

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Doc. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

**POVRCHY A TENKÉ VRSTVY –
KLÍČ K NANOTECHNOLOGIÍM**

SURFACES AND THIN FILMS –
THE KEY TO NANOTECHNOLOGIES

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU „APLIKOVANÁ FYZIKA“



BRNO 2004

KLÍČOVÁ SLOVA

povrchy, rozhraní, tenké vrstvy, nanotechnologie

KEY WORDS

surfaces, interfaces, thin films, nanotechnology

© Tomáš Šikola, 2004

ISBN 80-214-2781-7

ISSN 1213-418X

Obsah

1	Povrchy, rozhraní a jejich vtaah k nanotechnologiím	6
1.1	Metody výzkumu povrchů	6
1.2	Specifičnost povrchů	7
1.3	Trendy a perspektivy ve výzkumu povrchů a rozhraní	8
2	Budování přístrojové báze pro výzkum povrchů, (ultra)tenkých vrstev a nanotechnologií na ÚFI FSI VUT	9
2.1	Konstrukce aparatury na bázi dvou iontových zdrojů se širokými svazky pro leptání povrchů a depozici tenkých vrstev	10
2.2	Vývoj ultravakuové aparatury pro depozici ultratenkých vrstev iontově asistovaným molekulárně svazkovým napařováním a pro <i>in situ</i> analýzu	10
2.3	Spektroskopie rozptýlených iontů (TOF – LEIS)	11
2.4	Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) / mikroskopie na bázi detekce atomárních sil (AFM)	11
3	Popis vybraných metod a zařízení na ÚFI FSI VUT	13
3.1	Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích	13
3.1.1	Principy metody	13
3.1.2	Experimentální uspořádání	15
3.1.3	Jak určit prvkové složení povrchu vzorků? – kvalitativní analýza	15
3.1.4	Jak určit množství jednotlivých prvků na povrchu vzorků? – kvantitativní analýza	17
3.1.5	Strukturní analýza povrchů pevné látky - určení uspořádání atomů	17
3.1.6	Určení modů růstu ultratenkých vrstev a pokrytí povrchů	18
3.1.7	Význam a současné vývojové trendy LEIS	19
3.2	Rastrovací sondová mikroskopie – SPM	19
3.2.1	Principy mikroskopie SPM	20
3.2.2	Návrh a konstrukční provedení mikroskopu.	21
3.2.3	Aplikace SPM	22
4	Závěr	24
5	Poděkování	24
6	English Summary	25

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS

Doc., RNDr **Tomáš Šikola**, CSc.

Datum a místo narození: 23. 1. 1957, Brno

Vzdělání a diplomy:

1981: RNDr. - Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity v Brně (dříve UJEP), téma diplomové práce: *Plazmochemická depozice tenkých vrstev nitridu křemíku.*

1993: CSc. – Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Komenského v Bratislavě, téma kandidátské disertační práce: *Design, Construction, and Application of the Equipment Based on the Broad Beam Kaufman Ion Source.*

1998: Doc. - Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity v Brně, téma habilitační práce: *Modifications of Surfaces and Deposition of Thin Films by Ion Beams; In Situ Analysis of Surfaces and Thin Films.*

Profesionální kariéra:

1981 - 1983: studijní pobyt na PřF UJEP,

1983 - 1986: samostatný vývojový pracovník Tesla Brno,

1986 - 1998: odborný asistent Katedry fyziky (nyní Ústav fyzikálního inženýrství) FSI VUT v Brně, od r. **1998:** docent na ÚFI FSI VUT, od r. **1999** : vedoucí Odboru fyziky pevných látek a povrchů

Vědecké zaměření:

Fyzika povrchů a tenkých vrstev, nanotechnologie.

- Aplikace iontově asistované depozice tenkých vrstev (IBAD) na přípravu kovových, oxidových a nitridových vrstev a multivrstev.
- Vývoj a aplikace ultravakuového zařízení pro iontově asistované molekulární svazkové epitaxe (Ga, GaN).
- Vývoj a aplikace *in situ* analytických metod v podmínkách ultravakua – SIMS, TOF LEIS, XPS, STM/AFM, LEED.
- Studium interakce mikročástic (atomů, molekul a iontů) s povrchy
- Studium interakce lokálních sond SPM s povrchy.
- Modifikace povrchů a leptání mikrostruktur/nanostruktur iontovými svazky.
- Aplikace STM/AFM pro přípravu nanostruktur, studium elektrických a optoelektrických vlastností nanostruktur.
- UHV technika.

Další aktivity:

- Koordinátor dvou mezinárodních projektů TEMPUS, projekt č. JEP-02559-91 a JEN -02559 CZ v oblasti pokročilých materiálových technologií (1991 - 94, 1995 – 96).
- Řešitel mezinárodního projektu COPERNICUS: *Development of In situ Monitoring Technologies for the Control of Advanced Surface Processing System*, projekt COPERNICUS, č. CIPA - CT94 - 0224 (1995 - 97).
- Řešitel tří mezinárodních projektů Kontakt: *Synthesis of GaN films by low energy ion beams* (VUT – Arizona State University, 1999 – 2001), *Application of STM in a study of atomic surface structures* (VUT – Technische Universität Wien, 2001 – 2002), *A study of the formation of very first layers of thin films by STM and STS* (VUT, Johannes Kepler Universität Linz, 2003 - 2004).

- Řešitel tří projektů GAČR: *Depozice tenkých vrstev fokusovanými iontovými svazky o nízké energii; studium depozičních procesů in situ*, grant č. 202 - 94 - 0565, 1993 –1995; *Modifikace povrchů keramik metodou iontového bombardu a depozice tenkých vrstev podporované iontovými svazky (IBAD)*, grant. č. 101/98.0781, 1998 –2000); *Studium ultratenkých multivrstev užitím fotoelektronové spektroskopie a optické reflexe rtg. záření*, grant č. 202/02/0767, 2002 –2004.
- Spoluřešitel projektu GAAV: *Nanověda a nanotechnologie se sondovými mikroskopy: od jevů na atomární úrovni k materiálovým vlastnostem*, grant č. A1010413, 2004 – 2008.
- Spoluorganizátor čtyř mezinárodních letních škol o površích a tenkých vrstvách na Třech Studních: *Advanced Technology Study Institute* (1993), *The International Summer School on Measurement and Modelling of Surfaces and Thin Films* (1996) – podporováno organizací IUVSTA, *The International Summer School on New Trends in Surface and Thin Films Physics and Engineering* (1999), *The International Summer School on the Role of Physics in Future Applications: from Nanotechnology to Macroelectronics* (2002).
- Člen výboru České vakuové společnosti, zastupující člen výboru (Alternate councillor) Mezinárodní unie vakuových věd, technologií a aplikací (IUVSTA), člen Americké vakuové společnosti

Odborné stáže v zahraničí:

- 1992** - 6 měsíců na Salford University, UK (iontově svazkové technologie),
1993 - 6 měsíců na University of Technology of Eindhoven, NL (rozptyl nízkoenergiových iontů - LEIS),
1994 - 1 měsíc na Aston University, UK (interakce iontů s povrchy pevných látek),
1996 - 2 měsíce na Salford University, UK (iontově svazkové modifikace povrchů, in situ analýza),
1998 - 3 měsíce na Salford University, UK (iontově svazkové modifikace povrchů, in situ analýza),
1999 - 2 měsíce na Arizona State University v Tempe, USA (syntéza GaN, studium povrchů pomocí STM),
2000 - 2 měsíce na Arizona State University v Tempe, USA (syntéza GaN, studium povrchů pomocí STM),
2001 - 2 měsíce na Arizona State University v Tempe, USA (syntéza GaN, studium povrchů pomocí STM),
2002 - 1 měsíc na Technische Universität Wien, Institut für Allgemeine Physik (studium povrchů pomocí STM).

1 Povrchy, rozhraní a jejich vztah k nanotechnologiím

Rozhraní jsou definována jako přechodné oblasti oddělující dvě odlišné fáze látek. Co jsou však povrchy a jak je můžeme definovat? Celkem snadno dojdeme k závěru, že povrchy jsou speciálním případem rozhraní mezi pevnou látkou nebo kapalinou na jedné straně a plyny (vzduchem) nebo vakuem na straně druhé. Na povrchu pevné látky máme zhruba 10^{15} atomů v jednom čtverečním centimetru. To je opravdu zanedbatelné množství ve srovnání s počtem atomů v jednotkovém objemu typické pevné látky (10^{23} atomů/cm³). Zdálo by se tak, že můžeme říci: „Zapomeňme na povrchy“. Avšak přes tento obrovský rozdíl v počtu atomů existuje velké množství příkladů kolem nás, kdy povrch hraje důležitou nebo dokonce klíčovou roli v různých procesech. Tyto případy se týkají nejenom procesů v (sub)mikronové elektronice a optoelektronice, ale i jevů pozorovatelných v „makroskopickém“ světě jako adheze, tření, otěru, fotosyntézy, chemické reaktivity aj.

1.1 Metody výzkumu povrchů

Vědomí důležitosti povrchů bylo hnací silou pro systematický výzkum povrchů již od 19. století. Jako příklad může být uveden vývoj fotografie a katalytické procesy. Avšak „zlatý věk“ vědy o površích v dnešním slova smyslu započal v padesátých letech minulého století, kdy začaly být komerčně dostupné ultravakuové aparatury (UHV). Proč je však potřeba ultravakuum pro studium povrchů? Odpověď je zřejmá, když si uvědomíme, že při tlacích přibližně 10^{-6} Pa se na povrchu vytvoří za jednu sekundu monovrstva atomů zbytkových plynů (nečistot) pocházejících z okolního prostředí. Pokud chceme tedy studovat nejsvrchnější vrstvy povrchů za velmi dobře specifikovaných a opakovatelných podmínek, musíme udržovat tlak v řádu alespoň 10^{-8} Pa. V poslední době se dosahují zcela běžně tlaky spadající do oblasti 10^{-9} Pa. S pokrokem vakuových technologií probíhal i rychlý rozvoj povrchových technologií a analytických metod. V současné době jsme schopni připravovat povrchové vrstvy s přesností výrazně menší než je tloušťka jedné monovrstvy pomocí molekulární svazkové epitaxe (MBE) a monitorovat v reálném čase jejich tloušťku metodou difrakce odražených elektronů o vysoké energii (RHEED), resp. pomocí změn frekvence oscilací krystalového detektoru. Prvkové složení nejsvrchnější monovrstvy může být určeno pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů (LEIS), chemické složení několika povrchových vrstev metodou fotoelektronové spektroskopie (XPS, SR PES), Augerovy spektroskopie a hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS). Struktura atomů a morfologie povrchů může být zkoumána metodou difrakce nízkoenergiových elektronů (LEED), mikroskopii nízkoenergiových elektronů (LEEM), rastrovací sondovou mikroskopií (STM, AFM). STM a AFM jsou v principu pouze jediné techniky, pomocí kterých může být dosaženo tzv. „pravého“ atomárního rozlišení, tedy že vidíme jednoatomové vakance nebo naadsorbovaný atom (tzv. adatom). Spektroskopie energií ztrát elektronů (EELS) a rozptyl atomů/molekul mohou být použity např. pro vibrační analýzu a identifikaci povrchových atomů a adsorbátů.

