

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 383

ISSN 1213-4198

thesis
S
IS

Ing. Stanislav Průša

**Vývoj ToF LEIS spektrometru
pro zkoumání povrchů
a tenkých vrstev**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Ing. Stanislav Průša

**Vývoj ToF LEIS spektrometru pro zkoumání
povrchů a tenkých vrstev**

**Development of the ToF LEIS spectrometer
for surface and thin film analysis**

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: doc. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

Oponenti: prof. Ing. Jaroslav Král, CSc.;
RNDr. Vratislav Peřina, CSc.;
prof. RNDr. Michal Lenc, Ph.D.

Datum obhajoby: 20. 6. 2003

KLÍČOVÁ SLOVA

Iont, atom, rozptyl, povrch, tenké vrstvy, LEIS nízkoenergiový rozptyl iontů, ToF doba letu, energiový analyzátor měření doby letu, MCP mikrokanálkový detektor, vakuum, analýza, XPS rentgenová fotoelektronová spektroskopie, SIMS spektroskopie sekundárních iontů.

KEYWORDS

Iont, atom, scattering, surface, thin layers, LEIS Low Energy Ion Scattering, ToF Time of Flight, time of flight energy analyser, MCP microchannel plates detector, vacuum, analysis, XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, SIMS–Secondary Ion Mass Spectroscopy.

Dizertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu FSI VUT v Brně, Technická 2, 616 69 Brno.

Obsah

1	ÚVOD	4
1.1	Současný stav LEIS	4
1.2	Cíl doktorského studia	5
1.3	Metody a postupy řešení	5
2	LEIS - LOW ENERGY ION SCATTERING	6
2.1	Srážka dvou částic - interakční potenciály	6
2.2	Binární kolize	7
2.3	Vícenásobná kolize	8
2.4	Stínění a blokování (Shadowing and Blocking)	8
3	EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ	10
4	EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY	13
4.1	Typické ToF spektrum	13
4.2	Zlato na substrátu SiO ₂	15
4.3	Měď na substrátu SiO ₂	17
4.4	Depozice galia na substráty Si(111) a SiO ₂	19
5	ZÁVĚR	22
6	SUMMARY	25
	Literatura	28
	Curriculum Vitae	30

1 Úvod

Na konci dvacátého století se technika vydala cestou miniaturizace. Nejmarkantnější je pro běžného uživatele pokrok v oblasti elektroniky. Rozměry funkčních částí procesorů, pamětí, tranzistorů a dalších součástek se zmenšily natolik, že v určitých případech již můžeme hovořit pouze o jejich površích, které se k sobě přiblížily tak, že mezi nimi prakticky neexistuje žádný objem materiálu, jehož vlastnosti by rozhraním s okolním prostorem nebyly ovlivněny. Důležitost povrchů vyniká také v souvislosti s oxidací, katalýzou a nanášením vrstev na funkční plochy nástrojů. Klasické materiály se často stávají pouze nosičem, na kterém je vytvořen ušlechtilý povrch.

Samotná definice povrchu se stává problematickou. Povrch je „kůží“ materiálu, přes kterou „komunikuje“ se svým okolím. Stále větší nároky jsou kladeny na čistotu povrchů. Detekční metody využívající fyzikální procesy probíhající na povrchu a v jeho těsné blízkosti při interakci s částicí nebo elektromagnetickým zářením se označují jako *analytické metody*. S jejich přispěním byly odhaleny principy formující povrchy a definující často tak odlišné vlastnosti povrchů vzhledem k objemu materiálu.

Cílem disertační práce je popsat princip, konstrukci a experimentální výsledky ToF LEIS spektrometru pro studium povrchů a velmi tenkých vrstev, který byl autorem práce navržen, zkonstruován a aplikován při prvkové analýze povrchů pevných látek a velmi tenkých vrstev. Analýza spekter je rychlá a probíhá v reálném prostoru a čase, což umožňuje její využití k in situ prvkové analýze povrchů deponovaných vrstev a povrchů modifikovaných iontovými svazky.

1.1 Současný stav LEIS

Spektroskopie rozptylu nízkoenergiových iontů LEIS patří mezi standartní analytické metody. Je používána v mnoha aplikacích, zejména v oblasti analýzy extrémně tenkých vrstev (např. studium a kontrola „high k“ dielektrických vrstev pro nové generace polovodičových součástek [17], [24]).

Existuje mnoho modifikací LEIS spektrometrů. Základní rozdělení lze provést podle typu použitého energiového analyzátoru a geometrie rozptylu.

Nejčastěji používaným typem analyzátoru je **hemisferický analyzátor** ([28], str. 68). Energiové spektrum svazku rozptýlených iontů je výsledkem měření proudu iontů procházejících analyzátozem v závislosti na proměnných elektrostatických potenciálech aplikovaných na soustředné hemisferické plochy. Hemisferický analyzátor nelze použít ke konstrukci tzv. koaxiální varianty spektrometru, kdy osa primární větve s dopadajícími částicemi je totožná s osou svazku analyzovaných částic.

Druhá velice často používaná varianta LEIS spektrometru využívá k energiové analýze **cylindrického analyzátoru**. Hlavním důvodem rozšíření cylin-

drického analyzátoru je jeho konstrukční nenáročnost a poměrně kompaktní rozměry. Užití cylindrického energiového analyzátoru umožňuje koaxiální uspořádání LEIS spektrometru.

Třetí způsob měření kinetické energie rozptýlených částic je založen na měření dob letu (doba letu - Time of Flight, ve zkratce ToF). **ToF energiový analyzátor** měří čas, který částice rozptýlená na povrchu vzorku potřebuje k překonání vzdálenosti l mezi vzorkem a částicovým detektorem. Konstrukční řešení analyzátoru je velmi jednoduché. Jde o driftovou trubici známé délky, která je zakončena zpravidla mikrokanálovým detektorem [9]. Také ToF spektrometry lze sestavit v koaxiální variantě [29]. Vzhledem k tomu, že ToF energiový analyzátor pracuje bez použití elektromagnetického pole, je možno analyzovat také neutrální částice, což v případě hemisferického a cylindrického analyzátoru možné není.

Pro účely strukturní analýzy, která využívá efektů mnohonásobné kolize, stínění a blokování jsou používány spektrometry s hemisferickým a ToF energiovým analyzátozem.

Originální variantu LEIS spektrometru představuje spektrometr Calipso [3] vyvinutý vědeckou skupinou profesora H. H. Brongersmy na Eindhoven University v Holandsku. Spektrometr využívá patentovaného toroidálního energiového analyzátoru. Citlivost spektrometru Calipso řádově převyšuje standardní LEIS spektrometry.

1.2 Cíl doktorského studia

Cílem doktorského studia byl samostatný návrh a realizace ToF LEIS spektrometru pro rychlou in situ prvkovou analýzu deponovaných a iontovými svazky modifikovaných velmi tenkých vrstev.

1.3 Metody a postupy řešení

Autor se seznámil se dvěma variantami LEIS spektrometrů již v rámci inženýrského studia během několikaměsíčního pobytu na zahraničních univerzitách. Na počátku doktorského studia byl proveden detailní fyzikální návrh ToF LEIS spektrometru pro umístění v ultravakuové aparatuře na ÚFI FSI VUT v Brně. V druhé fázi byla zhotovena kompletní výkresová dokumentace spektrometru. Po kompletaci vyrobených komponent byl spektrometr testován na základních vzorcích (SiO_2 , Mo, Cu, Au). V roce 2000 prošel spektrometr zásadní modernizací, která byla umožněna díky grantovým finančním prostředkům. Nová verze spektrometru byla testována a následně použita pro analýzy povrchů pevných látek a deponovaných velmi tenkých vrstev (SiO_2 , Au/Si(111), Au/ SiO_2 , Cu/ SiO_2 a Ga/ SiO_2), jejichž nejzávažnější výsledky jsou v této práci uvedeny.

