, že na flešovaném vzorku veškeré stopy po zbytkové koncentraci Ga mizí, tj. veškeré Ga za vysokých teplot v důsledku velkého koeficientu difuze segreguje na povrchu a desorbuje. U vzorku také nedochází ke kontaminaci zbytkovým kyslíkem přítomným v UHV, který by jinak ovlivnil i flešovaný vzorek Si a v takovém případě by byla zaznamenána přítomnost SiO.

2.12 Desorpce vrstev GaN na Si

Metoda TDS byla použita při analýze tenkých vrstev GaN deponovaných dvěma zdroji vlastní konstrukce. Prvním je iontově-atomární zdroj zkonstruovaný J. Machem [59] (obr. 82), který umožňuje získat svazek iontů o nízké energii (<100 eV) a může pracovat ve čtyřech režimech: efúzní cela, iontový zdroj, iontově-atomární zdroj a pulzní depozice IBAD. Pro měření využíváme zdroje v režimu iontově-atomárním. Zdroj využívá elektrony extrahované z wolframového vlákna k ionizaci plynu N_2 v oblasti omezené ionizační mřížkou a zároveň k ohřevu Ga v kalíšku na teplotu potřebnou k jeho vypařování.



Obrázek 82. Schématické znázornění principu iontově-atomárního zdroje pro depozici GaN, s vyznačením typických hodnot elektrických potenciálů na elektrodách. Převzato z [59].

Vrstvy byly deponovány v oddělené UHV komoře a vzorek byl vystaven působení atmosféry. Metoda TDS byla použita zejména za účelem zjištění případných nečistot ve vrstvě, proto desorpční křivky na vybraných hmotnostech jsou pouze v rozsahu do 800 °C (obr. 83).

V porovnání s desorpčními píky monovrstev Ga/Si v předchozí sekci (obr. 68 a 67) je maximum píky desorbovaného Ga posunuto na nižší teplotu (300 °C). To je pravděpodobně způsobeno povrchovou oxidací Ga, kdy při manipulaci vzorku na atmosféře dochází ke vzniku vrstvy Ga_2O_3 . Fragments Ga_xO_y detekovány nebyly, zřejmě hlavně z důvodu snižování citlivosti QMS pro vyšší hmotnosti (viz sekce 1.9), avšak vznik této vrstvy byl prokázán pomocí metody TOF-LEIS [33].

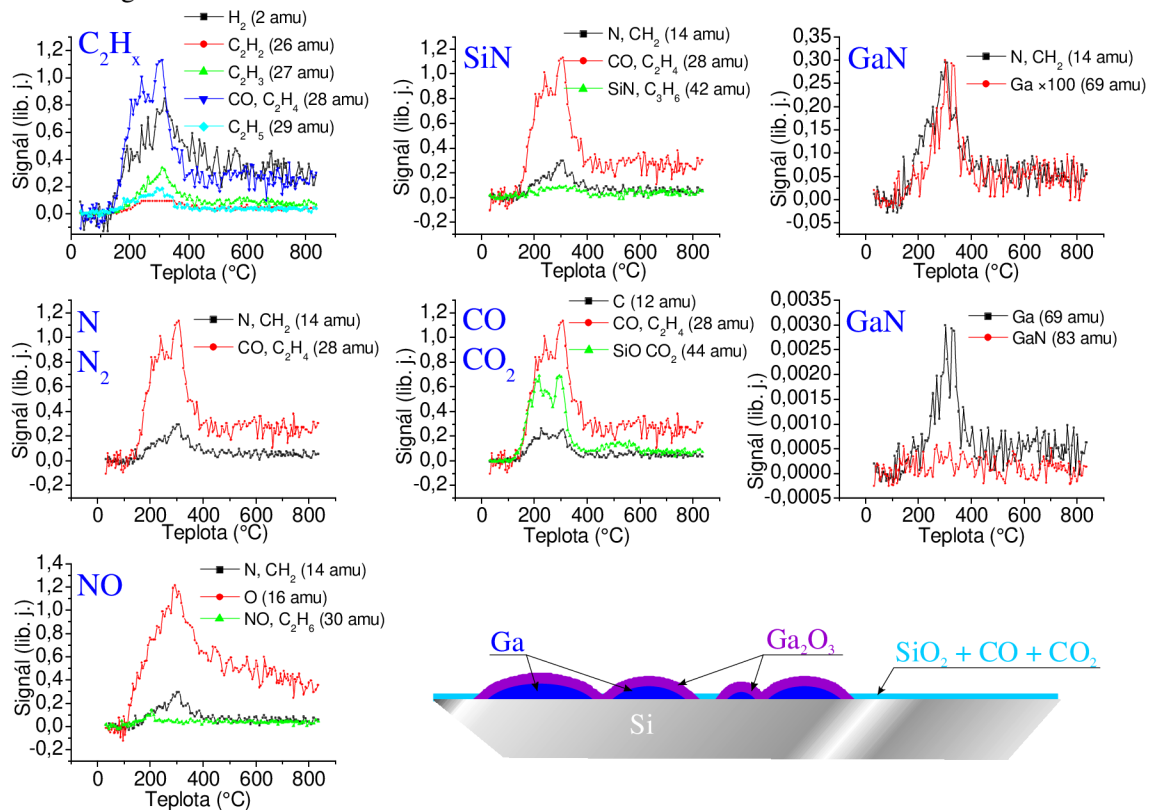
Tabulka 11. Tabulka desorpčních energií a předexponenciálních faktorů pro vybrané píky.

Hmotnost	Označení	E_{des} (kJ/mol)	E_{des} (eV) (eV)	předexp.f. (s^{-1})
14	N	311	0,3	$5,4 \times 10^2$
14	N1*	1318	1,4	$1,3 \times 10^{12}$
14	N2*	379	0,4	$1,9 \times 10^3$
30	NO	949	1,0	$3,2 \times 10^{10}$
28	CO 1*	826	0,9	$4,9 \times 10^8$
28	CO 2*	966	1,0	$4,9 \times 10^8$
44	CO ₂ 1*	949	1,0	$2,7 \times 10^2$
44	CO ₂ 2*	921	1,0	$8,3 \times 10^5$
69	Ga	987	1,0	$4,9 \times 10^8$
69	Ga 2	696	0,7	$1,9 \times 10^6$

*Fitování pomocí 2 píků.

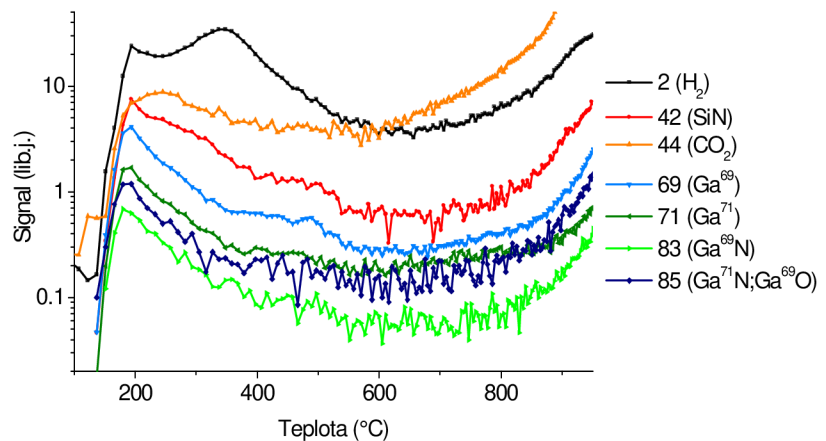
Z obrázku 83 je patrné, že kromě desorpce Ga (69 amu) a detekovaného malého množství GaN (83 amu) jsou také desorbovány další částice jako C_2H_x , SiN, NO, CO a CO₂. Fitované hodnoty

desorbční energie a předexponenciálního faktoru jsou uvedeny v tabulce 11. Hodnoty desorbční energie se u píků Ga, CO, CO₂ a NO pohybují okolo hodnoty $E_{des} = 1$ eV. Podobná desorbční energie a skutečnost, že k desorpci dochází při zhruba stejné teplotě $t = 300$ °C by mohla znamenat indukovanou desorpci, kdy částice s vyšší vazebnou energií jsou donuceny k desorpci částicemi s nižší vazebnou energií.