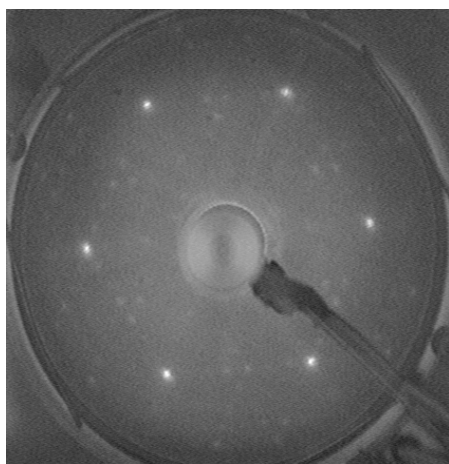
Mnoho jevů a jevů svázaných s povrchy může být použito i pro rozhraní. Jejich chemické složení, struktura a drsnost silně ovlivňují adhezi vrstev k substrátu a výsledné vlastnosti multivrstev určených pro rozmanité aplikace. Mezi metody používané pro jejich studium patří transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM), rozptyl iontů o středních energiích (MEIS), rtg. reflexe (XRR) a rtg. difrakce (XRD), optické metody jako elipsometrie aj. Základní informace o metodách pro analýzu povrchů a rozhraní lze nalést např. v [1 – 6].

Je však potřebné zdůraznit, že existuje řada dalších metod, modifikovaných nebo zcela odlišných od výše uvedených, které mohou být podle okolností použity úspěšně pro výzkum povrchů a rozhraní. Některé jsou popsány rovněž v [6]. Podobně jako v jiných disciplínách je potřebné si

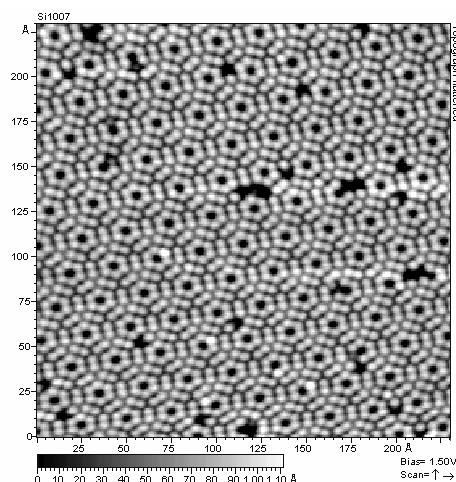
uvědomit, že pro přesné a jednoznačné nalezení parametrů a vlastností povrchů je nutné kombinovat více analytických metod.

1.2 Specifičnost povrchů

Povrchy pevných látek obvykle vykazují odlišné parametry a vlastnosti než objemové materiály. To platí zejména pro polovodiče a izolátory, méně pak pro kovy. Můžeme si totiž představit, že rovina povrchových atomů se vytvoří přetržením vazeb s atomy ze sousední roviny. Následkem toho dochází ke změnám mezivrstevních vzdáleností u povrchů kovů (tzv. relaxaci) nebo k „drastičtější“ změnám struktury povrchových vrstev (rekonstrukce). Odlišnější povrchové struktury jsou typické zejména pro materiály se směrovými vazbami, jako jsou polovodiče [1].



(a)



(b)

Obr.1 Difrakční obrazec LEED (a) a obrázek STM (b) povrchu Si(111)-7x7; (a) $E_{el.} = 51$ eV, (b) $V_{tun} = -1.5$ eV, $I_{tun} = 1$ nA. [7]

Modifikace atomární struktury povrchů vede ke změnám v energiové struktuře elektronů, a tedy i k modifikaci fyzikálních a chemických vlastností povrchů. Narušení symetrie na površích činí aplikaci matematických operací standardních pro objemové materiály obtížnou nebo nemožnou. V případě teoretického studia povrchů je tedy nutné použít modifikované postupy.

Na obr. 1a je ukázán typický difrakční obrazec povrchu Si (111) s rekonstrukcí 7x7 získaný pomocí metody LEED [7]. Určení správné povrchové struktury atomů této rekonstrukce bylo velkou výzvou pro vědeckou komunitu a trvalo téměř dvacet let než se ji podařilo najít [8]. Bylo zjištěno, že rekonstrukce je tvořena velkými povrchovými buňkami sestávajícími z dvanácti „atomů“ Si, šesti tzv. klidových atomů, devíti dimerů a jedné díry v rohu buňky. Významného pokroku v určení této struktury bylo dosaženo po objevení STM [9]. Ukázka povrchové struktury Si(111) -7x7 zobrazené pomocí STM je uvedena na obr. 1b [7].

1.3 Trendy a perspektivy ve výzkumu povrchů a rozhraní

Atomy povrchů, ať už v ultravakuu nebo na vzduchu, jsou vystaveny velkému množství srážek a interakcí s atomy a molekulami z okolí. Následkem toho na površích probíhá řada dynamických procesů jako např. difúze, nukleace, disociace a chemické reakce. Mnohé z nich nacházejí uplatnění při růstu vrstev, v katalýze, sensorice a jiných aplikacích. Je přirozené, že je žádoucí detailně pochopit zákonitosti těchto procesů. Aby mohly být zkoumány tyto zpravidla velmi rychlé procesy, jsou vyvíjeny nové nebo modifikované zobrazovací metody zajišťující atomární rozlišení. Pohyb adsorbovaných atomů byl nedávno pozorován v reálném čase pomocí tzv. „atom-tracking“ STM [10]. V tomto pracovním modu je hrot mikroskopu STM zachycován pomocí laterální zpětné vazby nad vybraným objektem (atomem, dimerem, molekulou) a sleduje jeho pohyb. Uvedeným způsobem mohou být pozorovány dynamické procesy s časovým rozlišením 5 ms. Vedle aktivační bariéry a rozdílu ve vazebných energiích je možné zmíněnou technikou sledovat za různých teplot chování atomů a dimerů v blízkosti topografických objektů jako jsou atomární schody, ostrůvky a bodové defekty. Tyto defekty slouží jako přirozené překážky pro difúzi a nukleační centra tvorby ostrůvků narušujících kontrolovaný růst vrstev [10]. Z tohoto důvodu analytické techniky s mikroskopickým rozlišením nejsou užitečné pouze pro základní výzkum povrchů, ale i pro průmyslové aplikace. Existují však i procesy na površích pevných látek, které jsou extrémně rychlé (např. 10^{-12} s pro metastabilní stavy). V takových případech je pak možné použít pouze ab-initio výpočty pro predikci chování těchto procesů na atomární úrovni [11].

V poslední době vzrostl zájem o tzv. ultratenké vrstvy s tloušťkou kolem jednoho nanometru (nebo méně). To souvisí s potřebou vyrábět ultratenké dielektrické vrstvy pro elektronické součástky CMOS nové generace ($< 0.1 \mu\text{m}$) s tloušťkou izolační vrstvy hradla $\leq 2 \text{ nm}$ [12], magnetické multivrstvy s tzv. obří magnetorezistivitou (GMR) [13], heterostrukтуры, sensory, jakož i optické prvky pro rtg. záření. Je zřejmé, že hloubkové profily (složení, struktury) a kvalita povrchu a rozhraní (např. drsnost, složení) ultratenkých vrstev a jejich multivrstev jsou kritickými parametry. Tyto charakteristiky společně s procesy, které je zásadně ovlivňují (např. interdifúze, tvorba nových fází), jsou nejvíce studovanou problematikou oblasti ultratenkých vrstev. Navzdory tomu však stále existuje nedostatek vhodných nedestruktivních analytických metod schopných spolehlivě určit rozhraní a hloubkové profily složení, struktury a ostatních parametrů vrstevnatých struktur. Jako nejslibnější přístup k tomuto problému se jeví kombinace několika metod jako XRR, úhlově rozlišitelné XPS (AR XPS), MEIS a dalších technik. Nicméně, zobrazovací techniky s atomárním rozlišením srovnatelné s STM a AFM stále chybí.

Přístupy užívané při výzkumu povrchů a rozhraní nacházejí uplatnění v nové perspektivní oblasti. Touto oblastí jsou nanotechnologie, které se zabývají přípravou a výzkumem nanostruktur s rozměry pod 100 nm [14]. Podobně jako u ultratenkých multivrstev, povrchové atomy nanoobjektů mají velký vliv na jejich vlastnosti. Současně s měřením topologie a lokálních vlastností nanostruktur jsou používána zařízení STM a AFM rovněž i jako technologické nástroje pro nanolitografii, lokální anodickou oxidaci polovodičů a kovů a termální zápis informací na povrchy polymerů. Nanofokusované iontové svazky byly použity pro přímou depozici submikronových kovových čar [15]. Je zřejmé, že lokální parametry nanostruktur přímo určují unikátní vlastnosti celých nanostrukturních systémů. Z tohoto důvodu je nutné vyvinout nové analytické metody, které mohou zkoumat lokální parametry a vlastnosti nanostruktur (elektrické, optické, magnetické, aj.). To zůstává velkým úkolem pro výzkumné týmy po celém světě.

Odkazy:

- [1] H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [2] D. P. Woodruff, T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- [3] L. C. Feldman, J. W. Mayer: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Nort-Holland, New York, 1996.
- [4] M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1996.
- [5] H. G. Tomkins, W. A. McGahan: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*, J. Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [6] *The handbook of surface imaging and visualization*: edit. by Arthur T. Hubbard, CRC Press, Boca Raton, Fla, 1995.
- [7] T. Šíkola: *Surfaces and Interfaces – Presence and Perspectives*, zvaná přednáška, sborník konference Juniormat '01, Brno 19. – 20. 9. 2001, str. 74 -77.
- [8] K. Takayanagi, Y Tanishiro, M. Takahashi, H. Motoyoshi, and K. Yagi, *Electron Microsc.*, 2 (1984), 285.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), 57.
- [10] H. J. Zandvliet, B. Poelsma, B. S. Swartzentruber, *Physics Today*, July 2001, 40.
- [11] G. Brocks and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Letters*, 76 (1996), 2362.
- [12] B. Yuwono et al., *Microelectronic Engineering* 48 (1-4), (1999), 51.
- [13] B. K. Kuanr, *J Phys. D., Appl. Phys.* 33 (1), (2000), 34.
- [14] L. Brus in *Nanotechnology*, ed. by G. Timp, Springer-Verlag, New York 1999, 257.
- [15] Y. Q. Fu, N. K. A. Bryan and O. N. Shing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 17 (2001), 835.