2 LEIS - Low Energy Ion Scattering

Úlohu sondy v případě spektroskopie rozptýlených nízkoenergiových iontů plní ionty o kinetické energii v rozsahu stovek až několika tisíc elektronvoltů. Pro LEIS analýzu se mohou stejně efektivně použít i neutrální částice, což v názvu metody není uvedeno neboť se metoda ve svých začátcích omezovala pouze na rozptyl iontů.

LEIS analýza je založena na principu binární kolize dopadající částice a atomu na povrchu sledovaného vzorku. Za určitých podmínek je částice rozptýlena zpět do okolního prostoru. Při interakci je část kinetické energie částice předána vzorku. Velikost předané energie je mimo jiné definována hmotností rozptylového atomu. Je-li známa energie částice před a po rozptylu, můžeme s využitím vztahu (2.1) vypočítat hmotnost rozptylového atomu. Hlavními předpoklady pro úspěšnou LEIS analýzu je použití energeticky a hmotnostně přesně definovaného svazku dopadajících částic a přesné určení kinetické energie částic po rozptylu. Podrobnější rozbor těchto a dalších efektů ovlivňujících rozlišovací schopnost LEIS spektrometru s energiovým analyzátozem založeným na měření doby letu částice byl podán v [19].

Jeden z možných způsobů měření kinetické energie rozptýlených částic je založen na měření dob letu (doba letu - Time of Flight, ve zkratce ToF). ToF energiový analyzátor měří čas, který částice rozptýlená na povrchu vzorku potřebuje k překonání vzdálenosti l mezi vzorkem a částicovým detektorem. K určení okamžiku dopadu iontu na vzorek je nutno primární iontový svazek provozovat v pulzním režimu. Ionty na vzorek dopadají jen v určitých měřicí elektronice přesně definovaných okamžicích. Měření doby letu je ukončeno dopadem rozptýlené částice na detektor.

Konstrukční řešení ToF energiového analyzátoru je velmi jednoduché. Jde o driftovou trubici známé délky, která je zakončena zpravidla mikrokanačkovým detektorem [9]. Přímým výsledkem měření je časové spektrum (intenzita - počet částic, které prolétly driftovou trubicí za určitý čas). Vzhledem k tomu, že ToF energiový analyzátor pracuje bez použití elektromagnetického pole, je možno analyzovat také neutrální částice, což v případě hemisferického a cylindrického analyzátoru možné není. Podrobnější rozbor parametrů ovlivňující rozlišení ToF LEIS spektrometru je uveden v [19].

2.1 Srážka dvou částic - interakční potenciály

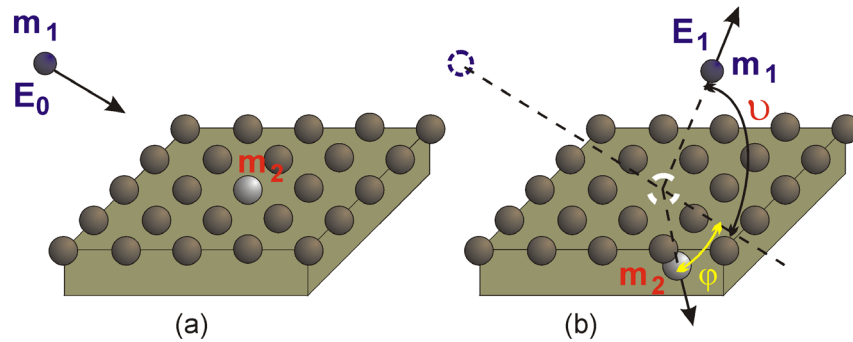
Průběh srážky během LEIS experimentů definuje odpuzivý coulombovský potenciál $V(r)$ ([28], str. 268) mezi souhlasně nabitými jádry, které se vzhledem k poměrně velké kinetické energii projektilu přiblíží na vzdálenost mnohem menší než je rovnovážná vzdálenost r_0 definovaná minimem Lennardova-Jonesova potenciálu ([11], str. 96). Elektrony pouze odstiňují interakci jader.

Coulombovský potenciál je modifikován stínící funkcí $\varphi(r/a)$ ([28], str. 268), která zohledňuje přítomnost elektronového oblaku v oblasti mezi jádry částic.

Interakční potenciál klesá velmi rychle se zvětšující se vzdáleností částic. Proto i v případě rozptylu na atomu vázaném na povrchu vzorku, můžeme kolizi považovat za interakci dvou volných částic. Vzhledem k poměrně vysoké rychlosti dopadajících částic je celková doba srážky v rozsahu ($10^{-15} \div 10^{-16}$) s, což je řádově kratší čas v porovnání s typickou periodou vibrace mřížky pevné látky 10^{-13} s ([28], str. 270). Struktura pevné látky, která v sobě váže exponovaný atom není schopna dostatečně rychle reagovat na srážku. Navíc energie, která je při srážce předána atomu povrchu (stovky až tisíce eV), je tak velká, že vazebné síly (vazebná energie v rozsahu několika málo eV) nejsou schopny atom udržet v jeho původní pozici, a ten se chová jako volná částice.

2.2 Binární kolize

Vzhledem k výše uvedeným charakteristikám je model pružné binární kolize ([4], str. 4) dvou volných částic pro popis LEIS rozptylu oprávněně použitelný. Obrázek 2.1 znázorňuje v části (a) projektil přibližující se k povrchu analyzovaného vzorku. Hmotnost projektilu je m_1 , počáteční kinetická energie je E_0 . V části (b) obrázku je znázorněn projektil po rozptylu na jednom z povrchových atomů vzorku o hmotnosti m_2 . Část kinetické energie E_2 projektilu se v průběhu kolize předala rozptylovému atomu. Zbývající část energie E_1 zůstává rozptýlenému projektilu a určuje rychlost v_1 , se kterou opouští místo srážky. Úhel ϑ mezi vektorem rychlosti projektilu před srážkou a asymptotickým vektorem rychlosti ([4], str. 14) po srážce nazýváme úhel rozptylu.



Obrázek 2.1: Binární kolize. Úhel rozptylu ϑ je úhel mezi vektory rychlosti projektilu před a po rozptylu, určenými ve velké vzdálenosti od povrchu.

Při odvozování [13] základního vztahu pro analýzu ToF spekter se vychází ze zákona zachování energie a zákona zachování hybnosti ve dvou navzájem kolmých směrech. Základní vztah pro analýzu LEIS spekter je:

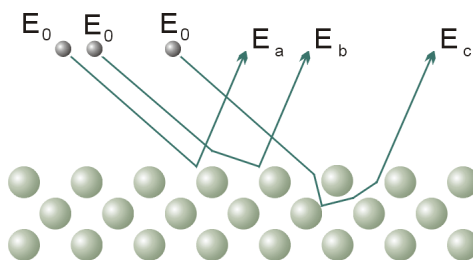
$$E_1 = E_0 \left(\frac{\cos \vartheta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \vartheta}}{A + 1} \right)^2. \quad (2.1)$$

kde veličina $A = m_2/m_1$ představuje poměr hmotnosti rozptylového atomu na povrchu vzorku a hmotnosti dopadající částice. Kladné znaménko odpovídá rozptylu na atomu povrchu, který je těžší než projektil. V opačném případě jsou přípustná obě znaménka, současně je však nutno respektovat podmínku $A^2 > \sin^2\vartheta$, plynoucí z požadavku odmocňování nezáporného čísla. Při rozptylu na atomu, který je lehčí než projektil, je maximální možný úhel rozptylu omezen uvedenou podmínkou a je tedy menší než 90° .