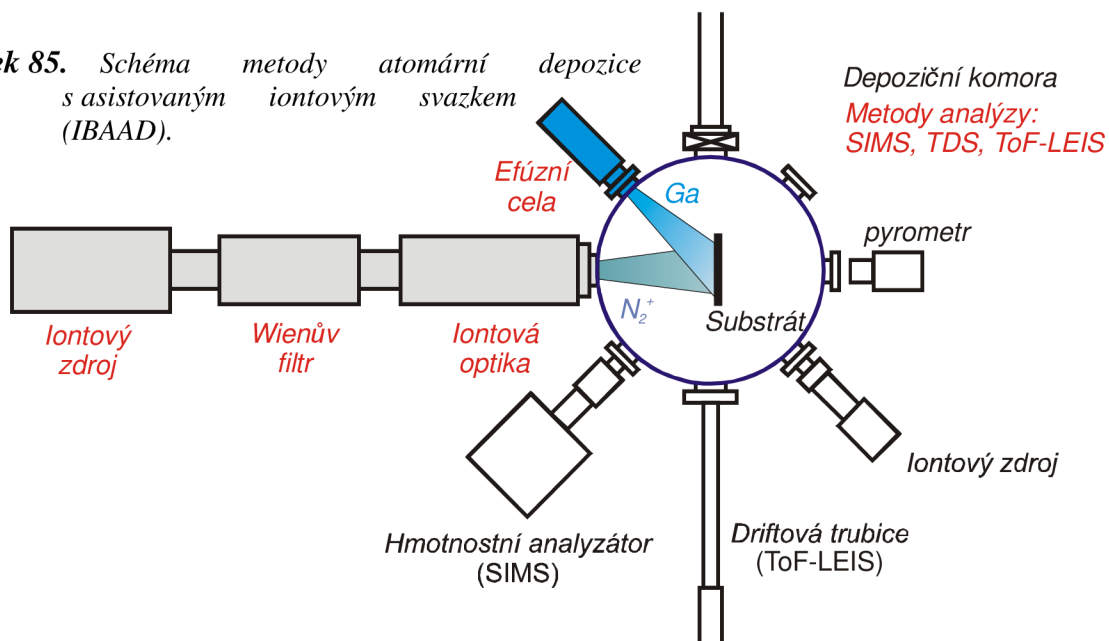
Obrázek 83. Desorbční křivky vybraných hmotností vzorku Si s vrstvou GaN naměřené metodou TDSi. Vložený obrázek: Schematické zobrazení povrchu vzorku, který by odpovídal naměřeným píkům.

Dále jsme zkoumali depozici GaN iontově-atomárním zdrojem in-situ (obr. 84) při tlaku 2×10^5 Pa ($E_{N^+} = 100$ eV, tloušťka cca 10 ML). Toto měření ukázalo, že je stále přítomna vrstva GaO, která desorbuje za teplot 180-200 °C, tudíž dochází k částečné oxidaci vrstvy při depozici. Měření XPS tohoto vzorku ukázala, že přibližně 60 % této vrstvy tvoří GaN. Tato vrstva však není vázána na povrch Si, což by dokazovala přítomnost desorbčního píku na teplotě 890 °C. Nárůst sledovaných signálů při teplotách nad 600 °C nesouvisí s desorpcí ze vzorku. Je to artefakt měření způsobený desorpcí z ohříváných povrchů v okolí vzorku.



Obrázek 84. Desorbční měření GaN vrstvy deponované iontově-atomárním zdrojem. Pro lepší přehlednost je graf v logaritmickém měřítku.

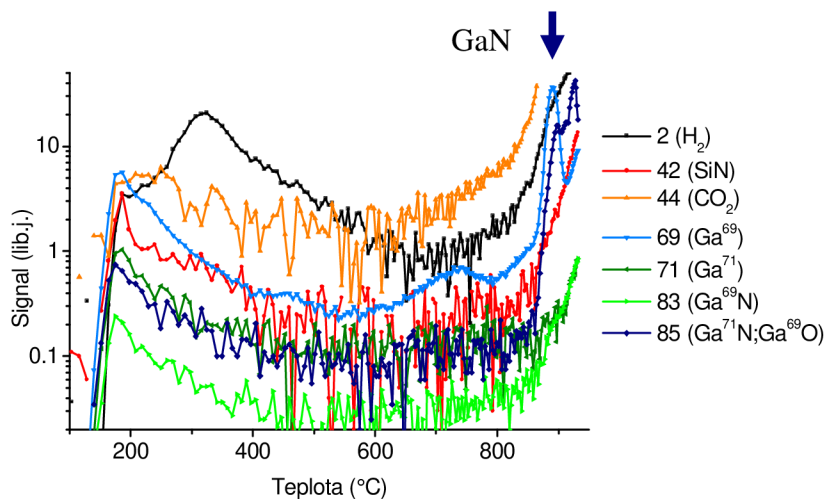
Obrázek 85. Schéma metody atomární depozice s asistovaným iontovým svazkem (IBAAD).



Další zkoumané vrstvy GaN (tloušťka cca 1-3 ML) na substrátu Si(111) byly deponovány metodou atomární depozice s asistovaným iontovým svazkem (IBAAD - obrázek 85), konkrétně kombinací Knudsenovy efúzní cely Ga firmy Omicron (EFM 3) a iontového zdroje N^+ [60]. Tento zdroj (tzv. iontové dělo) umožňuje dopad iontů N^+ s přesně definovanou energií a také přesné nastavení dalších parametrů svazku, jako je energie, pološířka stopy svazku a velikost iontového proudu. Desorpční spektra vrstvy GaN připravené s ionty N^+ o energii 20 eV jsou na obrázku 86.

V těchto desorpčních spektrech se objevuje pík při teplotě 890 °C na hmotnostech odpovídajících Ga a GaN.

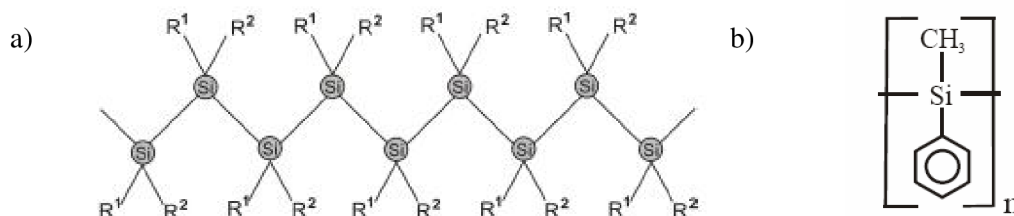
Desorpce takové kvalitní GaN vrstvy byla zjištěna u depozice efúzní Ga celou s asistovanou depozicí N^+ (obr. 86). U vrstev připravených v obou zařízeních byla pozorovatelná desorpce molekul GaO a GaN v oblasti teplot 150-300 °C, odpovídající nízké desorpční energii.



Obrázek 86. Graf vrstvy deponované efúzní celou Ga a zdrojem hypertermálních iontů N^+ ($E_{N^+} = 20$ eV). U obou spekter je zřejmá desorpce GaO za teplot okolo 200 °C. V grafu dole se objevuje pík při teplotě 890 °C na hmotnosti odpovídající Ga a GaN.