2 Budování přístrojové báze pro výzkum povrchů, (ultra)tenkých vrstev a nanotechnologií na ÚFI FSI VUT

Autor této publikace se dlouhodobě zaměřuje na výzkum povrchů, tenkých a ultratenkých vrstev a nanostruktur. Tyto objekty nabízejí velké aplikační možnosti v oblasti elektroniky, optoelektroniky a sensoriky. Pro přípravu uvedených systémů se velmi často používají vakuové technologie zajišťující požadovanou vysokou čistotu procesu i výsledných produktů. Mezi vakuové technologie patří např. *depozice vrstev fyzikálními metodami* (PVD - Physical Vapour Deposition), což je obecný termín pro "fyzikální" technologie, jako je napařování, naprašování, molekulární svazková epitaxe (MBE), přímá depozice iontovými svazky, atd [1]. U těchto technik jsou stavební prvky vrstev (atomy, molekuly a klastry v neutrálním nebo ionizovaném stavu) přenášeny bez srážek z míst svého vzniku k substrátu. Jedná se tedy obecně o metodu charakterizovanou termínem "bottom-up".

Ultratenké vrstvy a multivrstvy reprezentují třídu dvoudimenzionálních (2D) nanostruktur s rozměry v řádu jednotek nanometrů pouze ve směru kolmém na povrch. Pomocí PVD je však možné připravit i různé 1D – 0D nanostruktury a nanomateriály s kvantově mechanickým omezením pohybu elektronů ve dvou nebo třech rozměrech. Jako příklad lze uvést jednorozměrné kvantové dráty a "bezrozměrné" kvantové tečky/nanokrystaly [2]. Vlastnosti těchto objektů jsou přirozeně ještě více vzdáleny objemovému materiálu, než je tomu v případě 2D nanostruktur. Nanostrukturální (nanokrystalické) tenké vrstvy jsou tvořeny zpravidla nanokrystaly zabudovanými do amorfnní matrice tenké vrstvy.

Pro zabezpečení vybraných technologií a pro analýzu jejich produktů byla na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT Brno (dále jen ÚFI FSI) pod vedením autora, doc. Tomáše Šikoly, vybudována komplexní experimentální zařízení. Vývoj těchto zařízení probíhal v rámci několika zahraničních (např. TEMPUS, COPERNICUS, KONTAKT) i domácích projektů (GAČR, Záměr...). Přehled uvedené činnosti a zařízení, na nichž je realizována převážná část experimentální práce odboru pevných látek a povrchů, je uveden níže:

V rámci výzkumné činnosti skupiny byla uvedena zařízení použita zejména pro přípravu magnetických (ultra)tenkých vrstev a multivrstev, superstruktur, ultratenkých vrstev Ga a GaN a oxidových nanostruktur, jakož i jejich analýzu (*ex situ* a *in situ*) a vypracování metod a teoretických postupů analýzy povrchů a tenkých vrstev.

2.1 Konstrukce aparatury na bázi dvou iontových zdrojů se širokými svazky pro leptání povrchů a depozici tenkých vrstev

Vysokovakuová aparatura (mezí tlak 10^{-5} Pa) vybudovaná na ÚFI FSI umožňující leptání a depozici tenkých vrstev a multivrstev širokými iontovými svazky o energiích dosahujících stovek eV. Iontové svazky jsou generovány dvěma Kaufmanovými iontovými zdroji vlastní konstrukce opatřenými molybdenovými mřížkami vyrobenými na ÚFI FSI. Iontový svazek tvořený primárním zdrojem má průměr 150 mm a slouží k suchému leptání nebo depozici tenkých vrstev odprašováním atomů terče. Sekundární iontový zdroj generuje svazek o průměru 75 mm, který se používá pro modifikaci složení a struktury rostoucích vrstev – tzv. depozice za asistence iontových svazků (IBAD).

2.2 Vývoj ultravakuové aparatury pro depozici ultratenkých vrstev iontově asistovaným molekulárně svazkovým napařováním a pro *in situ* analýzu.

Na ÚFI FSI byla po několik let věnována pozornost vývoji a aplikaci metod analýzy povrchů a tenkých vrstev. Zvláštní zřetel byl brán zejména na jejich aplikaci pro *in situ* analýzu povrchů a rostoucích vrstev. Vedle možnosti analyzovat povrchy a vrstvy v průběhu nebo bezprostředně po skončení technologického procesu je tato koncepce výhodná i pro analýzu vzorků připravených mimo aparaturu (*ex situ*), neboť umožňuje v relativně krátkém čase použít více komparativních analytických technik, aniž by vzorky byly vystaveny proměnnému atmosférickému prostředí. Aplikace více technik je často nutnou podmínkou pro spolehlivé a jednoznačné provedení analýzy.

Komplexní ultravakuová aparatura (obr. 2) vybudovaná na ÚFI FSI sestává ze čtyř vzájemně propojených komor, z nichž jedna slouží k zakládání vzorků, další pro technologické účely (depozice ultratenkých vrstev iontově asistovaným molekulárně svazkovým napařováním) a zbývající dvě pro *in situ* analýzu.

Ultratenké vrstvy (< 10 nm) jsou deponovány pomocí komerční efúzní cely (Omicron) a zdroje fokusovaných iontových svazků o hypertermálních energiích (< 100 eV) vlastní konstrukce. Aparatura je používána především pro depozici vrstev Ga a GaN. Tyto vrstvy pak mohou být analyzovány *in situ* pomocí následujících analytických metod zabudovaných v aparatuře:

(i) Fotoelektronová spektroskopie (XPS nebo také ESCA) – komerční zařízení firmy Omicron. Metoda umožňuje určit kvantitativně chemické složení povrchů a podpovrchových vrstev do maximální hloubky cca 5 – 10 nm. Změnou sběrného úhlu elektronů emitovaných ze vzorku lze získávat v rozsahu této hloubky nedestruktivně hloubkové profily koncentrací prvků a sloučenin (tzv. *angle-resolved spectroscopy*).

Ve spojení s iontovým bombardem (komerční iontový zdroj Omicron) lze rovněž naměřit hloubkové profily tenkých vrstev (do cca 100 - 1000 nm).

Energieové rozlišení: 0.5 – 1 eV, citlivost: 10^{-2} – 10^{-3} monovrstvy, minimální plocha informace: jednotky mm^2

(ii) Spektroskopie rozptýlených iontů (TOF – LEIS) – viz 2. 3.

(iii) Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) - komerční hmotnostní analyzátor firmy Balzers (hmotnostní rozsah: 512 AMU), iontový zdroj vlastní konstrukce (víceúčelový, ionty atomů plynů) nebo komerční (Omicron), vlastní nebo komerční iontový extrakční systém, navržen a vyvíjen vlastní energiový filtr. Aplikace: prvková analýza povrchů (včetně atomů vodíku a izotopů prvků).

Jedná se převážně o kvalitativní analýzu, kvantifikace je částečně možná použitím kalibrace (matrix effect).

Rozlišení: 1 AMU; citlivost: neurčena (teoreticky až 10^{-5} monovrstvy); minimální plocha informace: $10^{-1} - 10^0$ mm² (může být snížena použitím lépe fokusovaného iontového zdroje – mikroskopický mód).

(iv) Difrakce elektronů o nízké energiích (LEED)/ Spektroskopie Augerových elektronů (AES)

Komerční zařízení firmy SPECS. Režim LEED - určení atomární struktury a defektů povrchů, režim AES – prvková i chemická analýza povrchů.

Rozlišení: nad 1 eV (energieová analýza elektronů metodou brzděného pole); citlivost: $10^{-2} - 10^{-3}$ monovrstvy; minimální plocha informace: $10^0 - 10^1$ μm² (zařízení neumožňuje rastrování svazku a tedy mikroskopický mód).

(v) Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) / mikroskopie na bázi detekce atomárních sil (AFM) – viz 2. 4.

(vi) Spektroskopická elipsometrie

Zařízení vyvinuté ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou MU. Využívá komerční UV/VIS zdroj (Avantes), rotační analyzátor a spektrofotometr (Avantes). Pracuje v rozsahu vlnových délek 200 – 900 nm a je určeno pro *in situ* spektrální analýzu optických vlastností vrstev a povrchů.

Komora rovněž umožňuje připojení jiných analytických zařízení, jakož i efúzních cel nebo mikroevaporátorů.

2.3 Spektroskopie rozptýlených iontů (TOF – LEIS)

Zařízení umožňuje provádět experimenty rozptylu nízkoenergieových iontů (< 5 keV) na površích pevných látek. Fokusovaný svazek iontů inertních plynů (He, Ne, Ar) je generován iontovým zdrojem vlastní konstrukce nebo komerčním zdrojem (Omicron). Energie rozptýlených iontů je určena z doby letu iontů tzv. driftovou trubicí (tzv. „TOF“ detekční metoda). Pro tyto účely je iontový svazek před dopadem na terč rozmítán přes otvor clony, a tím měněn v pulsní svazek. Rozptýlené ionty prošlé driftovou trubicí jsou detekovány „mikrokanálovým“ detektorem. Doba letu je měřena pomocí elektroniky firmy Ortec.