Jako kinematický faktor k se označuje výraz následující po energii E_0 v pravé části rovnice (2.1). Kinematický faktor v sobě zahrnuje vliv poměru hmotností částic zúčastněných na rozptylu a geometrie experimentálního uspořádání.

2.3 Vícenásobná kolize

Ionty akceptované energiovým analyzátozem nemusely podstoupit pouze jednu binární kolizi, ale jejich celkový rozptylový úhel mohl být výsledkem dílčích binárních kolizí na několika atomech analyzovaného povrchu.



Obrázek 2.2: *Různé průběhy rozptylu projektilů směřujících do detektoru.*

Obrázek 2.2 zachycuje tři projektily rozptýlené směrem do energiového analyzátozem (jejich trajektorie jsou po rozptylu rovnoběžné). Kinetická energie rozptýlených částic se však liší. V případě (a) se projektil rozptýlil pouze na jediném atomu a směřuje přímo do detektoru. V případě (b) se projektil rozptýlil postupně na dvou atomech. V případě (c) byl v průběhu první kolize projektil rozptýlen směrem do vzorku, kde vykonal řadu následných kolizí. Všechny tři projektily vstupují do analyzátozem a jsou vyhodnoceny. Pro kinetické energie těchto tří projektilů po rozptylu platí:

$$E_b > E_a > E_c. \quad (2.2)$$

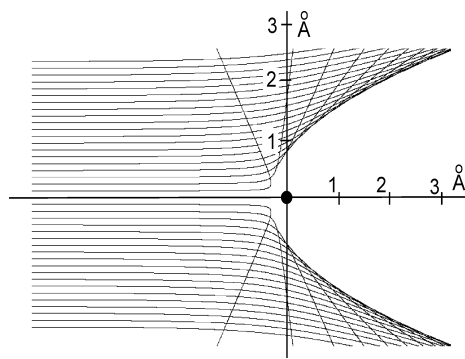
Vícenásobné kolize hrají důležitou roli při strukturálních analýzách pomocí LEIS. Míra, s jakou se vícenásobné kolize ve výsledných spektrech projevují, je závislá na konkrétním uspořádání experimentu a na typu analyzovaného povrchu.

2.4 Stínění a blokování (Shadowing and Blocking)

Stínění a blokování jsou efekty, které umožňují pomocí rozptylu sledovat strukturu několika nejsvrchnějších atomomárních hladin pevných vzorků.

V podkapitole 2.1 byla pro rozptyl nízkoenergiových iontů zdůvodněna oprávněnost použití modelu binární kolize dvou volných částic. Jednu z částic, obvykle atom povrchu vzorku, považujeme před rozptylem za nehybnou. Dopadající projektil se k ní přibližuje rychlostí $v = \sqrt{2E_0/m_1}$. Míra ovlivnění trajektorie projektilu při rozptyle v poli o potenciálu $V(r)$ je závislá na velikosti počáteční kinetické energie projektilu a na záměrné vzdálenosti b , která je definována jako kolmá vzdálenost trajektorie projektilu před srážkou od rovnoběžné přímky procházející středem rozptylového atomu.

Obrázek 2.3 ukazuje soubor původně rovnoběžných trajektorií iontů helia o počáteční kinetické energii E_0 rozptýlených atomem mědi vlivem interakčního potenciálu $V(r)$ ([28], str. 268).



Obrázek 2.3: Počítačová simulace trajektorií částic helia o primární kinetické energii $E_0 = 2330 \text{ eV}$ rozptýlených na atomu mědi umístěném v počátku souřadného systému.

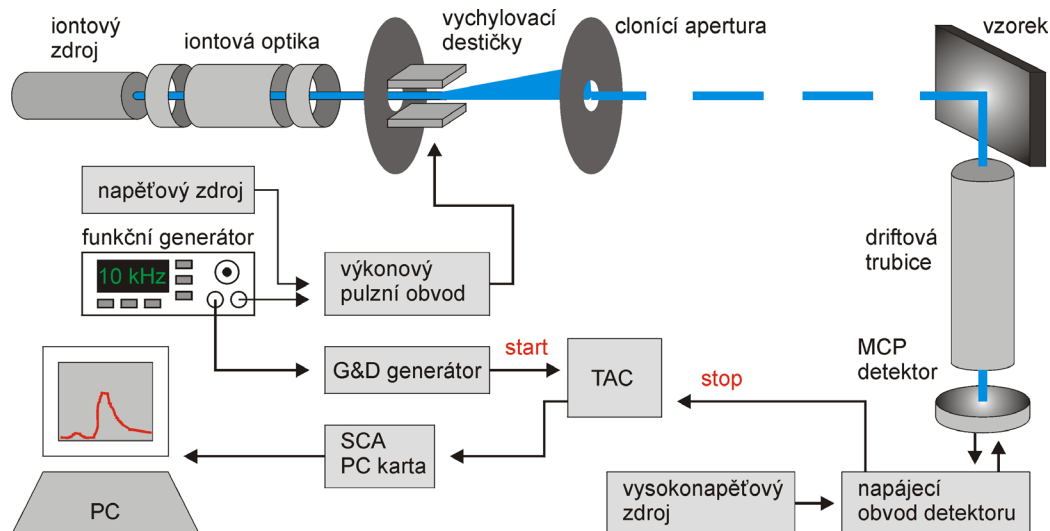
Zásadní kvalitativní význam uvedené simulace spočívá ve znázornění stínícího kužele (symetrie stínícího kužele kolem osy rozptylu je dána symetrií interakčního potenciálu) za rozptylovým atomem. Uvedený obrázek stínícího kužele má statistický význam.

3 Experimentální uspořádání

ToF LEIS spektrometr je integrální součástí ultravakuové aparatury pro depozici a modifikaci ultratenkých vrstev, která je na ÚFI FSI VUT v Brně budována v několika posledních letech. ToF LEIS spektrometr byl od počátku vyvíjen za účelem rychlého in situ měření prvkového složení deponovaných vrstev a povrchů modifikovaných iontovými svazky o velmi nízkých energiích.

ToF LEIS spektrometr se skládá ze tří základních částí, které budou popsány v pořadí odpovídající směru pohybu používaných iontů. Primární větev spektrometru tvoří iontový zdroj a elektrostatická optika, která formuje iontový svazek před dopadem na vzorek. Vzorek upevněný na manipulátoru v ose vakuové komory určuje střed spektrometru. Driftová trubice s detektorem částic definují letovou dráhu rozptýlených částic, jejichž doba letu je měřena. Další části spektrometru jsou umístěny vně vakuové aparatury. Jedná se především o generátor napěťových impulzů, výkonový vychylovací obvod, napájecí obvod detektoru částic, měřící elektroniku a osobní počítač s programovým vybavením pro načítání, úpravu a analýzu ToF spekter.

Obrázek 3.1 schematicky znázorňuje jednotlivé funkční části ToF LEIS spektrometru. Kontinuální iontový svazek generovaný v iontovém zdroji se po průchodu aperturou dostává do oblasti vychylovacích destiček. Pouze v elektronice přesně vymezených okamžicích je kladný potenciál vychylovací desky vypnut a iontový svazek prochází otvorem clonící apertury. Iontové „klubko“ dopadá na povrch zkoumaného vzorku, kde dochází k rozptylu.