2.13 Měření Poly–metylfenylsilanu (PMPSi)

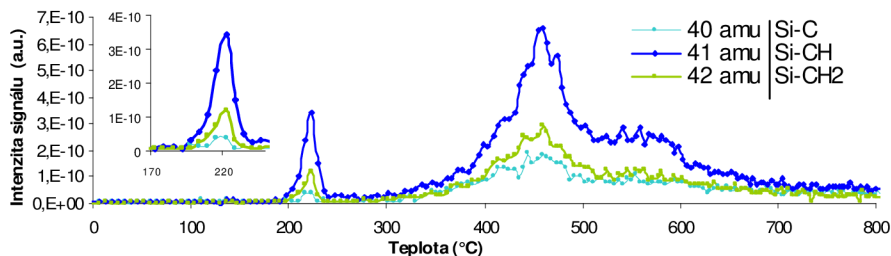
Polysilany jsou polymery na bázi křemíku. Od podobných uhlíkových polymerů jako jsou polystyreny a polyethyleny se liší σ -vazbou a významně se odlišují delokalizací σ -elektronu podél křemíkového řetízku (kvantový drát) [60]. Obecný vzorec pro tento polymer je $(\text{Si R}_1\text{R}_2)_x$, (viz obr. 87), kde R_1 a R_2 jsou organické substituenty, které určují fyzikální vlastnosti a chemickou stabilitu materiálu. Jednou z nejvýznamnějších vlastností těchto materiálů je jejich citlivost na ultrafialové záření, kterou lze využít pro fotolitografické aplikace.



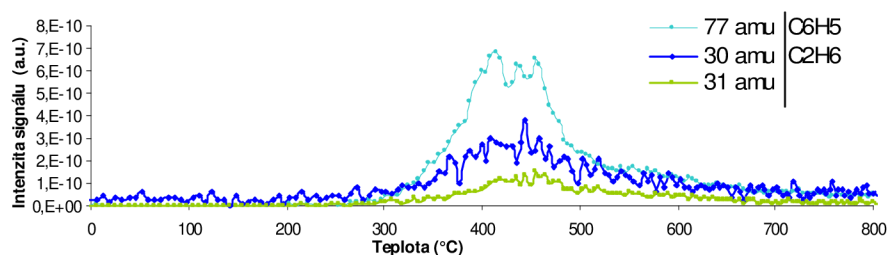
Obrázek 87. Poly(metylfenylsilan) a) obecný vzorec, b) strukturální jednotka.

V případě vzorků PMPSi bylo provedeno srovnání měření na vybraných hmotnostech. Měřené hmotnosti byly zvoleny s ohledem na předpokládané fragmenty PMPSi. Spektra dokazují společný původ některých fragmentů (obrázky 88, 89, 90 a 91), kde jsou sice různá poměrová zastoupení, ale charakter desorpce je shodný.

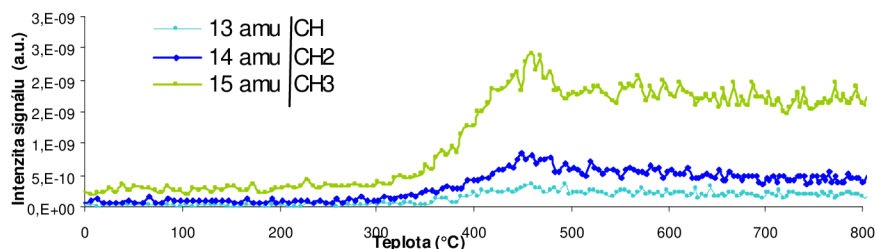
Dále jsou porovnávány fragmenty s určitým charakterem desorpce. Na obr. 92 je zřejmá jen mírná odlišnost v průběhu druhého píku a ze spekter je patrné, že při teplotě 410 °C se uvolňuje fragment Si–H jiného původu, než je fragment související s desorpcí Si–CH. Obrázek 93 pak ukazuje srovnání všech pozorovaných fragmentů včetně vody.



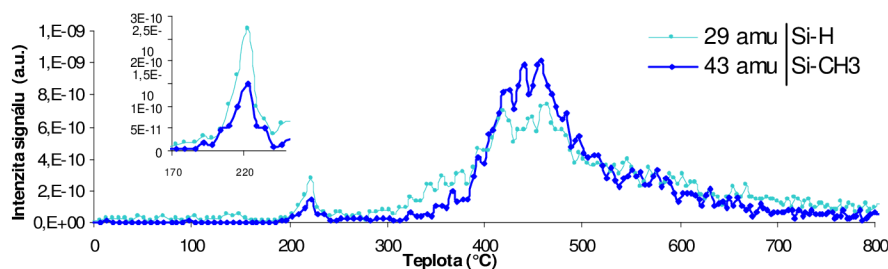
Obrázek 88. Srovnání píků odpovídajících fragmentům SiC, SiCH a SiCH₂.



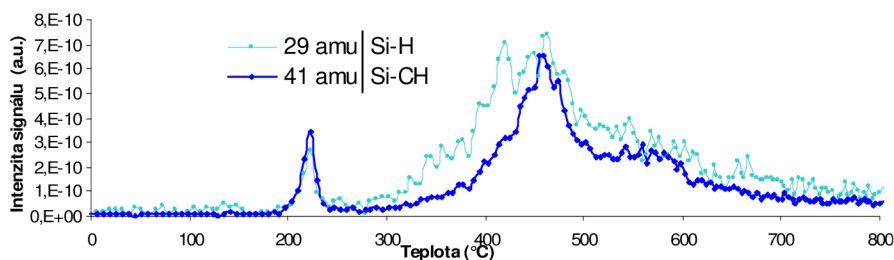
Obrázek 89. Srovnání píků odpovídajících fragmentům C₆H₅, pravděpodobný fragment C₂H₆ a neznámý fragment, který má stejný průběh (31 amu).



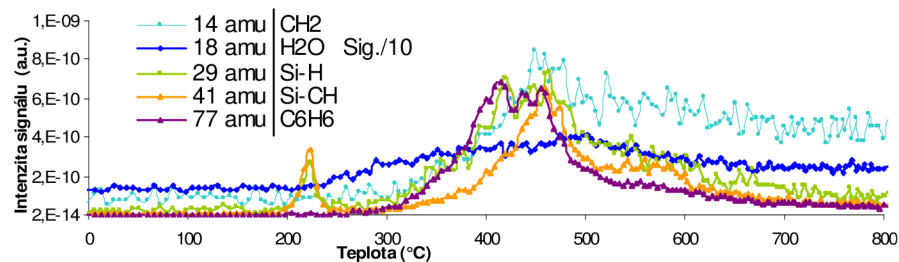
Obrázek 90. Srovnání píků odpovídajících fragmentům CH , CH_2 a CH_3 .



Obrázek 91. Srovnání píků odpovídajících fragmentům Si-H a Si-CH_3 . Zajímavá je změna v poměru signálů obou píků.