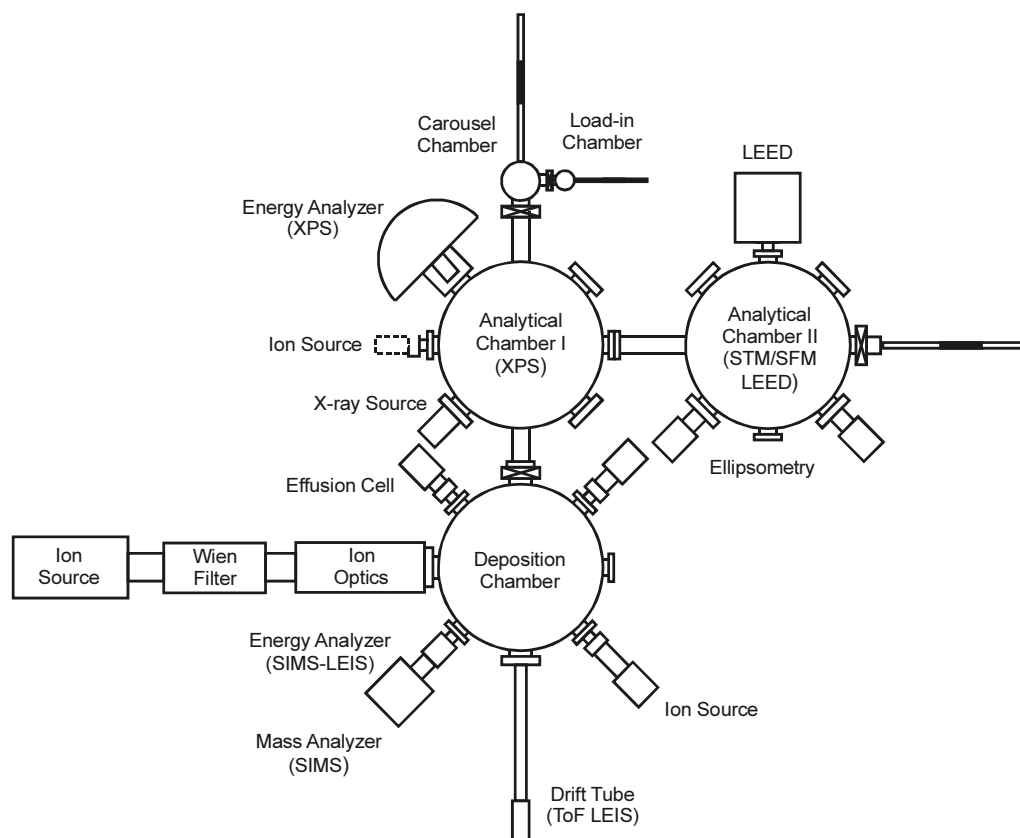
Metoda umožňuje provádět prvkovou analýzu jedné až tří svrchních monovrstev. Jedná se převážně o kvalitativní analýzu, kvantifikace je částečně možná použitím kalibrace (matrix effect).

Citlivost: $10^{-2} - 10^{-3}$ monovrstvy, minimální plocha informace: $10^{-1} - 10^0$ mm²

2.4 Rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) / mikroskopie na bázi detekce atomárních sil (AFM)

Vlastní vyvinuté zařízení kompatibilní s prací v UHV podmínkách. Umožňuje studovat atomární strukturu povrchů v reálném prostoru, morfologii povrchů i nano/mikrostruktur (vodíče, polovodiče, izolanty). Makroposuv vzorku k sondě (hrotu) je prováděn pomocí piezokeramického aktuátoru typu *inchworm*, mikroposuv a rastrování pak prostřednictvím piezokeramického skeneru. Detekce průhybů raménka je zajištěna optickou metodou využívající laserové fotodiody, soustavy zrcadel (poloha nastavitelná pomocí piezoelementů) a fotodiody PSD. Elektronická řídicí jednotka i software mikroskopu vznikly modifikací a rozšířením komerčního systému (Tescan). Pracovní jednotka mikroskopu je zavěšena na pružinách (rezonanční frekvence 3 Hz) a její vibrace

jsou tlumeny pomocí systému využívajícího vířivých proudů. Tímto způsobem je potlačován přenos externích rušivých vibrací do mikroskopu.



Obr. 2: Schéma ultravakuové aparatury vyvinuté na ÚFI FSI.

Odkazy:

- [1] M. Ohring: in The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego 1992.
- [2] H. Sakaki: in Nanotechnology, ed. G. Timp, Springer-Verlag, New York 1999, p. 207.

3 Popis vybraných metod a zařízení na ÚFI FSI VUT

Ve zbývající části budou detailně popsány dvě analytické metody vyvinuté na ÚFI

3.1 Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích

Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích se nazývá ve zkratce metodou ISS z anglického "Ion Scattering Spectroscopy". Počátky metody se datují od roku 1967, kdy D. P. Smith publikoval použití ISS pro analýzu prvkového složení povrchů kovů [1]. V odborné literatuře se můžeme setkat i s alternativním označením metody ISS, které budeme nadále používat, a to LEIS ("Low Energy Ion Scattering Spectroscopy"). Termínem "nízká energie" se míní energie iontů v oblasti stovek eV až jednotek keV. V této spektroskopické metodě se měří energie a počet iontů, které se rozptýlily vlivem srážky s povrchem vzorků pevných látek, s cílem získat informaci o površích těchto vzorků z hlediska jejich prvkového složení i atomární struktury. Obvyklými typy iontů používanými v LEIS jsou ionty atomů inertních plynů, jako např. He, Ne nebo Ar. Tyto ionty se totiž poměrně snadno generují a jsou navíc chemicky netečné, což zvyšuje životnost konstrukčních částí iontových zdrojů (především vlákna katody) a snižuje kontaminaci vakuových zařízení, v nichž jsou ionty vytvářeny nebo používány. K těmto výhodám je nutné také připočítat i snazší interpretaci efektů doprovázejících iontovou bombardování materiálů, kdy obvykle chemické reakce mezi dopadajícími ionty a částicemi povrchu (objemu) materiálů mohou být zanedbány. Dalšími typy iontů používanými v metodě LEIS jsou ionty alkalických prvků (např. Li).

3.1.1 Principy metody

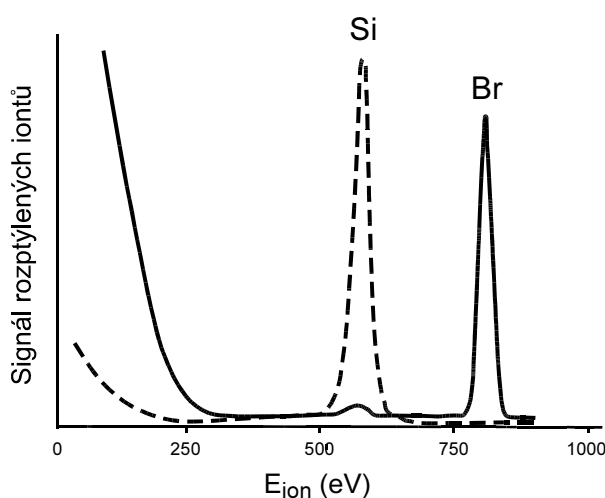
U iontů, jejichž hmotnost je minimálně o tři řády vyšší než je hmotnost elektronu, dosahuje de Broglieho vlnová délka (je nepřímo úměrná hmotnosti a rychlosti částic) hodnot o jeden a více řádů nižších než je vlnová délka elektronu o stejné energii¹. Na rozdíl od elektronů, může pak srážka iontů s povrchem pevné látky být vyjádřena modelem, ve kterém jsou částice považovány za hmotné body řídící se *zákony klasické fyziky* (není totiž nutné použít komplikovanější principy kvantové mechaniky) [2], [3]. Mezi tyto zákony patří především *druhý Newtonův zákon*, tedy pohybová rovnice. Interakce iontu o energii vyšší než 1 keV s povrchem terče je popsána téměř přesně jako *srážka dvou volných částic* (tzv. binární srážka), nebo po sobě jdoucí *sekvence těchto srážek*, třebaže atom terče účastníci se interakce je poután k sousedním atomům vazebními silami. Situace je tak podobná srážce kulečnickových koulí, kdy terčové koule se před srážkou vzájemně nedotýkají. Důvodem pro toto zjednodušení je skutečnost, že doba srážky iontu je ve srovnání s kmitou mřížky pevné látky krátká², předávaná energie velká (stovky eV) a vazebné energie atomů jsou malé (jednotky eV), takže atom se chová jako volná částice. V případě popisu rozptylu pomocí binární srážky se rovněž zanedbává interakce projektilu s atomy terče nacházejícími se v okolí atomu, na němž se částice rozptyluje. Rozptylovaná částice totiž při energiích řádově stovek eV a vyšších proniká do těsné blízkosti jádra atomu terče, takže odpudivé síly mezi těmito

¹ Například atomy helia o energii 2 keV mají vlnovou délku řádově $3 \cdot 10^{-3}$ Å

² Doba srážky: $\Delta t = 10^{-15}$ s pro ionty He^+ o energii 1 keV, perioda kmitů mřížky LiF: $T = 1/f = 10^{-13}$ s⁻¹ [7].

částicemi jsou natolik velké, že silové působení mezi projektilem a ostatními vzdálenějšími atomy terče může být zanedbáno³.

Základní vlastností metody je, že podává informaci o prvkovém složení a atomární struktuře *nejvrchnější* atomární vrstvy, nebo v některých případech několika málo monovrstev. Mezi ionty výše uvedených energií a atomy vzorku totiž působí velké síly, a tak hloubka průniku iontů do materiálu je malá. Tato extrémní citlivost vůči povrchům je demonstrována na obr. 3, kde jsou uvedena LEIS spektra, tedy závislosti intenzity signálu (tj. proudu) rozptýlených iontů na jejich energii. Přerušovaná čára odpovídá spektru čistého povrchu Si (111) získanému ionty He^+ o energii 1 keV a rozptýlenými pod úhlem 142° . Plná čára představuje spektrum získané těmito ionty od povrchu Si (100), který byl pokryt monovrstvou brómu. Protože velké atomy brómu jsou v monovrstvě prakticky ve vzájemném kontaktu, ionty nemohou pronikat k níže ležícím atomům křemíku a pík odpovídající rozptylu iontů na těchto atomech zcela zmizel.



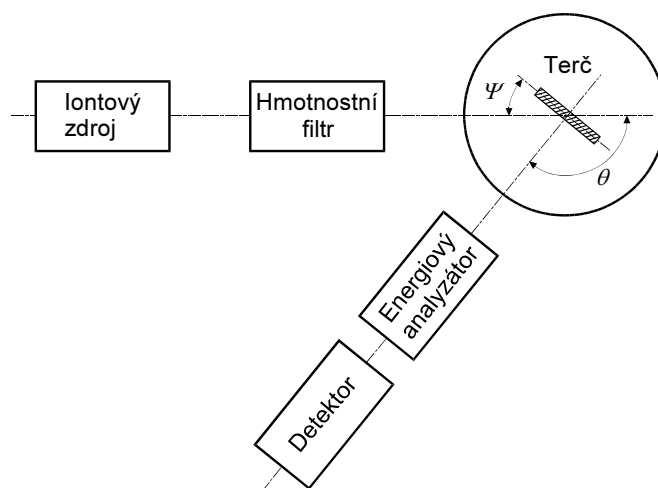
Obr.3.: Demonstrace citlivosti LEIS vůči povrchům. Přerušovaná čára odpovídá spektru čistého povrchu Si (111) získaného ionty He^+ o energii 1 keV rozptýlených pod úhlem 142° , plná čára pak spektru získaného těmito ionty od povrchu Si (100) pokrytého jednou monovrstvou atomů Br. Převzato z [4].