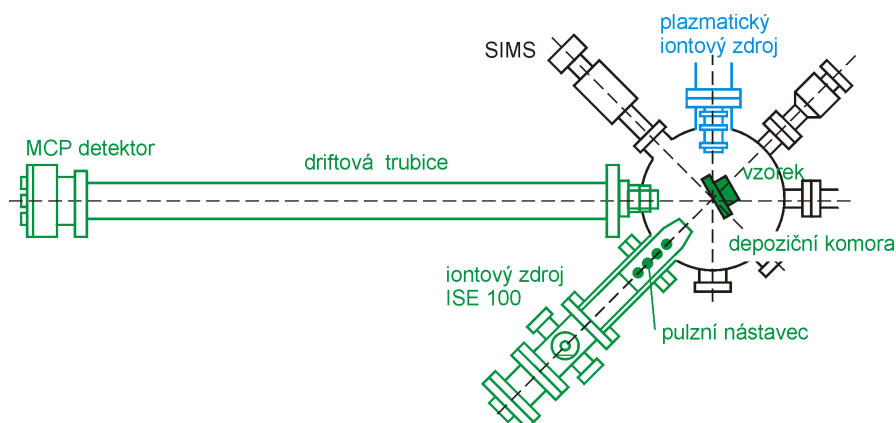


Obrázek 3.1: *Blokové schéma ToF LEIS spektrometru na ÚFI FSI VUT v Brně. „G & D generátor“ - Gate & Delay Generator, „TAC“ - Time to Amplitude Convertor.*

Z rozptýlených částic jsou analyzovány pouze ty, jejichž trajektorie je blízká geometrické ose detekční větve spektrometru. Jako detektor částic je v popisaném spektrometru použit MCP mikrokanálový detektor.

Každé měření ToF spektra se skládá z několika desítek tisíc až několika miliónů detekčních cyklů, které se opakují s frekvencí definovanou funkčním generátorem Hewlett Packard 33120A. Napěťový pulz vycházející z generátoru je rozdělen do dvou větví. V jedné větvi vstupuje řídicí pulz do výkonového vychylovacího obvodu, který odvede náboj z vychylovací destičky a ionty v primární větvi spektrometru mají volnou cestu ke vzorku. Ve stejný okamžik řídicí pulz z generátoru přichází do elektronické jednotky „G & D generátor“ (Gate & Delay Generator), která umožňuje pulz pozdržet přesně definovaný časový interval a zároveň upravuje jeho tvar pro vstup do „TAC“ (Time to Amplitude Converter) jednotky. Toto je startovací signál měření doby letu. Od tohoto okamžiku „TAC“ jednotka čeká na signál z detekční větve spektrometru, který měření času ukončí. Ukončovací signál je generován detektorem v okamžik dopadu analyzované částice a přes napájecí obvod detektoru, předzesilovač a zesilovač s filtrem vstupuje do „TAC“ jednotky. Časová prodleva mezi startovacím a ukončovacím signálem je jednotkou převedena na napěťový signál odpovídající velikosti, který je vyslán do měřicí karty umístěné v osobním počítači.

Pro ToF LEIS analýzu mohou být použity ionty pocházející ze dvou různých iontových zdrojů. Jejich pozice vzhledem k depoziční aparatuře a k detekční větvi spektrometru je zachycena na obrázku 3.2. V dalším popisu bude kladen důraz na komerční elektronově srážkový zdroj ISE 100. Všechna uvedená ToF spektra s výjimkou jednoho spektra v závěru práce byla naměřena s použitím tohoto zdroje. Plazmatický iontový zdroj byl využíván před instalací zdroje ISE 100 a jeho parametry, především spolehlivost a stabilita, neodpovídaly požadavkům in situ ToF LEIS analýzy.



Obrázek 3.2: *Vzájemná pozice detekční větve spektrometru a obou používaných iontových zdrojů.*

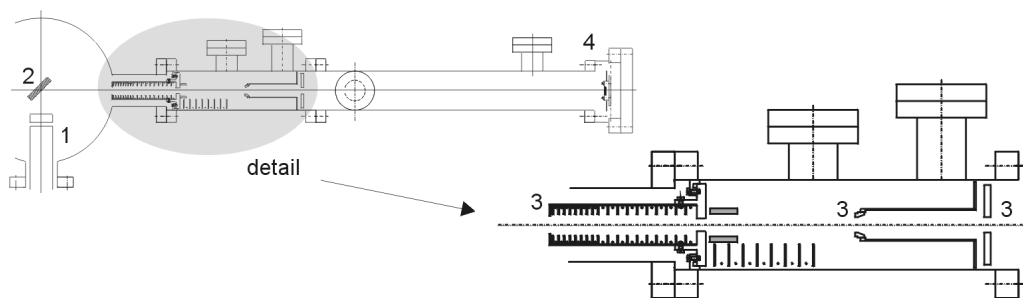
Optická osa elektronově srážkového iontového zdroje svírá s osou detekční větve spektrometru úhel 45° , čímž je definován rozptylový úhel detekovaných částic $\vartheta = 135^\circ$ (obrázek 3.2). Pulzní nástavec společně s vychylovacími destičkami slouží k pulzaci kontinuálního svazku iontů vycházejících ze zdroje. Ná-

stavec je osazen na konci elektrostatické optiky zdroje. Minimální vychylovací napětí je takové, pro které sledovaný iont ještě projde clonící aperturou na konci pulzního nastavce. Pro nejběžněji používané energie iontového svazku (do 4500 eV) je vychylovací napětí o velikosti 160 V dostačující.

Pro tvorbu pulzů primárního iontového svazku je nutno vychylovací destičku na krátký časový interval vybit a následovně nabýt zpět na potenciál 160 V vzhledem k zemi. Výstup funkčního generátoru Hewlett Packard 33120A je omezen hodnotou 12 V. Z tohoto důvodu je nutno mezi destičky a generátor zařadit výkonový obvod, který ovládá potenciál destičky. Jádrem obvodu tvoří rychlý tranzistor IRF 620, který je řízen napěťovými pulzy z funkčního generátoru.

MCP Mikrokanálkový detektor pracuje na stejném principu jako fotonásobič. Jádrem detektoru jsou destičky, ve kterých je velké množství miniaturních kanálek (MCP–microchannel plates). Destičky jsou vyrobeny z materiálu s vysokým koeficientem emise sekundárních elektronů. V každém z kanálek je udržován potenciálový spád. Dopadne-li na stěnu kanálku částice nebo elektromagnetické vlnění, může dojít k emisi jednoho nebo více sekundárních elektronů. Tyto elektrony jsou elektrostatickým polem urychlovány podél osy kanálku. V ToF LEIS spektrometru na ÚFI FSI VUT v Brně je použit MCP detektor od firmy Hamamatsu. Detektor se skládá ze tří destiček průměru 14 mm a sběrné anody. Průměr jednotlivých kanálek je 12 μm .

Driftová trubice společně s poloměrem depoziční komory definují letovou vzdálenost, na které je elektronicky měřena doba letu částic od povrchu vzorku k MCP detektoru. Základní letová dráha byla nastavena na $l = 1,035$ m. Driftová trubice, jejíž schéma je na obrázku 3.3, byla navržena s ohledem na rozlišovací schopnost spektrometru. Dalším požadavkem kladeným na driftovou trubici je dokonalé odstínění částic, které nesměřují přímo na detektor, ale které by po parazitních odrazech na vnitřních stěnách driftové trubice na povrch detektoru dopadly. Systémem clon zachyceným na obrázku 3.3 mohou prolétnout pouze částice, které směřují od exponované oblasti vzorku přímo na MCP detektor.