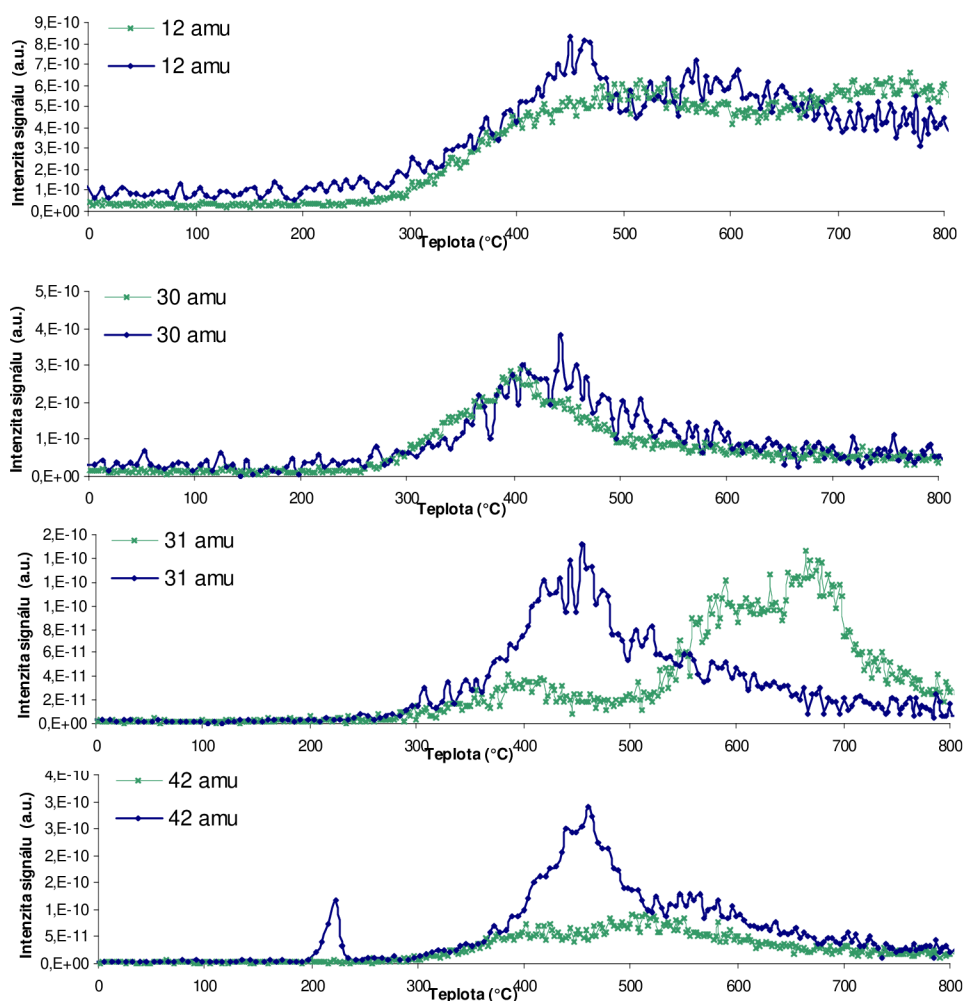


Obrázek 92. Srovnání píků odpovídajících fragmentům Si-H a Si-CH .



Obrázek 93. Srovnání charakteru desorpce jednotlivých fragmentů. Za pozornost stojí pík vznikající při teplotě $220\text{ }^\circ\text{C}$, kdy začíná vzrůstat intenzita signálu vody H_2O (18 amu).

Na obrázku 94 jsou porovnána spektra měření vzorku s vrstvou PMPSi o tloušťce $500\text{ }\mu\text{m}$ (modrá křivka) a vzorku s vrstvou PMPSi o tloušťce $470\text{ }\mu\text{m}$ (zelená křivka). Ze spektra jsou patrné velmi podobné počátky desorpce nastávající za stejné teploty. Velký rozdíl nastane až při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$, kdy se u vzorku se silnější vrstvou objevují píky a to hlavně na hmotnostech 31, 42 amu. Tyto píky souvisí s desorpcí C_6H_6 (77 amu, viz 89).



Obrázek 94. Srovnání desorpce vzorků PMPSi o tloušťce vrstvy 500 μm (modrá křivka) a o tloušťce vrstvy 470 μm (zelená křivka – intenzita signálu je 6x zvětšena).

Dakší experimenty se zaměří na desorpční experimenty vrstvy degenerované osvitem UV zářením. Při těchto měřeních budou sledovány přednostně fragmenty vyšších hmotností (80–150 amu).

Závěr

Tato práce se zabývá metodou TDS a to jak teoreticky (1. kapitola), tak i konkrétními aplikacemi při analýze tenkých vrstev (2. kapitola). Dále byl numericky kvalifikován vliv jednotlivých parametrů na výsledek měření. V sekci 2.5 byl rovněž demonstrován vliv čerpací rychlosti na tvar desorpčního píku. V této souvislosti byly provedeny úpravy komory pro zvýšení citlivosti použitého zařízení.

Pomocí metody TDS s využitím QMS, kdy sledujeme desorbované molekuly a jejich fragmenty, byly kvalitativně rozlišeny povrchy čištěných a nečištěných křemíkových desek, jakož i křemíkových desek skladovaných po různou dobu (sekce 2.7.2). TDS spektra rovněž umožňují odlišit Si vzorky s epitaxní vrstvou, neboť jejich povrchy vykazují menší desorpci molekul a kvalitativně odlišná spektra.

Měření nečistot na povrchu Si a jejich identifikace je velmi komplikovaná v důsledku nemožnosti jednoznačného určení desorbovaných uhlovodíků, k jejichž identifikaci je třeba měřit celé hmotnostní spektrum a ne jen signály vybraných hmotností, jako tomu je u prezentovaných měření.

Výhoda termálně desorpčního měření s použitím hmotnostního spektrometru, kdy můžeme rozlišit adsorbované molekuly, se plně ukázala při měření leptaného povrchu Si v HF kyselině (sekce 2.8). Touto metodou se daly sledovat jednotlivé přítomné molekuly a zároveň u těchto molekul pozorovat shodný desorpční charakter některých molekul.

V sekci 2.10 jsou uvedena adsorpčně-desorpční měření CO_2 na povrchu Si(100), kde byly z desorpčních píků zjištěny hodnoty desorpčních energií.

Dobré výsledky při identifikaci přítomných molekul byly obdrženy v případě měření PMPSi uvedených v odstavci 2.13, kdy analyzovaná vrstva byla lépe definována, neboť její složení bylo dobře známo a kdy bylo možno pozorovat desorpci jednotlivých fragmentů.

Bylo provedeno také měření vrstev Ga a rovněž fitování naměřených spekter. V sekci 2.11 byly shrnuty výsledky týkající se podpovrchové difuze Ga a to zejména vlivu této difuze na desorpci Ga. Autorem vytvořený model potom sloužil nejen k prověřování vlivu difuze na desorpci, ale také k porovnání hloubkových měření SIMS (sekce 2.11.5).

V průběhu studia se autor věnoval také rozvoji dalších metod. Například první rok doktorského studia se věnoval měřením hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS), kde autor úspěšně realizoval tzv. „gating“ metodu využívanou pro eliminaci rušivého signálu ze stěn kráteru při hloubkovém profilování [62].

Literatura

- [1] REDHEAD, P. A. Thermal desorption of gases. *This Week's Citation Classic No.38*, 1980, s. 333.
- [2] REDHEAD, P. A. Thermal desorption of gases. *Vacuum* 12, 1962, s. 203.
- [3] URBACH, F. Zur lumineszenz der alkalihalogenide II. messungsmethoden; erste ergebnisse; zur theorie der thermolumineszenz. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math–nature*, Abt. 11a 139, 1930, s. 363.
- [4] BECKER, J. A. – HARTMAN D. C. Field emission microscope and flash–filament techniques for the study of structure and adsorption on metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 57, 1953, s. 153–159.
- [5] HAGSTRUM, H. D. Instrumentation and experimental procedure for studies of electron ejection by ions and ionization by electron impact. *Review of Scientific Instruments* 24, 1953, s. 1122–1142.
- [6] EHRLICH, G. The interaction of nitrogen with a tungsten surface. *The Journal of Physical Chemistry* 60, 1956, s. 1388.
- [7] EHRLICH, G. Kinetic & experimental basis of flash desorption. *Journal of Applied Physics* 32, 1961 s. 4.
- [8] ELLIOTT, J. A. W. – WARD, C. A. Temperature programmed desorption: A statistical rate theory approach., *Journal of Chemical Physics* 106 (13), 1997, s. 5677–5684.
- [9] KULHÁNEK, P. *TF2: Statistická fyzika* [online]., Praha, 2001 [cit. 2010-05-01]. Dostupné z WWW: <www.aldebaran.cz/studium/statistika.pdf>.
- [10] ILBACH, H. *Physics of Surfaces and Interfaces*. Berlin: Springer–Verlag, 2006.
- [11] WANG, Z. – SEEBAUER, E.G. Estimativ pre–exponential factors for desorption from semiconductors: consequences for a priori process modeling, *Applied Surface Science* 181, 2001, s. 111–120.
- [12] BEISER, A. *Úvod do moderní fyziky*. Praha: Academia, 1975.
- [13] LAIDLER, K.J – KING, M. CH. The Development of Transition–State Theory, *The Journal of Physical Chemistry* 87, 1983, s. 2657–2664.
- [14] O'HANLON, J. F. *A user's guide to vacuum technology*. New Jersey, Hoboken: Wiley, Third edition, 2003.
- [15] *Katalog Mass spectrometer 2002-2004*. Pfeiffer Vacuum, 2002, s. 23.
- [16] TOMKOVÁ, E. TDS spectra analysis. *Surface Science* 351, 1996, s. 309–318.
- [17] GERYK, M. *Konstrukce ultravakuové komory pro sledování struktury povrchů pevných látek metodou LEED a STM/AFM*. diplomová práce, Brno: FSI VUT Brno, 2001.