³ V případě kolmého dopadu He projektilu (0,5 eV) na povrch monokrystalu LiF (001) odpovídá nejbližší přiblížení projektilu k atomu terče vzdálenosti 1,7 Å. Síla, kterou působí na projektil v tomto bodě ostatní atomy povrchu, dosahuje pouze 1 % silového působení tohoto atomu na projektil.

3.1.2 Experimentální uspořádání

V souladu s řadou jiných povrchových analytických metod je nezbytnou podmínkou pro úspěšnost metody LEIS ultravakuové prostředí a možnost přípravy studovaného povrchu *in situ*, např. čištěním a žiháním. Shodnost uvedených podmínek umožňuje výhodně kombinovat LEIS s dalšími UHV analytickými technikami. Analytické komory pro LEIS obsahují např. kombinaci této metody s AES, LEED a nově i s STM/AFM. Na obr. 4 je ukázáno blokové schéma aparatury pro LEIS analýzu.

Aparatura obsahuje vedle iontového zdroje hmotnostní filtr iontů, manipulátor terče a energiový analyzátor a detektor iontů, které jsou umístěny buď uvnitř analytické komory nebo připojeny z vnějšku ke komoře. Výhodou varianty s analyzátozem a detektorem uvnitř komory je možnost měnit detekční úhel rozptylu iontů θ , nevýhodou pak větší analytická komora a zpravidla obtížnější implementace dalších analytických metod. Podle principu měření energie rozptýlených částic rozlišujeme z experimentálního hlediska dva typy LEIS: energiovou analýzu iontů elektrostatickými poli a energiovou analýzu neutrálů a iontů metodou "Time-of-Flight" (TOF). Na obr. 5 je uvedeno schéma aparatury TOF LEIS vyvinuté na ÚFI FSI.

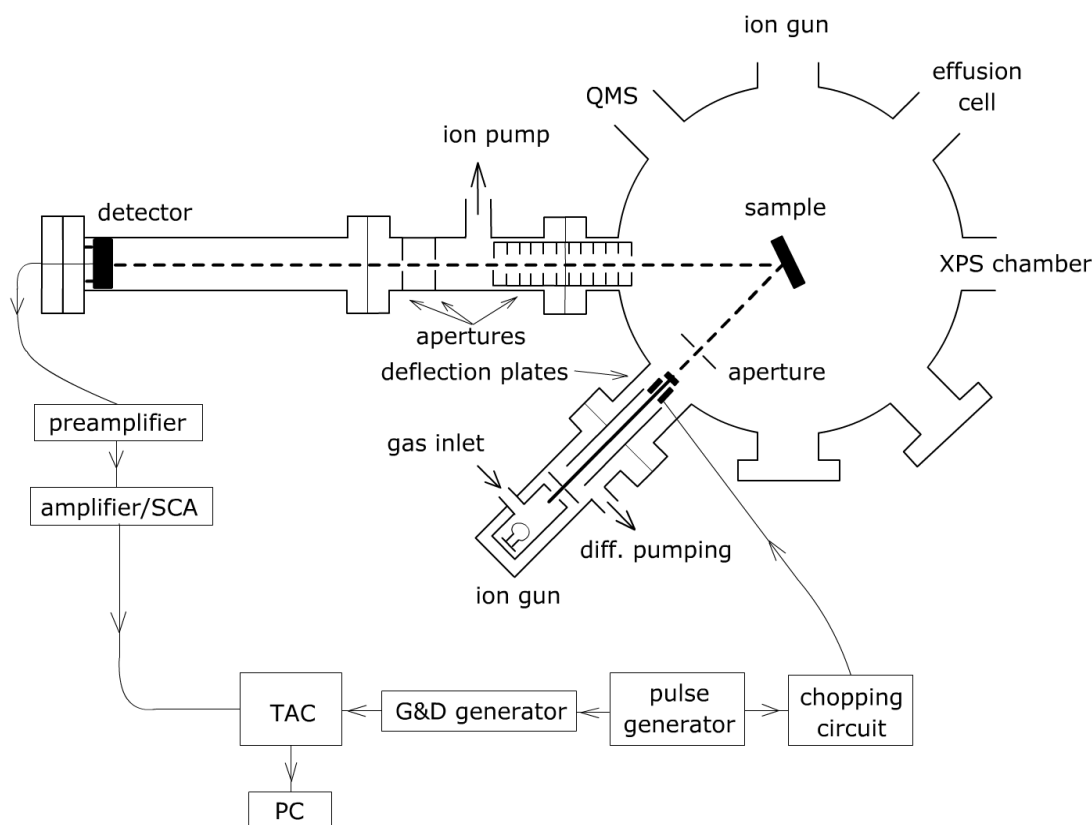


Obr. 4: Blokové schéma aparatury pro LEIS analýzu.

3.1.3 Jak určit prvkové složení povrchu vzorků? – kvalitativní analýza

Při srážce iontu s atomem povrchu ztrácí iont část své původní kinetické energie $E_0 = 1/2 mv_0^2$ v závislosti na hmotnosti iontu, hmotnosti atomu i v závislosti na úhlu, do kterého byl iont rozptýlen. Když v experimentu zabezpečíme, že na vzorek dopadají ionty stejné hmotnosti (tzv. hmotnostní separace) a měříme energii iontů rozptýlených pouze do určitého malého prostorového úhlu (určen především pozicí a vzdáleností vstupního otvoru analyzátoru vůči vzorku), ztráta energie iontů při rozptylu se snižuje s rostoucí hmotností atomů vzorku. Situace je analogická se srážkou lehkého pinpongového míčku s jiným pinpongovým míčkem na jedné straně a se srážkou tohoto míčku s těžkou kulečnickovou koulí na straně druhé. V prvním případě předá (tedy ztratí) dopadající míček nemalou kinetickou energii terčovému míčku a uvede jej do pohybu, ve druhém

případě má pinpongový míček po odrazu téměř stejnou kinetickou energii a kulečnicková koule zůstává prakticky v klidu. Ztrátu energie rozptýleného iontu při binární srážce lze vypočítat použitím jednoduchého vztahu [5], [6], který platí i pro spektroskopii iontů o vyšších energiích (např. RBS). Tento vztah lze odvodit pouhou aplikací zákonů zachování celkové energie a hybnosti iontu a terčového atomu, tedy aniž bychom věděli, jaké síly působí mezi těmito částicemi a jak se mění jejich velikost se vzájemnou vzdáleností částic.



Obr 5: Schéma TOF-LEIS zařízení na ÚFI FSI

Pokud odečteme z naměřeného LEIS spektra energii píku rozptýlených iontů a dosadíme ji do tohoto vztahu, můžeme z něj vypočítat *hmotnost atomu vzorku* – tedy určit, jaký prvek je obsažen na povrchu vzorku. Hovoříme o tzv. *kvalitativní analýze*. Pokud povrch vzorku obsahuje atomy více prvků (např. adsorbované nečistoty, slitina, chemická sloučenina), objeví se v LEIS spektru více píků. Přiřazení hmotností atomů vzorku jednotlivým píkům se provádí pomocí stejného vztahu jako v případě vzorku tvořeného atomy jednoho prvku.

Uvedeným způsobem lze tedy nalézt *prvkové složení* povrchu vzorku, metoda LEIS však neumožňuje určit, v jakém chemickém stavu se nachází tyto prvky (tedy typ sloučeniny). To lze zjistit např. fotoelektronovou spektroskopií, označovanou jako XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) nebo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Metoda však dává zpravidla informaci z více jak jedné monovrstvy, není tedy tak povrchově citlivá jako LEIS.

Ionty lehčích prvků, jako např. He, se nehodí pro analýzu materiálů tvořených více těžkými prvky. Je to proto, že energie těchto iontů jsou po rozptýlu na všech těžkých atomech téměř stejné. Při daném energiovém rozlišení $E/\Delta E$, určeném převážně konstrukcí a typem experimentálního

zařízení, je v tomto případě obtížné těžké prvky rozptylem lehkých iontů navzájem odlišit. Je tedy nutné použít těžší ionty (např. ionty Ne), to však obvykle vede k většímu poškození zkoumaných povrchů. Rozlišení metody se rovněž zvyšuje s rostoucím úhlem rozptylu α a je největší pro $\alpha = 180^\circ$ (tzv. zpětný rozptyl). To je však vykoupeno nižší citlivostí metody, tedy nižší schopností detekovat malé koncentrace prvků.

3.1.4 Jak určit množství jednotlivých prvků na povrchu vzorků? – kvantitativní analýza

Pokud chceme stanovit množství jednotlivých prvků na povrchu vzorku, tedy provést *kvantitativní analýzu*, nevystačíme již se zákony zachování jako v případě kvalitativní analýzy. Potřebujeme již znát individuální silová působení mezi iontovým projektilem a atomy terče, tedy tzv. *interakční potenciál*, z kterého se tyto síly vypočtou. Použitím jednoduchého vztahu [5], [6] pak můžeme vypočítat, kolik rozptýlených iontů při určité předpokládané koncentraci atomů na povrchu vzorku teoreticky dopadne do otvoru energiového analyzátoru. Dosazením naměřeného počtu rozptýlených iontů do tohoto vztahu zpětně vypočítáme hledanou koncentraci atomů.

Aproximace potenciálů používané pro popis rozptylu iontů o nízkých energiích u LEIS často vychází z Coulombova potenciálu (odvozeného z Coulombovy síly mezi náboji jádra iontu a náboji jádra terčového atomu) doplněného o stínící účinek elektronů z elektronových obalů jader. Takovými potenciály jsou např. Molierův potenciál nebo empirický Zieglerův-Biersackův-Littmarkův (ZBL) potenciál [5], [6].

Přes znalost aproximativních vztahů popisujících interakční potenciály, kvantitativní analýza povrchů materiálů metodou LEIS je obtížná. Přispívají k tomu další procesy nezahrnuté doposud do našeho výkladu, jako např. neutralizace iontů při rozptylu (zmenšování počtu detekovaných iontů) a geometrické efekty stínění, které budou diskutovány dále. Oba tyto procesy závisí na složení zkoumaného povrchu, takže mezi počtem rozptýlených iontů a koncentrací různých prvků na povrchu neexistuje žádný univerzálně platný vztah. To znamená, že LEIS je především *kvalitativní povrchovou analytickou technikou* a její význam spočívá zejména v kombinaci s jinými, pokud možno kvantitativními metodami [5]. Nicméně v některých případech je LEIS používána i pro kvantitativní určení koncentrací prvků na površích, a to buď použitím referenčních materiálů nebo kalibrací jinými analytickými technikami. Jedná se například o slitiny kovů, z nichž uvádíme jako příklad Cu - Pt nebo nověji Nb - Ta. Obecně platí, že povrchové složení může být s velkou přesností určeno kalibrací signálu rozptýlených iontů od jednotlivých komponent slitiny vůči signálu od čistých prvků slitiny. Můžeme tedy vyvodit, že vliv chemických efektů ve slitině je malý, a tak v mnoha případech pro kalibraci mohou být použity čisté prvky [5].