Obrázek 3.3: Jednotlivé části ToF energiového analyzátoru: 1. konec elektrostatické optiky plazmatického iontového zdroje, 2. zkoumaný vzorek, 3. systém duralových vymežovacích clon, 4. MCP detektor.

4 Experimentální výsledky

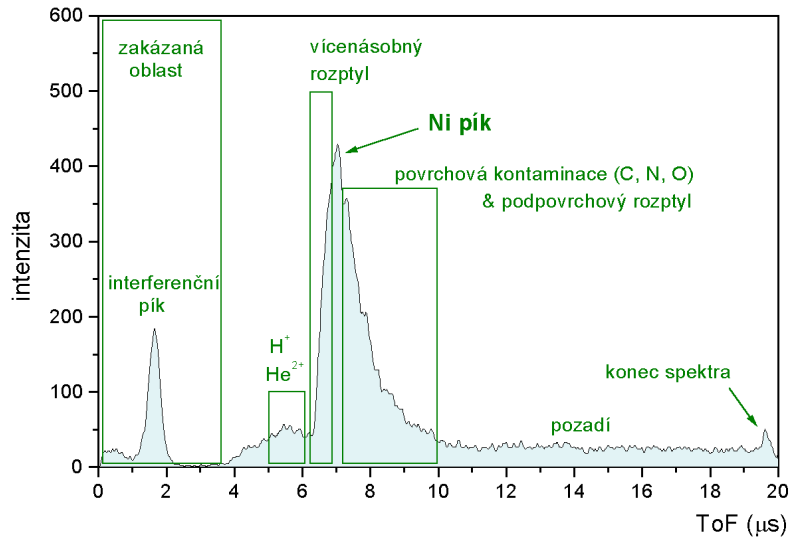
Experimentální výsledky, které budou prezentovány v této kapitole, byly získány v posledních dvou letech provozu ToF LEIS spektrometru. Dřívější experimentální výsledky nebudou v práci prezentovány, neboť jejich výpovědní hodnota je v porovnání s novými výsledky minimální. Pro demonstraci pokroku, kterého bylo v průběhu několikaleté optimalizace ToF LEIS spektrometru dosaženo, je v obrázku 5.1 v závěru práce porovnáno spektrum z roku 1997 se spektrem naměřeným po zásadní modernizaci spektrometru, která byla dokončena v roce 2000. V průběhu vývoje prodělal spektrometr několik zásadních úprav, mezi které patří především implementace komerčního iontového zdroje ISE 100, nákup nového funkčního generátoru Hewlett Packard 33120A, instalace systému clon uvnitř letové trubice spektrometru a pulzního nástavce, zásadní modernizace rozvodu pracovních plynů a úpravy na propojení detekční elektroniky spolu s modifikací výkonového pulzního obvodu a napájecího obvodu MCP detektoru.

Všechna v této kapitole uváděná spektra byla naměřena pro následující experimentální podmínky: úhel rozptylu $\vartheta = 135^\circ$, vzdálenost mezi vychylovacími destičkami primární větve spektrometru k povrchu vzorku $l_1 = 0,243$ m, vzdálenost mezi povrchem vzorku a čelní stěnou MCP detektoru $l_2 = 1,035$ m. Typické spektrum načítané po dobu 120 sekund je složeno přibližně z 85 000 detekovaných částic. Pro charakteristickou opakovací frekvenci 20 kHz bylo za 120 sekund spuštěno celkem $2,4 \cdot 10^6$ čítacích cyklů. 85 000 úspěšných detekcí ze stejný časový interval představuje pouze 4% z celkového počtu možných detekcí.

4.1 Typické ToF spektrum

Spektrum na obrázku 4.1 představuje typické ToF spektrum získané pro rozptyl iontů helia o primární kinetické energii $E_0 = 2500$ eV na povrchu vzorku NiN_x deponovaného metodou IBAD ([15], str. 137). Spektrum v sobě obsahuje několik charakteristických prvků, které se s různou intenzitou opakují i v dalších prezentovaných spektrech.

Ze spektra je patrné, že většina detekovaných částic potřebovala k překonání letové vzdálenosti čas v rozsahu mezi šesti a deseti mikrosekundami. Z teoretického výpočtu založeném na vztahu (2.1) vyplývá, že doba letu heliových částic rozptýlených na niklu je $4,1 \mu\text{s}$. V případě dusíku se jedná o $5,7 \mu\text{s}$. Pološířka napěťových pulzů definujících časový průběh primárních iontových pulzů byla 120 ns. Předpokládaná šířka píků odpovídajících odrazu helia na niklu a dusíku by se podle teorie jednonásobné binární kolize neměla od této hodnoty příliš odlišovat. Oba píky by v takovém případě byly v prezentovaném spektru velice ostré a dobře separované. Při započtení časového posuvu píků, který je součtem doby letu heliových iontů od vychylovacích destiček k povrchu vzorku



Obrázek 4.1: Spektrum pro rozptyl iontů helia na NiN_x vzorku. $E_0 = 2500 \text{ eV}$, $\vartheta = 135^\circ$. Časový posun spektra $\Delta t = 2,9 \mu\text{s}$.

$0,7 \mu\text{s}$, časové prodlevy způsobené zpracováním detekovaného signálu elektronikou a nastavené hodnoty prodlevy na G&D generátoru (obrázek 3.1) $2,2 \mu\text{s}$, se předpokládá pozice píků ve spektru posouvá na $7,0 \mu\text{s}$ pro nikl a $8,6 \mu\text{s}$ pro dusík. Pík niklu je v blízkosti uvedené hodnoty skutečně patrný a tvoří nejvyšší část spektra. Pík dusíku však není ve spektru dobře pozorovatelný.

K rozšíření píku niklu došlo z obou jeho stran. Ze strany kratších dob letu (vyšších energií) způsobuje rozšíření především vícnásobný rozptyl hélia na několika atomech povrchu tak, jak je tento jev popsán v podkapitole 2.3. Rozšíření ze strany delších dob letu zapříčinily částice hélia, které pronikly hlouběji pod povrch vzorku a než byly odraženy směrem na detektor podstoupily řadu kolizí, při kterých ztratily značnou část své původní energie. Další příčinou rozšíření poklesové hrany hlavního píku spektra je rozptyl helia na prvcích, které kontaminují povrch vzorku. Jedná se především o atomy uhlíku, dusíku a kyslíku. Teoretické pozice jejich píků se nacházejí právě v oblasti poklesu hlavního píku spektra.

Pokles hlavního píku končí v poměrně vyrovnaném pozadí ToF spektra, které je tvořeno především rozptylem neutrálních atomů helia na vzorku. Impulzy jimi vytvořené se vyskytují na libovolných místech ToF spektra a tvoří část jeho pozadí.

Před hlavním píkem spektra se v oblasti kolem $5,5 \mu\text{s}$ vyskytuje nezřetelný pík, který odpovídá iontům vodíku H^+ rozptýlených na vzorku. V krajním případě by zmiňovaný pík mohl být tvořen také dvojnásobně ionizovanými atomy helia, které by po urychlení extrakčním potenciálem získaly dvojnásobnou kinetickou energii vzhledem k jednonásobně ionizovaným atomům helia.