- [18] KITTEL, CH. – KROEMER, H. *Thermal physics*. 18.th edition, New York: W. H. Freeman and Copany, 1980.
- [19] STEIN, S. E. "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, *NIST Standard Reference Database Number 69* [online], Eds. Linstrom, P. J. –Mallard, W. G. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, [cit. 2007–03–05]. Dostupné z WWW: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>
- [20] *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2010 [cit. 2010-09-29]. Mass diffusivity. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fick's_laws_of_diffusion>.
- [21] HARIDOSS, S. – BENIERE, F. Diffusion of gallium in silicon. *J. Appl. Phys.* 51, 1980, s.11.
- [22] Zhdanov, V.P. Effect of diffusion of adsorbed particles into the solid on thermal desorption spektra. *Surface Science* 179, 1987, s. L57 – L62.
- [23] GROSZKOWSKI, J. Brno: FSI VUT Brno,. Praha: SNTL, 1981.
- [24] ECKERTOVÁ L. *Fyzikální elektronika pevných látek*. Praha: Univerzita Karlova, vydavatelství Karolinum, 1992.
- [25] *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2010 [cit. 2010-09-29]. Mass_diffusivity. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_diffusivity>.
- [26] D'AGOSTINO, R. *Plasma Deposition, Treatment and Ething of Polymers*. San Diego: Academic Press, Inc. 1990.
- [27] YABLONOVITCH, E. – ALLARA, D. L. – CHÁNY, C. C. Unusually Low Surface–Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces. *Physics Review Letters* 57, 1986, s. 249 – 252.
- [28] TORCHEUX, L. – MAYEUX, A. – CHEMLA, M. Electrochemical coupling effects on the corrosion of silicon samples in HF solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 142, 1995, s. 2037.
- [29] TAKAHAGI, T. – NAGAI I. – ISHITANI A. – KURDA H. The formation of hydrogen passivated silicon single–crystal surfaces using ultraviolet clearing and HF etching. *Journal of Applied Physics* 64, 1988, s. 7.
- [30] ZHANG X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Kluwer Academic Publisher, 2004.
- [31] HIGASHI, G.S. – CHABAL, Y. J. – TRUCKS, G .W. Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. *Applied Physics Letters* 56, 1990, s. 656.
- [32] JAKOB P. – CHABAL, Y. J. Chemical etching of vicinal Si(111). *Journal of Chemical Physics Vol.95 No.4*, 1991.
- [33] KOLÍBAL, M. *TOF-LEIS Analysis of ultra thin films*. Brno: FSI VUT Brno, Disertační práce, 2009.
- [34] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, INC. 73rd editon, 1992–1993.
- [35] NANNARONE, S. – PEDIO, M. Hydrogen chemisorption on III–V semiconductor surfaces. *Surface Science Reports* 51, 2003, s.1–149.

- [36] DÜRR, M. – HÖFER U. Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces. *Surface Science Reports* 61, 2006, s. 465–526.
- [37] LIM, H. – CHO, K. – PARK, I. – JOANNOPOULOS, J. D. Ab-initio study of hydrogen adsorption on the Si(111)–(7×7) surface. *Physical Review B* 52, 1995, s. 17231.
- [38] BRATU, P. – HÖFER, U. Phonon-Assisted Sticking of Molecular Hydrogen on Si(111)–(7×7). *Physical Review Letters* 74, 1995, s. 1625–1628.
- [39] FARJAS, J. – DAS, D. – FORT, J. – ROURA, P. – BERTRAN E. Calorimetry of hydrogen desorption from a-Si nanoparticles. *Physical Review B* 65, 2002, s.115403.
- [40] GUPTA, P. – COLVIN, V.L. – GEORGIE, S.M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces. *Physical Review B* 37 No.14, 1987, s. 8234–8243.
- [41] DÜRR, M. – HÖFER, U. Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces. *Surface Science Reports* 61, 2006, s.465–526.
- [42] FREUND, H. J. – ROBERTS M. W. Surface chemistry of carbon dioxide. *Surface Science Reports* 25, 1996, s. 225–273.
- [43] KOLÍBAL, M. – ČECHAL, T. – BRANDEJSOVÁ, E. – ČECHAL J. – ŠIKOLA T. Self-limiting cyclic growth of gallium droplets on Si(111), *Nanotechnology* 47 Vol.19, 2008, s. 475606.
- [44] BERNASEK, S. L. – ZAPPONE, M. – JIANG, . P. Adsorption and Coadsorption of CO and H₂ on Fe(111) Probed by TEAS. *Surface Science* 272, 1992. s. 53–64.
- [45] MA, Z. Y. – HUO, C. F – LIAO, X.Y. – LI, Y. W. – WANG, J. – JIAO, H. Density Functional Theory Study of CO and Hydrogen Co-adsorption on the Fe(111)Surface. *Journal of Physical Chemistry C No. 11, Vol. 111*, 2007, s. 4305-4314.
- [46] ZINKE–ALLMANG, M. – FELDMAN, L.C. Overlayer energetics from thermal desorption on Si. *Surface Science* 191, 1987, s. 749.
- [47] BOURGUIGNON, B. – SMILGYS R. V. – LEONE, S. R. AES and LEED studies correlating desorption energies with surface structures and coverages for Ga on Si(100). *Surface Science* 204, 1988, s. 473.
- [48] ARGILE, C. RHEAD, G. E. Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy, *Surface Science Reports* 10, 1989. s. 277.
- [49] CARLETON, K. L. – LEONE S. R. Laser probing of gallium atom interactions with silicon(100) surfaces. *Journal of Vacuum Science Technology B Vol. 5 No.4*, 1987, s.1141.
- [50] KING, S.W. – DAVIS, R.F. – NEMANICH R.J. Kinetics of Ga and In desorption from (7×7) Si(111) and (3×3) 6H–SiC(0001) surfaces. *Surface Science* 602, 2008, s. 405–415.
- [51] ČECHAL, J. – MACH, J. – VOBORNÝ, S. – KOSTELNÍK, P. – BÁBOR, P. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. A study of Ga layers on Si(100)–(2x1) by SR–PES: influence of adsorbed water, *Surface Science* 601, 2007, s. 2047.