3.1.5 Strukturní analýza povrchů pevné látky - určení uspořádání atomů

Za terčovým atomem, na kterém se rozptyluje iont, vzniká oblast „iontového stínu“, do kterého se iont nemůže dostat. Atomy nacházející se v tomto stínu pak nemohou být pomocí iontů detekovány. Když měníme úhel dopadu iontového svazku, atomy původně se nacházející uvnitř stínových kuželů jejich sousedů z těchto "stínů" vystupují a mohou být detekovány rozptylujícími se ionty. Interpretace výsledků rozptylu uvedené metody se výrazně zjednoduší, pokud použijeme k analýze lehké primární ionty, obvykle He^+ , a detekujeme ionty ve směru velkých rozptylových úhlů [5]. Minimalizuje se tak výskyt vícenásobného rozptylu, blokování rozptýlených iontů jinými atomy při jejich letu ze vzorku a poškození vzorku vyvolané dopadem svazku iontů. Za těchto podmínek je stínění atomů čistě geometrickým efektem a kvalitativní informace o uspořádání atomů, jako např. zda je nebo není povrch rekonstruován, může být získána bez detailnějších kvantitativních výpočtů [5], [6]. V případě detekce iontů rozptýlených pod úhlem $\theta = 180^\circ$

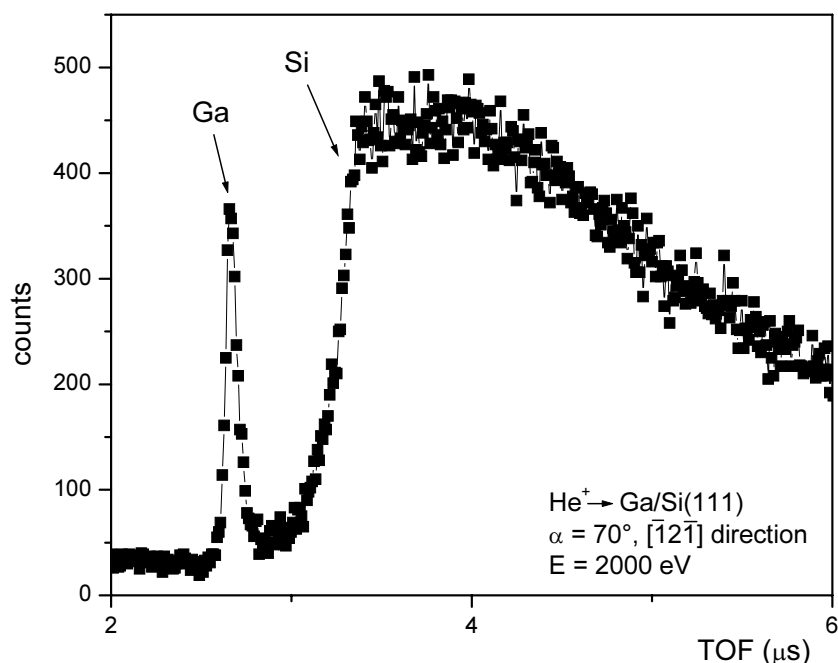
(zpětný rozptyl) lze dokonce provádět pomocí geometrických úvah, vyplývajících z principu stínění a blokování iontů, kvantitativní analýzu struktury povrchů (tj. určovat pozice povrchových atomů) bez náročných počítačových simulací, které jsou typické pro LEED nebo LEIS s malými rozptylovými úhly.

3.1.6 Určení módů růstu ultratenkých vrstev a pokrytí povrchů

Na obr. 6 je uvedeno typické spektrum TOF-LEIS naměřené na ÚFI FSI příslušející povrchu Si (111) pokrytému množstvím atomů Ga ekvivalentnímu jedné monovrstvě Ga. Ostrý pík na 2,7 μs odpovídá rozptylu iontů He^+ na atomech Ga, široký pík na 3,3 μs pak rozptylu na atomech Si. Ostrý nástup píku Si je způsoben jednonásobnými rozptyly iontů, zatímco zbývající široká část píku je tvořena ionty, které pronikly hlouběji do substrátu a podstoupily vícenásobný rozptyl způsobující další ztráty energie iontů. Tyto ionty vystupují z povrchu s pravděpodobností blízké jedné ve formě neutrálů, a mohou tak být analyzovány pouze metodou TOF-LEIS. Tato technika tedy umožňuje oproti metodě LEIS založené na použití elektrostatického analyzátoru zkoumat i hlubší vrstvy povrchů.

Když postupně zvyšujeme počet nanesených monovrstev, výška píku Ga se zvyšuje a pík se stává širším. Zvýšení intenzity píku souvisí především s rostoucím pokrytím povrchu, zatímco rozšíření píku je dáno vícenásobným rozptylem, který se uplatňuje tím pravděpodobněji, čím se vrstva Ga stává tlustší.

Závislost intenzity píků Ga a Si může být využita pro nalezení růstových módů vrstev, jakož i určení pokrytí povrchů. Tato aplikace metody TOF-LEIS byla publikována např. v [7].



Obr. 6: TOF-LEIS spektrum iontů He^+ (2 keV) rozptýlených na povrchu Si(111) pokrytém jednou monovrstvou Ga.

3.1.7 Význam a současné vývojové trendy LEIS

Metoda LEIS našla v průběhu třiceti let svého vývoje uplatnění v celé řadě oblastí, a to jak ve fyzice a chemii povrchů, tak i v technologickém výzkumu. Je výhodná především tam, kde se využije její základní vlastnost - podávat informaci o prvkovém složení a atomární struktuře nejvrchnější atomární vrstvy. Obecně je LEIS především kvalitativní povrchovou analytickou technikou a její význam spočívá zejména ve společném použití s jinými analytickými metodami, jako je např. SIMS, AES a XPS v oblasti analýzy složení povrchů a LEED a STM v oblasti určování atomární struktury povrchů. S rozvojem přístrojové techniky, především polohově citlivých detektorů a rychlých multikanálových analyzátorů, vznikly koncepčně nové typy zařízení pro LEIS, které umožňují získávat mnohem rychleji potřebné informace o povrchu vzorků. Celková dávka iontů, kterou vzorek přijme, je tak výrazně nižší a poškození nebo kontaminace povrchu vzorků podstatně menší. ISS se tak stává prakticky nedestruktivní analytickou metodou.

Odkazy:

- [1] D. P. Smith, J. Appl. Phys., 38 (1967), 340.
- [2] L. C. Feldman, J. W. Mayer: Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. North-Holland, New York 1986, 1 - 123.
- [3] H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [4] H. H. Brongersma, P. M. Mul, Chem. Phys. Lett 14 (1972), 389.
- [5] D. G. Armour in: Methods of Surface Analysis, edited by J. M. Walls, Cambridge University Press, 1988, p. 263 - 298.
- [6] T. Šikola: Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích (ISS) a její využití pro analýzu povrchů pevných látek, Metody analýzy povrchů –iontové, sondové a speciální metody, Eds. Frank, L., Král, J., Academia, Praha 2002, s. 107 – 144.
- [7] M. Kolíbal, S. Průša, P. Bábor, and T. Šikola, Surface Science 566-568 (2004) 885.

3.2 Rastrovací sondová mikroskopie – SPM

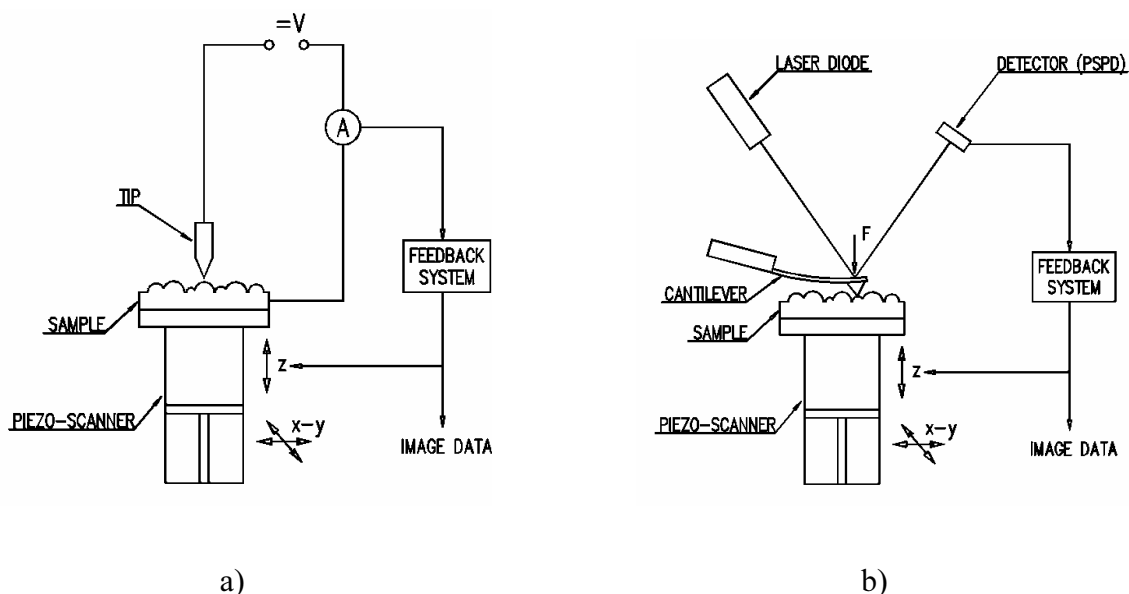
Rastrovací sondová mikroskopie známá pod zkratkou SPM (z anglického Scanning Probe Microscopy) zaznamenala v posledních dvou desetiletích nebývalý rozvoj. Její základy byly položeny vynálezem rastrovacího tunelovacího mikroskopu STM (Scanning Tunneling Microscope/y) Binnigem a Röhrerem a dále pak sestavením jeho modifikace umožňující zkoumat i nevodivé povrchy [1], [2]. Tato modifikace může být charakterizována jako rastrovací mikroskop detekující atomární síly a nejčastěji se označuje zkratkou AFM (Atomic Force Microscope/y). Později se objevily další verze tohoto mikroskopu používající sondy citlivé i na jiné druhy interakcí než přísně vzato atomární, např. magnetické nebo elektrostatické, které spolu s AFM mohou být zahrnuty pod společnou zkratku SFM (Scanning Force Microscope/y). Výhodou SPM je, že na rozdíl od elektronové mikroskopie podává rovněž přímou informaci o *vertikálních rozměrech* atomárních struktur a nano/mikroobjektů na povrchu studovaného vzorku.