Od počátku spektra do času $3,7 \mu\text{s}$ se nachází tzv. „zakázaná oblast“. Žádný iont nebo atom helia s počáteční kinetickou energií $E_0 = 2500 \text{ eV}$ není scho-

pen urazit dráhu mezi vychylovacími destičkami a MCP detektorem za čas kratší než $3,7 \mu\text{s}$. Jde o čas, který by částice helia potřebovala k překonání celé uvedené vzdálenosti se svojí původní kinetickou energií, tedy bez jakékoli ztráty energie při odrazu na povrchu vzorku. Přesto se v této oblasti vyskytuje pík na pozici $1,8 \mu\text{s}$. Pík souvisí s rušivými signály, které vznikají při vybíjení a nabíjení vychylovacích destiček. Velikost interferenčního píku lze elektronicky potlačit jen do určité míry, jinak dochází k ovlivnění ostatních píků v celém spektru.

4.2 Zlato na substrátu SiO_2

Křemíkové desky o průměru 110 mm jsou do Laboratoře povrchů a tenkých vrstev na ÚFI FSI VUT v Brně dodávány firmou Terrosil, která je jejich výrobcem a se kterou byla před dvěma lety navázána užší spolupráce. Z křemíkové desky bylo odštipnuto několik vzorků, na které byly naprašeny různě silné vrstvy zlata. Vždy se jednalo o kompaktní vrstvu zlata o síle několika desítek až stovek nanometrů. Kvalita a kompaktnost vrstvy byly zkoumány elektronovým mikroskopem¹.

Kontaminace povrchu

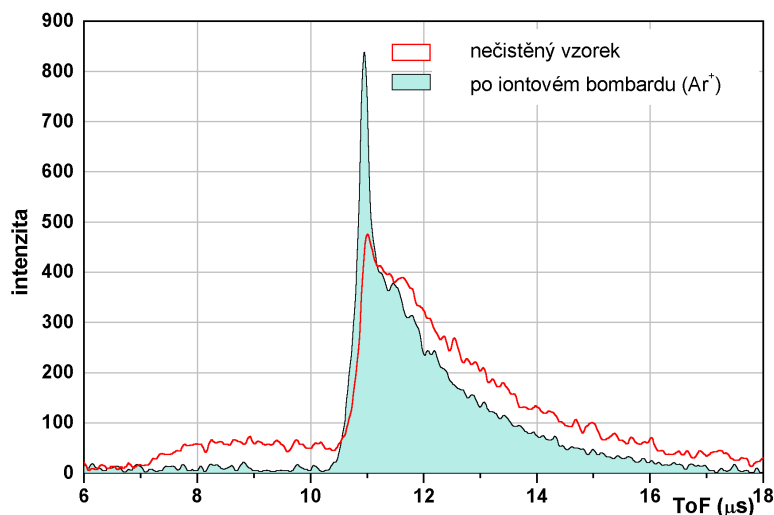
Zlatá vrstva byla na substrát SiO_2 naprašována v podmínkách nízkého vakua a poté byl vzorek po dobu několika hodin vystaven atmosférickému tlaku. Je zřejmé, že vrstva mohla být kontaminována všemi běžnými prvky a molekulami obsaženými v atmosféře. Vzhledem k slabé reaktivitě zlata lze očekávat lepší účinnost čistících procedur (zahřívání vzorku a bombard povrchu intenzivním svazkem iontů těžkých inertních plynů).

Na obrázku 4.2 jsou porovnána dvě spektra naměřená při rozptylu iontů neonu na systému Au/SiO_2 . Experimentální podmínky byly při načítání obou spekter totožné. První spektrum bylo měřeno na znečištěném vzorku. Po 80 sekund byl vzorek exponován pulzním svazkem iontů neonu. Po ukončení načítání spektra byl pracovní plyn ve zdroji změněn na argon. Povrch vzorku byl po dobu dvou minut ostřelován kontinuálním svazkem iontů argonu o celkovém proudu $I = 0,32 \mu\text{A}$. Energie iontů byla $E_0 = 3000 \text{ eV}$. Následně byl pracovní plyn změněn opět na neon a za stejných experimentálních podmínek jako v případě prvního spektra bylo naměřeno spektrum na očištěném vzorku (plné spektrum).

V obou porovnávaných spektrech je zřetelný hlavní pík na pozici $11,0 \mu\text{s}$, který po započtení aktuálního posuvu spektra ($2,3 \mu\text{s}$) přesně odpovídá odrazu neonu na zlatě.

Při porovnání obou spekter je zřejmé, že se podařilo bombardem argonovými ionty výrazně redukovat kontaminaci povrchu. Zadní část píku zlata je

¹Naprašování a analýza vrstev zlata byly provedeny Ing. Drahomírou Janovou z ÚMI OSFA FSI VUT v Brně.



Obrázek 4.2: Vliv kontaminace povrchu vzorku na tvar ToF spekter. Experimentální podmínky pro obě uvedená spektra: primární ionty neonu o kinetické energii $E_0 = 3000 \text{ eV}$, rozptylový úhel $\vartheta = 135^\circ$. Mezi kolekcí spekter byl povrch vzorku bombardován dvě minuty argonovým iontovým svazkem o energii 3000 eV a proudové hustotě $j = 4,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Časový posun spekter $\Delta t = 2,3 \mu\text{s}$.

v případě očištěného vzorku mnohem menší. Naopak samotný pík odpovídající prostému jednonásobnému odrazu neonu na zlatě je výraznější.

V oblasti od $7,0 \mu\text{s}$ do $10,5 \mu\text{s}$ se u spektra měřeného před čistěním vzorku nachází téměř konstantní zvýšené pozadí, které v případě spektra měřeného po iontovém bombardu přítomno není. Pozadí před hlavním píkem zlata tvoří zřejmě atomy adsorbátů, které jsou ze vzorku vyraženy již rozptýlenými částicemi neonu na jejich cestě ven ze vzorku. S redukcí kontaminace při čistění svazkem argonových iontů se četnost podobných srážkových kombinací snížila a ve spektru naměřeném po čistění již zvýšené pozadí nelze rozeznat.

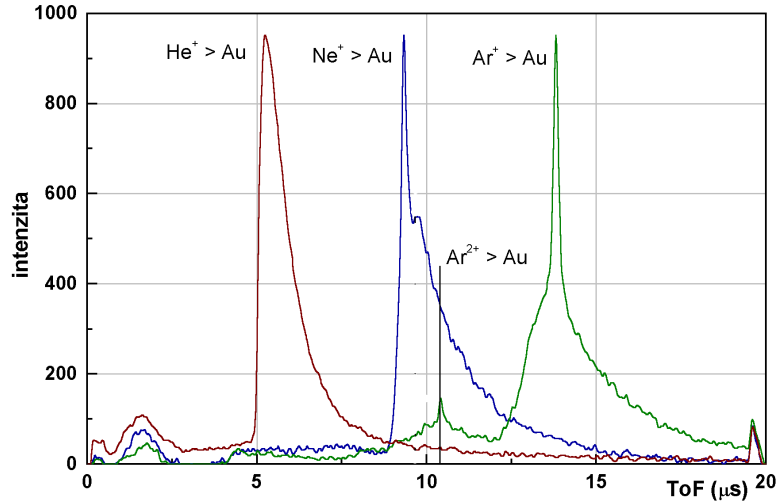
Porovnání ToF spekter pro různé inertní plyny

Obrázek 4.3 porovnává ToF spektra inertních plynů helia, neonu a argonu o počáteční kinetické energii $E_0 = 4500 \text{ eV}$ rozptýlených pod úhlem $\vartheta = 135^\circ$ na vzorku zlata naprášeného na SiO_2 substrátu. Spektra byla naměřena na novém vzorku, jehož povrch byl krátce čistěn argonovým svazkem.