- [52] KIM, J. C. – JI, J.Y. – KLINE, J. S. – TUCKER, J. R. – SHEN, T.C. Preparation of atomically clean and flat Si(100) surfaces by low-energy ion sputtering and low-temperature annealing. *Applied Surface Science Volume 220, Issues 1-4*, 2003, s. 293-297.
- [53] ČECHAL, J. – KOLÍBAL, M. – KOSTELNÍK, P. – ŠIKOLA, T. Gallium structure on the Si(111)–(7×7) surface an influence of Ga coverage and temperature, *Journal of Physics: Condensed Matter 19*, 2007, s. 15.
- [54] CARLETON, K. L. – LEONE, S. R. – BOURGUIGNON, B. Desorption of a two state system. *Surface Science 199*, 1988 s. 447–466.
- [55] BECKER, G. E. – BEAN, J.C. Acceptor dopants in silicon molecular–beam epitaxy. *Journal of Applied Physics 48*, 1977, s. 3395–3399.
- [56] JONES, S.W. *Diffusion in Silicon* [online]. IC Knowledge LLC, 2006 [cit. 2010-09-29]. Dostupné z WWW: <http://www.icknowledge.com/misc_technology/Diffusion.pdf>.
- [57] LORINČÍK, J. Analýza tenkých vrstev metodou SIMS. *Zpravodaj ČVS 2007 č. 1-2*, roč. 15, 2007, s. 34-44.
- [58] POTOČEK, M. *Získání RSF faktoru Ga/Si metody SIMS a měření hloubkových profilů koncentrace Ga v Si*. Brno: FSI VUT Brno, FSI Junior konference 2009, 2009.
- [59] MACH, J. *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev*. Brno: FSI VUT Brno, Disertační práce, 2009.
- [60] VOBORNÝ, S. *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*. Brno: FSI VUT Brno, Disertační práce, 2005.
- [61] NAVRÁTIL, K. – ŠIK, J. – HUMLÍČEK, J. . – NEŠPŮREK, S. Optical properties of thin films of poly(methylphenylsilylene). *Optical Materials 12*, 1999.
- [62] BÁBOR, P. *Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů v analýze povrchů a tenkých vrstev*. Brno: FSI VUT Brno, Disertační práce, 2005.
- [63] ENGEL, T. The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111). *Surface Science Reports 18*, North–Holland, 1993, s. 91–144.
- [64] NAKAHARA, H. – ICHIKAWA, M. Migration of Ga atoms during Si molecular beam epitaxial growth on a Ga–adsorbed Si(111) surface. *Surface Science 298*, 1993 s. 440–449.
- [65] ALLEN, F.G. – IYER, S.S. – METZGER, R.A. Dopant incorporation studies in silicon molecular beam epitaxy (Si MBE). *Applied Surface Science 11/12*. 1982, s. 517–527.
- [66] SHIBATA, M. – STOYANOV, S.S. – ICHIKAWA, M. Selective growth of nanometer–scale Ga dots on Si(111) surface windows formed in an ultrathin SiO₂ film. *Physical Review B 59*, 1999, s. 10289–10295.

Příloha A

Řešení uvedených rovnic

a) Vyjádření rovnice (1.22) z (1.21)

$$\langle n \rangle \equiv \Theta_{ad} = \frac{1}{\left(1 + e^{\frac{E_{ad} - \mu_{ad}}{k_B T}}\right)},$$

$$\text{substituce } B = \frac{E_{ad} - \mu_{ad}}{k_B T},$$

$$\ln \Theta_{ad} = \ln 1 - \ln(1 + e^B),$$

$$\ln(1 + e^B) = \ln 1 - \ln \Theta_{ad},$$

$$\ln(1 + e^B) = \ln \frac{1}{\Theta_{ad}},$$

$$1 + e^B = \frac{1}{\Theta_{ad}},$$

$$B = \ln \frac{1 - \Theta_{ad}}{\Theta_{ad}}.$$

Dosazením za B dostaneme

$$\mu_{ad} = E_{ad} - k_B T \ln \left(\frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} \right)^{-1}.$$

b) Získání volné energie F (rovnice (1.30)) z partiční sumy Z_{tr} ze vztahu (1.29)

$$F = k_B T \ln(Z_p^{-1}) = k_B T \ln \left[\frac{N!}{\left(V \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N} \right] =$$

$$= k_B T \left[\ln N! - \ln \left(V \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right] =$$

(s využitím Stirlingovy aproximace $\ln N! = N \ln N - N$)

$$= k_B T \left[N \ln N - N - N \ln \left(V \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right] =$$

$$= k_B T N \left[-1 + \ln N - \ln \left(V \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right] =$$

$$= k_B T N \left[-1 - \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^N \right]$$

c) Integrál desorbční rovnice

$$-\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{d\sigma}{\sigma^n} = \frac{v_n}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

integrál levé strany:

$$= \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \text{pro } n = 1$$

$$= \frac{1}{\sigma_2} - \frac{1}{\sigma_1} \quad \text{pro } n = 2$$

integrál pravé strany:

$$\text{substituce } u = -\frac{E}{RT}$$

$$\int_{-\infty}^u \frac{e^t}{t} dt = \frac{e^u}{u} H(u) \quad \text{pro } |u| \gg 1,$$

$$\text{kde } H(u) = 1 + \frac{1!}{u} + \frac{2!}{u^2} + \mathbf{K} \quad .$$

Pro $u \gg 1$ dostáváme výslednou rovnici

$$\frac{v_n}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{v_n R}{\beta E} \left[T_2^2 e^{-\frac{E}{RT_2}} - T_1^2 e^{-\frac{E}{RT_1}} \right].$$

Příloha B

Seznam fragmentů a jejich hmotností uvedený v manuálu hmotnostního spektrometru QMS 200M

Mass Number (m/e)	Key fragments	Probable Parent Molecule(s)	Additional Mass Number (m/e)
1	H+	H ₂	2
	H+	H ₂ O	18, 17, 16
	H+	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
2	H ₂ ⁺	H ₂	1
	He ⁺⁺	He	4
4	He ⁺	He	2
6	C ⁺⁺	CO	12, 28, 29
	C ⁺⁺	CO ₂	12, 28, 44
	C ⁺⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
7	N ⁺⁺	N ₂	14, 28, 29
8	O ⁺⁺	O ₂	16, 32, 34
	O ⁺⁺	H ₂ O	16, 17, 18
12	C ⁺	CO	28, 29
	C ⁺	CO ₂	28, 29, 44
	C ⁺	C _x H _y	13, 14, 26, 27 etc.
13	CH ⁺	C _x H _y	12, 14, 26, 27 etc.
14	N ⁺	N ₂	28, 29
	N ⁺	NH ₃	15, 16, 17
	CH ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 26, 27 etc.
	CO ⁺⁺	CO	28, 29
15	CH ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27 etc.
	NH ⁺	NH ₃	14, 16, 17
16	O ⁺	O ₂	32, 34
	O ⁺	H ₂ O	17, 18
	CH ₄ ⁺	CH ₄	12, 13, 14, 15
	NH ₂ ⁺	NH ₃	14, 15, 17
17	OH ⁺	H ₂ O	16, 18
	NH ₃ ⁺	NH ₃	14, 15, 16
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O	16, 17
19	F ⁺	F ₂	38
	F ⁺	HF	20
20	HF ⁺	HF	19
	²⁰ Ne ⁺	²⁰ Ne	22
	Ar ⁺⁺	Ar	40
22	CO ₂ ⁺⁺	CO ₂	6, 12, 28, 29, 44
	²² Ne ⁺	²² Ne	20
24	C ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 26, 27
26	C ₂ H ₂ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 27
27	C ₂ H ₃ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26
28	N ₂ ⁺	N ₂	7, 14, 29
	C ₂ H ₄ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26
	CO ⁺	CO	6, 12, 29
	CO ⁺	CO ₂	6, 12, 29, 44
29	C ₂ H ₅ ⁺	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28
	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺	N ₂	7, 14, 28
30	C ₂ H ₆ ⁺	C ₂ H ₆	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 29
	NO ⁺	NO	14, 16
31	C ₂ H ₂ OH ⁺	C ₂ H ₃ OH	26, 28, 29
32	O ₂ ⁺	O ₂	8, 16, 34