3.2.1 Principy mikroskopie SPM

Obecně všechny metody SPM jsou založeny na rastrování sondy (hrotu) přes povrch vzorku. Rastrování probíhá v diskretních bodech, odpovídajících bodům výsledného obrazu, v rovině x - y rovnoběžné s povrchem. Jednotlivé metody pak využívají různých fyzikálních principů k snímání a monitorování vzdálenosti hrotu od povrchu, tzn. výšky z v těchto bodech.

V metodě STM (obr. 7 a) je mezi hrot a vzorek přiloženo stejnosměrné napětí V a pro mapování povrchu se využívá závislosti tunelového proudu I_t na vzdálenosti hrotu sondy od povrchu [1]. Jako sondy se používá většinou kovového drátku ztenčeného do velmi ostrého hrotu, nejčastěji technologií leptání. Obvyklou metodou snímání topografie povrchu je tzv. *režim konstantního proudu*, kdy je měřený proud použit jako vstupní signál pro regulátor zpětné vazby. Ta udržuje pomocí piezokeramického manipulátoru konstantní vzdálenost hrotu sondy od povrchu vzorku z . Je zřejmé, že metodu STM lze použít výhradně pro sledování povrchu vodivých vzorků.

Metoda AFM (obr. 7b) je založena na detekci změn síly mezi hrotem sondy a povrchem vzorku se změnou vzdálenosti hrotu od povrchu. Narozdíl od STM je tato metoda univerzálně aplikovatelná jak na vzorky vodivé, tak i nevodivé povrchy. Hrot se nachází na konci pružného miniaturního raménka (anglicky nazývaného “cantilever”).



Obr. 7. Režim *konstantního proudu* u metody STM a) a *konstantní síly* u AFM b).

Raménko má zpravidla tvar rovnoramenného trojúhelníka s typickou výškou 100 až 300 μm . Poloměr hrotu obvykle činí několik desítek nm. Pro vysoká rozlišení se používají speciálně ostřené hroty o poloměru blízkém 5 nm. Tyto sondy jsou komerčně nabízeny několika výrobci, např. [3], [4]. Sondy jsou obvykle vyrobeny z křemíku nebo nitridu křemíku. Mikroskop AFM pracuje zpravidla v tzv. *kontaktním módu*, který může být rovněž využit pro mapování laterálních sil, a tedy ke studiu tribologických vlastností povrchů (např. tření nebo adheze). V atomárním měřítku však vede k poškození povrchů (rekonstrukci nebo defektům), a tak jím nelze získat atomární rozlišení, které se běžně dosahuje u metody STM.

Uvedený problém zmírňuje tzv. *bezkontaktní mód* AFM, kdy hrot sondy není v přímém kontaktu s povrchem. Metoda je tak méně destruktivní a uplatňuje se zejména při studiu povrchu měkkých

vzorků (např. biologických preparátů). Poměrně nedávno bylo touto metodou získáno atomární rozlišení na některých vybraných površích vzorků jako Si, GaAs, InP, NaCl atd.

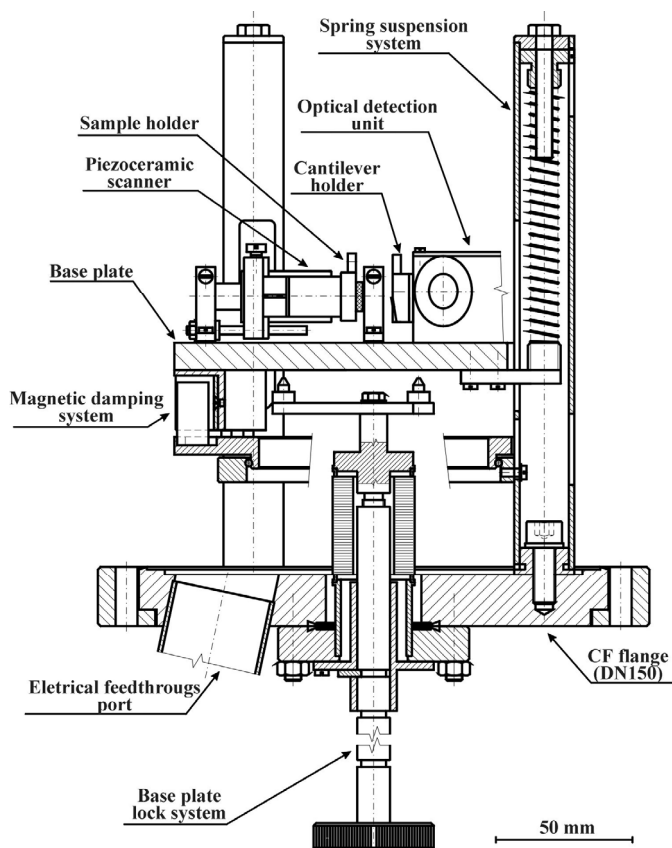
Změny síly mezi hrotem a povrchem při rastrování hrotu přes nerovnosti zkoumané oblasti způsobují odchylky v prohnutí raménka sondy. Tyto odchylky mohou být detekovány několika metodami, z nichž mezi nejrozšířenější a také nejcitlivější patří optické metody detekující výchyly laserového svazku odraženého od raménka pomocí speciální fotodiody [2], [5]. Fotodioda spolu s předzesilovačem převádí optický signál na elektrický signál, který je zpracován elektronickým systémem totožným s obvodou pro STM a použit zpravidla pro řízení zpětné vazby. Hovoříme pak o tzv. *režimu konstantní síly*, který je analogií *režimu konstantního proudu* v metodě STM. Je zřejmé, že záměnou sondy může být mikroskop snadno upraven pro měření v režimu STM nebo AFM. Studium topografie povrchů v bezkontaktním módu je založeno na detekci změn efektivní rezonanční frekvence raménka, vykonávajícího vynucené kmity buzené vnějším generátorem, s proměnnou vzdáleností hrotu od povrchu [6], [7]. Kmity raménka jsou monitorovány rovněž fotodiodou.

3.2.2 Návrh a konstrukční provedení mikroskopu.

V souvislosti s vývojem ultravakuového zařízení pro iontově svazkové technologie a analýzu povrchů na ÚFI FSI byl ve spolupráci s firmou TESCAN s.r.o. vyvinut ultravakuový rastrovací sondový mikroskop (UHV SPM). Mikroskop umožňuje aplikovat jak metodu STM, tak i metodu AFM.

Boční náčrt mikroskopu je uveden na obr. 8. Mikroskop je vertikálně uspořádán a připevněn na přírubu typu Conflat (DN 150). Základní stolek mikroskopu je zavěšen na čtyřech pružinách (umístěných soustředně v tyčích). Minimální vlastní frekvence oscilací zavěšeného systému je 3 Hz. Tímto opatřením se omezí přenos vnějších rušivých vibrací do mikroskopu, zejména na frekvencích vyšších než je uvedená vlastní frekvence. Protože útlum rezonančních oscilací mikroskopu je v ultravakuu výrazně nižší než za atmosférického tlaku, je základní stolek opatřen tlumícím systémem na bázi vířivých proudů tvořeným měděnými segmenty, které se pohybují v poli permanentních magnetů.

Základní deska mikroskopu sestává z piezokeramického lineárního motoru (systém „inchworm“), který zajišťuje makroposuv vzorku k hrotu sondy. K tomuto motoru je připevněn piezokeramický manipulátor pro rastrování (směr x - y) a jemný posuv (směr z) vzorku k hrotu. Maximální pole rastru odpovídající nejmenšímu laterálnímu zvětšení mikroskopu je $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Optický detekční systém popsáný v předchozí kapitole je vybaven dvojicí zrcadel pro dálkové zaměření laserového svazku na raménko, respektive na střed fotodetektoru. Zrcátka jsou ovládána pomocí piezokeramických atenuátorů vyvinutých podle [8]. Ovládací elektronická jednotka mikroskopu včetně softwaru vznikla úpravou verze dodávané firmou TESCAN s.r.o. pro mikroskop STM. Paletky se vzorkem nebo sondou lze přenést z karuselu, umístěného spolu s mikroskopem ve vakuové komoře, do prizmatických držáků mikroskopu pomocí vakuové pinzety. Do analytické komory jsou paletky dopravovány ze základací komory magnetickou tyčí bez narušení podmínek UHV. Konstrukční problematika vývoje mikroskopu je detailně popsána v [9] a [10].