Nejdříve bylo naměřeno spektrum pro rozptyl neonu. Spektrum vykazuje jeden úzký hlavní pík na pozici $9,3 \mu\text{s}$.

Jako druhé v pořadí bylo na vrstvě sejmuto spektrum pro rozptyl helia. Spektrum je tvořeno jedním širokým píkem s pozicí $4,9 \mu\text{s}$.

Jako poslední bylo na vrstvě naměřeno spektrum pro rozptyl argonových iontů. Spektrum vykazuje hlavní pík na pozici $13,8 \mu\text{s}$ odpovídající jednonásobnému rozptylu na atomech zlata. Náběhová hrana spektra je tvořena více-násobně rozptýleným argonem s celkovým úhlem rozptylu $\vartheta = 135^\circ$. Prodlou-



Obrázek 4.3: Porovnání spekter pro rozptyl iontů inertních plynů helia, neonu a argonu s počáteční kinetickou energií $E_0 = 4500 \text{ eV}$ na kompaktní vrstvě zlata naprášené na substrátu SiO_2 . Rozptylový úhel $\vartheta = 135^\circ$. Časový posun spekter $\Delta t = 2,2 \mu\text{s}$.

žení sestupové hrany představují vícenásobně rozptýlené částice s celkovým úhlem rozptylu větším než $\vartheta = 135^\circ$. Malý pík na pozici $10,4 \mu\text{s}$ je pravděpodobně tvořen dvojnásobně ionizovanými atomy argonu, které vzhledem ke svému dvojnásobnému náboji získaly urychlovacím potenciálem 4500 V kinetickou energii $E_0 = 9000 \text{ eV}$. Absence píku křemíku ve spektrech by mohla potvrdovat, že kompaktnost zlaté vrstvy nebyla během čistění argonem narušena.

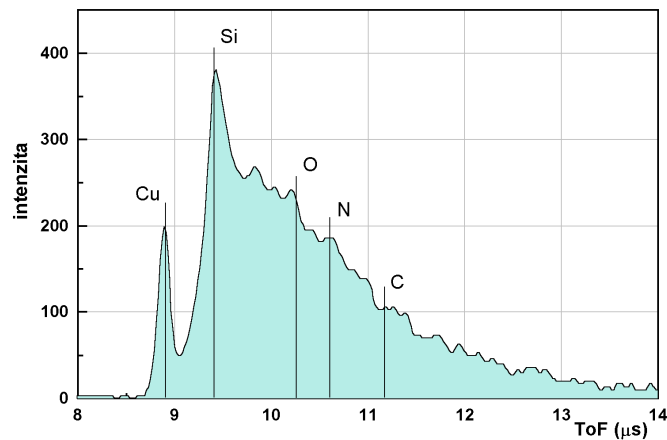
4.3 Měď na substrátu SiO_2

V případě SiO_2 substrátu obohaceného atomy mědi odhadneme, že citlivost metody se pohybuje v řádu jednotek, případně desetin hmotnostních procent složení povrchu vzorku.

V průběhu dvou dnů byl vzorek zahříván elektronovým bombardem na teploty kolem 700°C . V závěrečné fázi čistící procedury byl vzorek několikrát krátkodobě zahřán na teploty kolem 1150°C . Vzorek byl následně při teplotě 260°C podroben ToF LEIS analýze (ionty helia o primární energii $E_0 = 2330 \text{ eV}$), jejímž výsledkem je spektrum na obrázku 4.4. Spektrum potvrdilo výraznou redukci kontaminace povrchu SiO_2 desky, navíc však vykazovalo obohacení povrchu atomy těžšího prvku, než je křemík. Podrobným rozбором dalších ToF spekter a porovnáním s výsledky XPS analýzy byla prokázána přítomnost mědi, jak na povrchu vzorku, tak v jeho objemu.

V závěrečné fázi žihání vzorku došlo k natavení měděných vodičů vedoucích ke katodě pícky zahřívající vzorek. Teplota tání mědi je 1085°C [31]. Atomy mědi díky svojí velké mobilitě prodifundovaly vzorkem a kontaminovaly jeho

analyzovaný povrch. Vzorek ideálním způsobem posloužil k demonstraci povrchové citlivosti ToF LEIS spektrometru a zároveň prokázal původně plánovanou redukci na povrchu přítomných adsorbantů.



Obrázek 4.4: ToF spektrum rozptylu helia na povrchu vzorku Cu/SiO_2 čistěném ohřevem na vysoké teploty. $E_0 = 2330 \text{ eV}$, $\vartheta = 135^\circ$, teplota vzorku v průběhu měření spektra byla $260^\circ C$. Časový posun spektra $\Delta t = 4,7 \mu s$.

Hlavní (nejvyšší) pík spektra představuje helium rozptýlené na křemíku a prvcích tvořících zbytkovou kontaminaci povrchu vzorku (uhlík, dusík a kyslík). V průběhu čistění však muselo dojít k výrazné redukci kontaminace, neboť v přední části hlavního píku je zřetelně přítomen úzký pík jednonásobného rozptylu helia na křemíku. V žádném z předchozích spekter se takto dobře definovaný pík pro rozptyl helia nepodařilo naměřit². V oblasti kolem $8,9 \mu s$ se vyskytuje ostrý pík odpovídající rozptylu helia na mědi. Pološířka píku je 140 ns a jedná se o nejužší pík, který se na spektrometru podařilo naměřit. Časová pološířka napěťových pulsů na vychylovacích destičkách byla v průběhu experimentu na své obvyklé hodnotě 120 ns . Presentované spektrum nebylo nikterak upravováno. O redukci nečistot na povrchu vzorku během experimentu svědčí i minimální pozadí spektra. Na základě XPS analýzy vzorku byly zjištěny následující koncentrace prvků: měď $3,5 \%$, křemík $21,5 \%$, kyslík $17,3 \%$, uhlík $50,6 \%$, dusík $2,5 \%$, fluor $4,6 \%$.

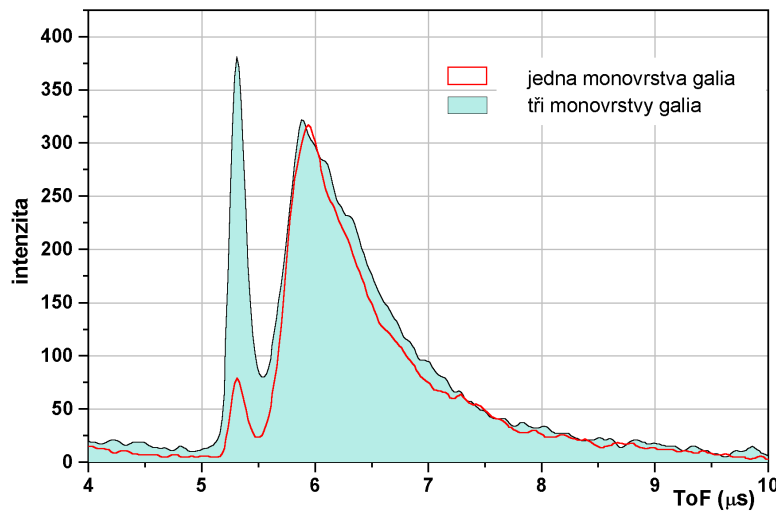
Vzhledem k velkému účinnému průřezu mědi v porovnání s ostatními přítomnými prvky pro rozptyl nízkoenergiových iontů helia je pík mědi ve spektru výrazněji zastoupen, než by odpovídalo procentuální přítomnosti mědi na povrchu vzorku³. Malé procento atomů mědi je schopno zastínit hlouběji položené atomy křemíku a kyslíku (obrázek 2.3).