	S+	H ₂ S	33, 34
	S+	SO ₂	34, 64
34	H ₂ 32S+	H ₂ S	32, 33
	34S +	H ₂ S	32, 33, 34
	16O18O+	O ₂	8, 16, 32
35	35Cl+	Cl ₂	37, 70, 72, 74
	35Cl+	HCl	36, 37, 38
36	H35Cl+	HCl	35, 37, 38
	36Ar+	Ar	20, 38, 40
37	37Cl+	Cl ₂	35, 70, 72, 74
	37Cl+	HCl	35, 36, 38
38	H37Cl+	HCl	35, 36, 37
	C ₃ H ₂ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28
	38Ar+	Ar	20, 36, 40
39	C ₃ H ₃ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38
	39K+	K	41
40	Ar+	Ar	36, 38
	C ₃ H ₄ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
41	C ₃ H ₅ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
	41K+	K	39
42	C ₃ H ₆ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
43	C ₃ H ₇ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
	C ₂ H ₃ O+	C ₂ H ₅ OH (alcohol)	31, 44, 45, 46
44	C ₃ H ₈ +	C ₃ H ₈	41, 42, 43
	CO ₂ +	CO ₂	6, 12, 28, 29
	C ₂ H ₄ OH+	C ₂ H ₅ OH (alcohol)	31, 43, 45, 46
	N ₂ O+	N ₂ O	14, 16, 28
45	C ₂ H ₅ O+	C ₂ H ₅ OH (alcohol)	31, 43, 44, 46
	13CO ₂ +	CO ₂	6, 12, 28, 29, 44
46	NO ₂ +	NO ₂	14, 16
	C ₂ H ₅ OH+	C ₂ H ₅ OH (alcohol)	31, 43, 44, 45
48	SO+	SO ₂	32, 64
55	C ₄ H ₇ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
57	C ₄ H ₉ +	C _x H _y	12, 13, 14, 24, 26, 27, 28, 38, 39
58	(CH ₃) ₂ CO+	C ₃ H ₆ O (acetone)	43
64	SO ₂ +	SO ₂	32, 48
77	C ₆ H ₅ +	Phenyl	50, 51, 52
78	C ₆ H ₆ +	C ₆ H ₆ (benzene)	50, 51, 52
92.5	185Re++	Rhenium (filament)	93.5, 185, 187
93.5	187Re++	Rhenium (filament)	92.5, 185, 187
149		Phthalic ester (softening agent)	
182	182W+	Tungsten (filament)	183, 184, 186
183	183W+	Tungsten (filament)	182, 184, 186
184	184W+	Tungsten (filament)	182, 183, 186
185	185Re+	Rhenium (filament)	187
187	187Re+	Rhenium (filament)	185

Příloha C

Použité zkratky:

AES	Auger Electron Spectroscopy	Augerova elektronová spektroskopie
C-SEM	Channeltron Secondary Electron Multiplier	Kanálkový násobič sekundárních elektronů
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z plynné fáze
DFT	Density Functional Theory	Teorie funkcionálu hustoty
EELS	Electron energy loss spectroscopy	Spektroskopie energetických ztrát elektronů
IBAAD	Ion Beam Assisted Atomic Deposition	Atomární depozice s asistovaným iontovým svazkem
IBAD	Ion Beam Assisted Atomic Deposition	Depozice s asistovaným iontovým svazkem
LEED	Low-Energy Electron Diffraction	Difrakce nízkenergiových elektronů
LIF	Laser Induced Fluorescence	Laserem indukovaná fluorescence
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z plynné fáze pomocí organokovových prekurzorů
NIST	National Institute of Standards and Technology	Národní institut pro standardy a technologii
PPFM	Plasma Polymerized Fluorinated Monomers	Plazmou polymerizované fluorinované monomery
IR	Infra Red	Infra červená
QMS	Qadrupole Mass Spectrometer	Kvadrupólový hmotnostní spektrometr
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry	Rutherfordova spektroskopie odražených iontů
RG	Residual Gas Analysis	Analýza zbytkových plynů
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů
SRT	Statistical Rate Theory	Teorie rychlostních konstant
TDS	Thermal desorption spectroscopy	Termální desorpční spektroskopie
TMP	Turbo molecular pump	Turbomolekulární vývěva
TOF-LEIS	Time of Flight - Low Energy Ion Spectroscopy	Doba letu - spektroskopie nízkenergiových iontů
TPMS	Temperature prograded mass spectroscopy	Termálně programovaná hmotnostní spektroskopie
TST	Transitional state theory	Teorie přechodového stavu
SEM	Scaning electron microscopy	Rastrovací elektronová mikroskopie
SHG	Second-harmonic generation	Generace druhé harmonické
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Publikace**Příspěvky v mezinárodních časopisech**

KOLÍBAL, M. – PRŮŠA, S. – PLOJHAR, M. – BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – TOMANEC, O. – KOSTELNÍK, P. – MARKIN, S. N. – BAUER, P. – ŠIKOLA, T. In situ Analysis of Ga-ultra Thin Films by ToF-LEIS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 249(1–2), 2006. s. 318.

MACH, J. – ČECHAL, J. – KOLÍBAL, M. – POTOČEK, M. – ŠIKOLA, T. Atomic hydrogen induced gallium nanocluster formation on the Si(100) surface. *Surf. Sci.* 602, 2008. s. 1898. (doi:10.1016/j.susc.2008.03.038)

Příspěvky v národních časopisech

POTOČEK, M. – BÁBOR, P. – ŠIKOLA, T. Využití termální desorpční spektroskopie při studiu povrchové kontaminace. *Jemná mechanika a optika* 54 (7–8), 2009. s. 217.

MACH, J. – POTOČEK, M. – KOLÍBAL, M. – ŠIKOLA, T. Konstrukce a aplikace disociačního termálního zdroje atomů vodíku. *Jemná mechanika a optika* 55 (6), 2010. s. 163.

Příspěvky ve sbornících národních konferencí

VOBORNÝ, S. – MACH, J. – KOLÍBAL, M. – ČECHAL, J. – BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – ŠIKOLA, T. A Study of Early Periods of GaN Ultrathin Growth. Proceedings of the conference *New Trends in Physics*, VUT v Brně, Brno 2004. s. 270 – 273.

Příspěvky na mezinárodních konferencích

VOBORNÝ, S. – MACH, J. – POTOČEK, M. – KOSTELNÍK, P. – ČECHAL, J. – BÁBOR, P. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. Analysis of GaN Ultrathin Films grown by Direct Ion Beam Deposition. Poster presentation at the conference *ECASIA '05*, Vienna, September 2005. Book of Abstracts, Abstract No. Mon-TFI-38, s. 117.

KOLÍBAL, M. – PRŮŠA, S. – TOMANEC, O. – POTOČEK, M. – ČECHAL, J. – KOSTELNÍK, P. – PLOJHAR, M. – BÁBOR, P. – SPOUSTA, J. – MARKIN, S. N. – BAUER, P. – ŠIKOLA, T. Application of ToF LEIS for Monitoring the growth and thermal treatment of Ga ultrathin films. Poster presentation at the conference *ECASIA '05*, Vienna, September 2005. Book of Abstracts, Abstract No. Tue-TFI-31, s. 191.

FIKAROVÁ – ZRZAVECKÁ, O. – BRANDEJSOVÁ, E. – ČECHAL, J. – POTOČEK, M. – NEBOJSA, A. – NAVRÁTIL, K. – ŠIKOLA, T. – HUMLÍČEK J. UV in-situ degradation of PMPSi analysed by spectroscopic ellipsometry, XPS and TDS. Poster presentation at the conference *ECASIA '05*, Vienna, September 2005. Book of Abstracts, Abstract No. Thu-POL-29, s. 294.

BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – URBÁNEK, M. – MACH, J. – SPOUSTA, J. – DITTRICHOVÁ, L. – SOBOTA, J. – BOCHNÍČEK, Z. – ŠIKOLA, T. Depth Profiling of Ultrathin Films and Their Multilayers by DSIMS. Oral presentation at the *SIMS XV conference*, Manchester, September 2005. Abstract No. DEP1-O-We-B05, s. 178.

KOLÍBAL, M. – PRŮŠA, S. – PLOJHAR, M. – BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – TOMANEC, O. – MARKIN, S. N. – BAUER, P. – ŠIKOLA, T. In situ Analysis of Ga-ultra Thin Films by TOF-LEIS.

Oral presentation at the 17th Conference on Ion Beam Analysis (IBA'17), Sevilla, June/July 2005. Book of Abstracts, Abstract No. 176 (Tue-B-17:50).

BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – URBÁNEK, M. – MACH, J. – SPOUSTA, J. – DITTRICHOVÁ, L. – SOBOTA, J. BOCHNÍČEK, Z. – ŠIKOLA, T. Depth Profiling of Ultrathin Films and Their Multilayers by DSIMS. Poster presentation at the 17th Conference on Ion Beam Analysis (IBA'17), Sevilla, June/July 2005. Book of Abstracts, Abstract No. 227 (P-Tue-064).

BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – URBÁNEK, M. – MACH, J. – POLČÁK, J. – SPOUSTA, J. – DITTRICHOVÁ, L. – SOBOTA, J. BOCHNÍČEK, Z. – ŠIKOLA, T. Depth profiling of 2D nanostructures by DSIMS. Oral presentation at the conference *European Conference on Surface Science ECOSS 24*, Paris, September 2006. Final programme, CLU-We3-217, s. 91.

KOLÍBAL, M. – PRŮŠA, S. – TOMANEC, O. – ŠKODA, D. – POTOČEK, M. – MACH, J. – ČECHAL, J. – KOSTELNÍK, P. – PLOJHAR, M. – MATLOCHA, T. – BÁBOR, P. – VOBORNÝ, S. – SPOUSTA, J. – MARKIN, S. – BAUER, P. – ŠIKOLA, T. The effect of temperature and low energy ion bombardment on the growth modes of Ga ultrathin films on Si(111) substrates studied by ToF-LEIS, AFM/STM and LEED. Poster presentation at the conference *European Conference on Surface Science ECOSS 24*, Paris, September 2006. Final programme, CLU-Th- P-468, s. 263.

POTOČEK, M. – BÁBOR, P. – VOBORNÝ, S. – PÁNEK, P. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. Monitoring the quality of cleaning process of Si wafers by TPMS. Poster presentation at the conference *Joint Vacuum Conference JVC 11*, Prague, September 2006. Book of Abstracts, PM7, s. 7.

BRANDEJSOVÁ, E. – NEBOJSA, A. – KOLÍBAL, M. – URBÁNEK, M. – ČECHAL, J. – POTOČEK, M. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. In Situ Analysis of Ga Ultrathin Films on Si(111) Substrates. Poster presentation at the conference *Joint Vacuum Conference JVC 11, Prague*, September 2006. Book of Abstracts, PM39, s. 91.

BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – VOBORNÝ, S. – POLČÁK, J. – PRŮŠA, S. – KOLÍBAL, M. – SPOUSTA, J. – DITTRICHOVÁ, L. – SOBOTA, J. – BOCHNÍČEK, Z. – ROUČKA, R. – KOUVETAKIS, J. – ŠIKOLA, T. Depth profiling of Mo/Si multi-nano-layers by DSIMS and HRTEM. Poster presentation at the conference *17th International Vacuum Congress (IVC-17)*, Stockholm, July 2007. Final Programme, ASSP3-26, s. 137.

ČECHAL, J. – KOLÍBAL, M. – MACH, J. – POTOČEK, M. – ŠIKOLA, T. Oxidation of gallium droplets on Si(111): an XPS study. Poster presentation at the conference *ECASIA '07*, Brussels, September 2007. Book of Abstracts and Final Programme, OXD-1404, s. 309.

MACH, J. – KOLÍBAL, M. – ČECHAL, J. – POTOČEK, M. – ŠIKOLA, T. The design and application of hydrogen atom beam source for cleaning and modification of surfaces and ultrathin films. Poster presentation at the conference *6th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (Nano '07)*, Brno, October 2007. Abstract Booklet, s. 74.

ČECHAL, J. – MACH, J. – KOLÍBAL, M. – KOSTELNÍK, P. – POTOČEK, M. – VOBORNÝ, S. – BÁBOR, P. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. Gallium Structure on Silicon Surfaces Studied by Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy. Poster presentation at the conference *Synchrotron Facilities for the Development of Science and Technology in Central and Eastern Europe*, Brno, November 2007. Book of Abstracts, s. 16.

POLČÁK, J. – ČECHAL, J. – BÁBOR, P. – URBÁNEK, M. – SPOUSTA, J. – DITTRICHOVÁ, L. – ŠKODA, D. – POTOČEK, M. – ŠIKOLA, T. Growth of Cu/Co layers on Si studied by ARXPS. Poster presentation at the conference *14th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS14)*, Dublin (Ireland), June/July 2008. Programme, Tue-P-26, s. 285.

MACH, J. – VOBORNÝ, S. – KOLÍBAL, M. – BÁBOR, P. – POTOČEK, M. – ČECHAL, J. – ŠIKOLA, T. Ion-Atom beam source and its application for preparation of ultrathin films. Poster presentation at the conference *14th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS14)*, Dublin (Ireland), June/July 2008. Programme, Tue-P-42, s. 299.

POTOČEK, M. – BÁBOR, P. – VOBORNÝ, S. – KOLÍBAL, M. – DITTRICHOVÁ, L. – SPOUSTA, J. – ŠIKOLA, T. Detection of fluorocarbons after HF etching of Si(100) wafer. *Poster presentation at the conference 12th Joint Vacuum Conference (JVC-12)*, Balatonalmádi (Hungary), September 2008. Conference Programme, P-127, s. 117.

KOLÍBAL, M. – MACH, J. – PRŮŠA, S. – POTOČEK, M. – SPOUSTA, J. – VYSTAVĚL, T. – ŠIKOLA, T. Gallium droplet arrays for nanowire fabrication. Poster presentation at the conference *European Conference on Surface Science ECOSS 26, Parma (Italy)*, July-September 2009. Programme, Mo-CLU-P-085, s. 152.

POTOČEK, M. – BÁBOR, P. – KOLÍBAL, M. – ŠKODA, D. – BARTOŠÍK, M. – ZLÁMAL, J. – DITTRICHOVÁ, L. – ŠIKOLA, T. Processes on Si surfaces during Ga evaporation, desorption and subsurface diffusion of Ga. Poster presentation at the conference *European Conference on Surface Science ECOSS 26, Parma (Italy)*, July-September 2009. Programme, We-DIF-P-054, s. 175.

Curriculum Vitae

Osobní údaje

Jméno a příjmení, titul: Michal Potoček, Ing
Datum narození: 2. 6. 1979
Adresa: Zahradní 44, Častolovice 517 50
Kontaktní telefon: +420 776 176724
E-mail: mpotocek@seznam.cz

Vzdělání

2005 - dosud,
doktorské studium, Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně,

1997 - 2002,
Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, obor Fyzikální inženýrství,
téma diplomové práce: Depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním v podmínkách UHV.

1993 - 1997
Střední průmyslová škola elektrotechnická – Dobruška, obor slaboproudá elektrotechnika.

Přehled zaměstnání

2001
(4 měsíce) zahraniční stáž, Johannes Kepler University Linz.

2005 - dosud,
technický pracovník, Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Pracovní zkušenosti

Výzkumná činnost v oblasti Fyziky povrchů a tenkých vrstev, zejména pak využití metody TDS pro analýzu nečistot křemíkových destiček.
Optimalizace metod TDS (zvýšení citlivosti metody) a SIMS (konstrukce Gating systému).
Teoretická i praktická znalost ultravakuových metod pro analýzu povrchů (zejména TDS, TPMS, SIMS, AFM, XPS) a depozice tenkých vrstev.
Konstrukce posuvů detektorů (Tloušťkoměr, TDS).
Vývoj programového vybavení a optimalizace (řízený ohřev vzorku).

Znalosti

Počítače:
Zpracování dat v programech MS Excel, Origin, Matlab,
konstrukce s využitím 3D CAD systémů Catia, Inventor,
programování v Delphi, Visual Basic for Applications,
dále znalost MS Word, Eagle, CorelDraw.

Jazyk:

Anglický jazyk - aktivní znalost, Německý jazyk – pasivně, Polský jazyk – pasivně.