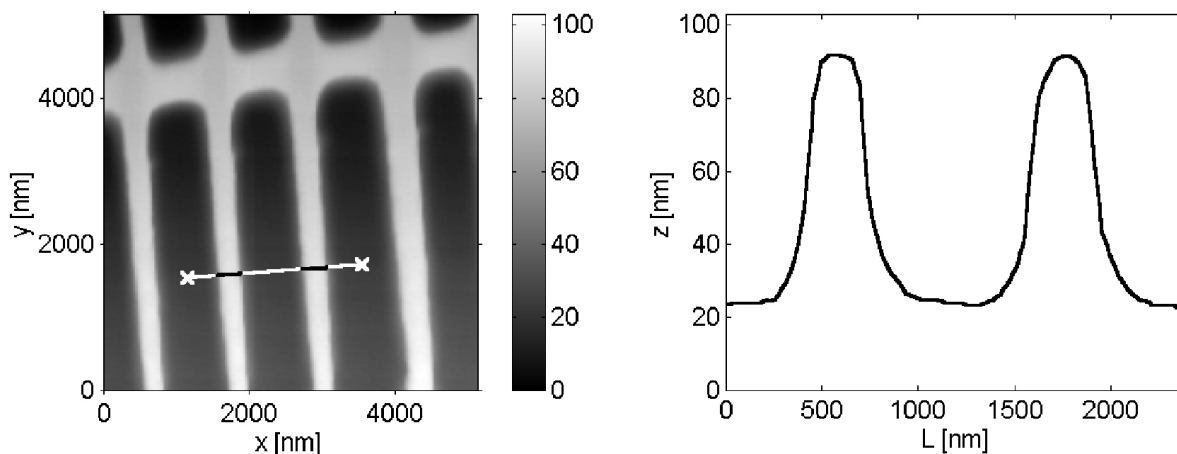


Obr. 8: Boční náčrt mikroskopu UHV STM/AFM

3.2.3 Aplikace SPM

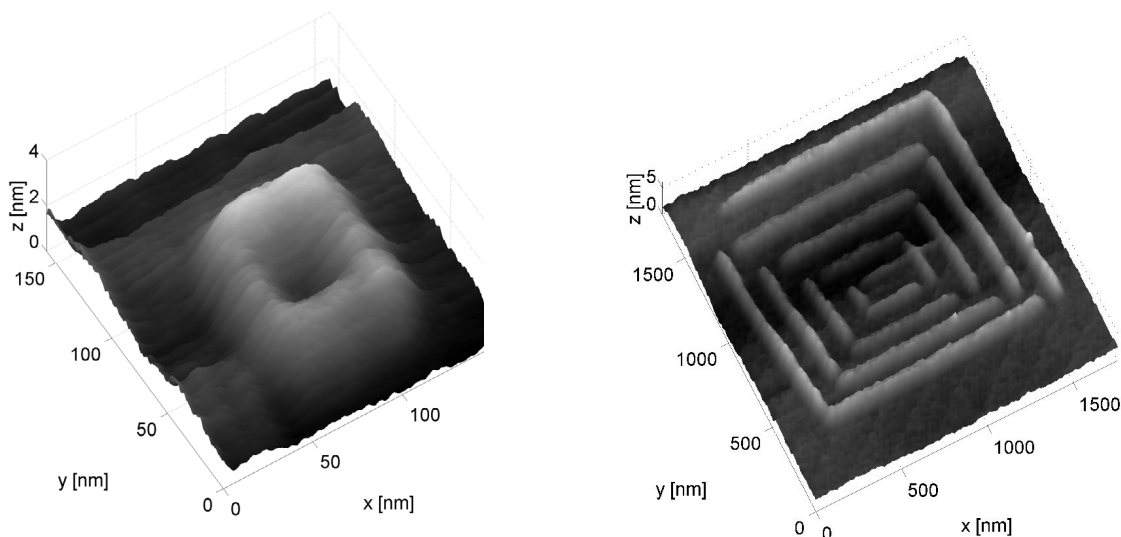
Mikroskop byl použit v řadě aplikací zaměřených na přípravu a výzkum mikro a nanostruktur. Pro ověření správné funkce mikroskopu byly provedeny různé testy na vzorcích připravených mikrotechnologickými postupy, jako např. elektronovou litografií, mikrotiskem a chemickým nebo iontovým leptáním. Vybrané mikrostruktury byly rovněž použity pro 3D kalibraci piezoskenérů. Na obr. 9 je ukázán AFM snímek a profil mikrostruktury vytvořené iontově svazkovým leptáním (Ar^+ , 600 eV) na povrchu Si (111) pokrytém maskou z fotorezistu. Maximální výška motivů dosahovala 100 nm. Výška motivů vyleptaných do vrstvy Ag byla maximálně 200 nm (vyšší leptací rychlost Ag).

Mikroskop STM/AFM může být použit nejenom pro výzkum nanostruktur, ale rovněž pro jejich přípravu. Nanostruktury mohou být vytvářeny pomocí tohoto mikroskopu např.



Obr. 9: Detailní snímek a profil motivů vyleptaných iontovým svazkem Ar^+ (600 eV) dopadajícím v kolmém směru na povrch Si (111), čas leptání 2:40 min (nasnímáno pomocí AFM).

metodou lokální anodické oxidace (LAO) [11], [12]. Při této metodě je vloženo napětí mezi hrot a povrch vzorku. Takto vzniklá vysoká intenzita elektrického pole způsobuje v blízkosti hrotu rozštěpení molekul vody naadsorbovaných na povrch vzorku (LAO se realizuje za atmosférického tlaku). Vzniklé ionizované fragmenty obsahující kyslík pak difundují do povrchu materiálu a přispívají k jeho lokální oxidaci. Bylo ukázáno, že výška oxidových čar vzniklých aplikací LAO lineárně vzrůstá se zvyšujícím se napětím a klesá s narůstající rychlostí pohybu hrotu po vzorku během oxidačního procesu. Velmi kritickým parametrem pro růst oxidů je atmosférická vlhkost a ostrost hrotu. Na ÚFI FSI se podařilo metodou LAO vytvořit oxidové nanostruktury na površích Ti, Ga a Si s minimální pološířkou čar 30 – 40 nm. Na obr. 10 jsou demonstrovány ukázky nanostruktur vytvořených pomocí LAO na povrchu Ti.



Obr. 10: Ukázky nanostruktur vytvořených pomocí LAO na povrchu Ti.

Odkazy

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982), 57.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986), 930.
- [3] ThermoMicroscopes: www.thermomicro.com.
- [4] Silicon-MDT Ltd.: www.siliconmdt.com.

- [5] C. A. J. Putman, B. G. De Groot, N. F. van Hulst: *Ultramicroscopy* 42–44 (1992), 1509.
- [6] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: *J. Appl. Phys.* 69 (1991), 668.
- [7] R. Kalousek, F. Lopour, P. Dub and T. Šikola, *Čes. čas. fyz.* 51 (1), 2001, 43.
- [8] L. Howald, H. Rudin, and H.- J. Güntherodt: *Rev. Sci. Instr.* 63 (8), (1992), 3909.
- [9] F. Lopour: *Návrh zařízení pro sledování povrchů pevných látek v podmínkách ultravakua metodou STM/SFM*, diplomová práce, ÚFI FSI VUT Brno, 1997.
- [10] F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda a T. Šikola, *Jemná mechanika a optika* 46 (4), (2001), 133.
- [11] F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda, J. Spousta, F. Matějka, and T. Šikola, *Surface and Interface Analysis* 34 (1), 2002, 352.
- [12] D. Škoda, F. Lopour, R. Kalousek, D. Burian, J. Spousta, F. Matějka a T. Šikola, *Čes. čas. fyz.* 2 (2003), 105.

4 Závěr

Povrchy a rozhraní se vyznačují řadou specifických vlastností výrazně odlišných od objemových materiálů. Protože počet atomů tvořících povrchy nanoelementů se blíží počtu atomů z jejich objemu, hrají stále větší roli i v případě vlastností 2D – 0D nanostruktur. Pro určování lokálních vlastností nanostruktur je potřebné použít nebo vyvinout řadu vhodných analytických metod a jejich kombinací, z nichž mnohé vycházejí ze stávajících metod používaných pro výzkum povrchů (např. SPM) nebo metod jiných. Na ÚFI FSI je věnována systematická pozornost vývoji přístrojové báze pro výzkum povrchů, (ultra)tenkých vrstev a nanotechnologie. Byly vyvinuty technologie pro přípravu (ultra)tenkých vrstev a multivrstev iontovými a molekulárně svazkovými technologiemi, pro iontově svazkové leptání mikro/nanostruktur, tvorbu nanostruktur metodami SPM a metody pro *in situ* a *ex situ* analýzu povrchů, tenkých vrstev a nanostruktur (UHV STM/AFM, TOF-LEIS, XPS, SIMS, elipsometrie/reflektometrie, LEED/AES). S výjimkou XPS a LEED/AES byla všechna zařízení zkonstruována nebo sestavena na ÚFI FSI. Výsledky této činnosti byly publikovány v odborných domácích i zahraničních časopisech a byly prezentovány na řadě národních i mezinárodních konferencích.

V průběhu posledních deseti let byly navázány úzké pracovní kontakty s několika zahraničními výzkumnými týmy a získána řada mezinárodních projektů (Salford University, Eindhoven University of Technology, Aston University, Vienna University of Technology, Arizona State University, University of Linz, etc.). Podobně byly rozvíjeny vztahy se špičkovými českými akademickými pracovišti (Fyzikální ústav AV ČR, Praha; PŘF MU; MFF UK Praha, atd.), které se týkají jak samotného výzkumu (projekty GAAV, GAČR a EU - Copernicus), tak i pořádání doprovodných vzdělávacích akcí (série mezinárodních letních škol o površích, tenkých vrstvách a nanotechnologiích).

5 Poděkování

Autor děkuje všem svým kolegům a studentům, kteří se podíleli nebo podílí na práci skupiny povrchů a tenkých vrstev, zvláště pak panu RNDr. Vladimíru Mitvalskému, který během svého života byl cenným rádčem a oporou.

Poděkování za finanční podporu patří GAČR (projekty č. 202/02/0767 a 102/02/0506/A), MŠMT (projekt č. SEZ:J22/98:262100002, projekty Kontakt – Aktion: 2003-18 a 2004-15) a AV ČR (projekt č. IAA1010413).

5 English Summary

Surfaces play a significant or even a key role in various processes covering not only the processes in (sub)microscopic electronic and optoelectronic device structures but also in the macroscopic world itself, like adhesion, friction, wear, photosynthesis, chemical reactivity etc.

The “golden age” of real surface science commenced in the late 1950s, when ultrahigh vacuum (UHV) apparatuses became commercially available. Hand in hand with an improvement of vacuum technique, the rapid development of surface technologies and analytical methods has occurred as well. At present, we are able to grow surface layers within the precision of submonolayer thicknesses via Molecular Beam Epitaxy (MBE) and in real time to monitor their thickness by Reflected High Energy Electron Diffraction (RHEED) and oscillation changes of a crystal monitor. There is also a series of methods capable of analyzing one or more surface layers.

Many terms and phenomena bound to surfaces may be also related to interfaces between solids. Their chemical composition, structure and roughness significantly influence thin film adhesion to substrates and the resultant properties of multilayers of various applications.

A lot of dynamic processes (e.g. diffusion, nucleation, dissociation, chemical reactions) take place at surfaces and many of them participate in the film growth, catalysis, sensing and other applications. To follow these, as a rule, quick processes, new or modified atomic-resolution imaging techniques are being developed. These microscopic techniques are truly useful not only for fundamental surface studies but also for industrial applications.

A completely new area of direct applications of surface science approaches and techniques has emerged recently. This is nanotechnology, which deals with the manufacturing and study of patterns on the 1-100 nm scale. The local characteristics of nanostructure patterns are responsible for distinguished properties of the whole nanostructure systems. Therefore, there is a strong need for new analytical methods capable of studying of local nanostructure properties (electronic, optical, magnetic etc.).

A systematic effort has been put to the development of instrumental basis for a study of surfaces, (ultra)thin films and nanotechnologies in the Institute of Physical Engineering at BUT. Technologies for (ultra)thin film/multilayer preparation by ion and molecular beam technology, ion beam etching of micro/nanostructures, SPM fabrication of nanostructures, and methods for in situ and ex situ analysis of surfaces/thin films and nanostructures (UHV STM/AFM, TOF – LEIS, XPS, SIMS, ellipsometry/reflectometry, LEED/AES) have been developed; except for XPS and LEED/AES, all techniques have been built or assembled in IPE BUT. The results of this study have been published in scientific journals and presented at many national and international conferences.

In the contribution a detailed description of the TOF-LEIS and UHV SPM methods is given and the results achieved by these methods in IPE BUT are presented.