²Ani v případě zlaté vrstvy čistěné intenzivním bombardem ionty argonu se nepodařilo získat podobně ostrý pík pro rozptyl helia.

³Metoda XPS je méně povrchově citlivá než LEIS. Při měření pomocí XPS detekovaný signál pochází z několika desítek svrchních atomových hladin, což znamená, že uváděná $3,5 \%$ mědi nezaručují automaticky stejnou koncentraci ve svrchních vrstvách vzorku analyzovaných ToF LEIS spektrometrem.

4.4 Depozice galia na substráty Si(111) a SiO₂

Na jednu z přírub depoziční komory ultravakuové aparatury je napojena efúzní cela. Na křemíkovou desku Si(111) bylo z efúzní cely deponováno galium. Depozice byla kontrolována pomocí krystalového měřiče tloušťky deponované vrstvy a pomocí rozptylu nízkoenergiových iontů helia o kinetické energii $E_0 = 3000 \text{ eV}$. Po čtyřech minutách depozice galia bylo naměřeno ToF spektrum, které je uvedeno na obrázku 4.5. Na povrchu křemíku byla vrstva galia o koncentraci odpovídající přibližně jedné monovrstvě galia. Spektrum vykazuje široký pík kontaminovaného křemíku, před kterým se nachází malý pík odpovídající odrazu helia na galiu. Po devíti minutách depozice, kdy koncentrace galia odpovídala podle křemíkového měřiče tlouštěk třem monovrstvám galia, bylo naměřeno druhé prezentované ToF spektrum (plné spektrum).

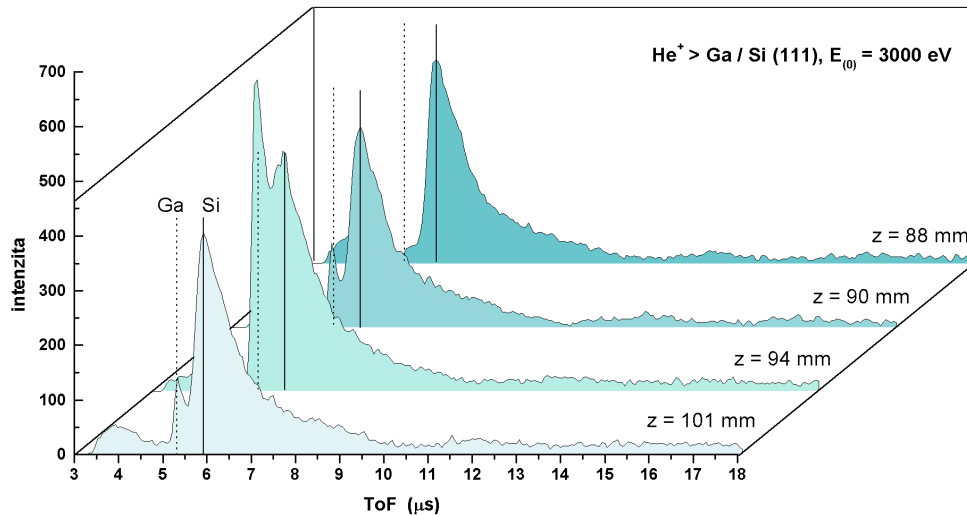


Obrázek 4.5: Rozptyl helia na křemíku Si(111) po nadeponování jedné monovrstvy galia a po nadeponování třech monovrstev galia (plné spektrum). $E_0 = 3000 \text{ eV}$, $\vartheta = 135^\circ$. Časový posun spekter $\Delta t = 1,9 \mu\text{s}$.

Ve spektru lze pozorovat zřetelný nárůst píku galia. Přesto, že ve druhém případě pokrytí povrchu odpovídalo třem monovrstvám galia, pík křemíku ze spektra nevymizel. K rozptylu helia docházelo pravděpodobně i na atomových vrstvách křemíku pod vrstvou galia. V průběhu depozice však mohlo také docházet k segregaci galia na povrchu křemíku. Galium mohlo v podobě ostrůvků pokrývat pouze několik procent povrchu vzorku. Nejpravděpodobněji se jednalo o kombinaci obou efektů.

Po ukončení depozice bylo pomocí ToF LEIS spektrometru zkoumáno prostorové rozložení galia na povrchu křemíku. Vertikální pozice vzorku byla manipulátorem nastavována v rozmezí 13 mm. V několika polohách bylo sejmuto ToF spektrum. Čtyři spektra s vyznačenou vertikální polohou z jsou na obrázku 4.6.

Pro pozici $z = 88 \text{ mm}$ není pík galia ve spektru přítomen. Pro $z = 101 \text{ mm}$



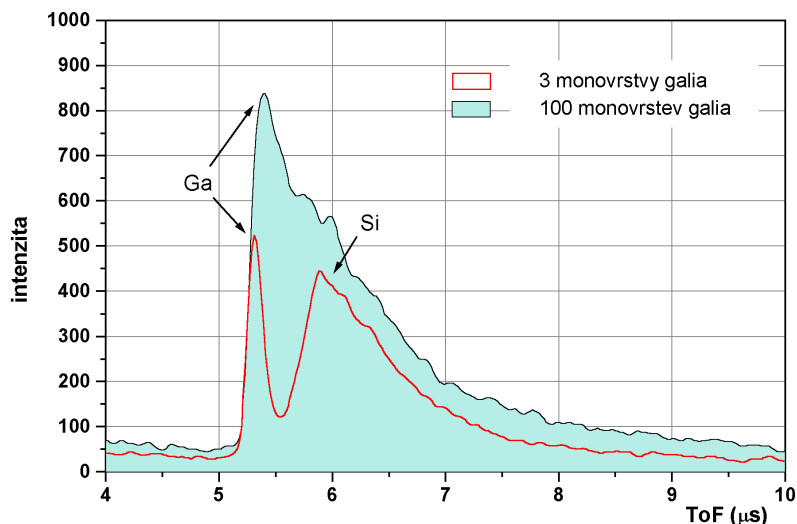
Obrázek 4.6: Porovnání ToF spekter pro různé vertikální pozice vzorku křemíku $Si(111)$ s vrstvou galia deponovaného z efúzní cely. Spektra pro rozptyl helia o $E_0 = 3000 \text{ eV}$ pod rozptylovým úhlem $\vartheta = 135^\circ$. Časový posun spekter $\Delta t = 1,7 \mu\text{s}$.

a $z = 90 \text{ mm}$ se galiový pík začíná ve spektru projevovat. V intervalu $\langle 93; 99 \rangle \text{ mm}$ byl poměr výšek galiového a křemíkového píku téměř konstantní a odpovídal uvedenému spektru pro $z = 94 \text{ mm}$. Pomocí LEIS lze odhadnout, že galium bylo nadeponováno na substrát v oblasti o rozsahu 8 mm téměř rovnoměrně.

Analýzou ToF spekter měřených na deponovaných vrstvách galia na substrátu SiO_2 byla zjištěna závislost tloušťky galiového píku na síle deponované vrstvy. S rostoucím počtem deponovaných galiových vrstev se tloušťka píku galia zvětšuje. Tento efekt demonstrují spektra na obrázku 4.7. Jedná se o ToF spektra naměřená za stejných experimentálních podmínek (rozptyl iontů helia s počáteční energií $E_0 = 3000 \text{ eV}$ pod rozptylovým úhlem $\vartheta = 135^\circ$) na dvou různě silných napařených vrstvách galia z efúzní cely. Na základě kalibrace napařovacích parametrů [18] byla stanovena tloušťka napařených galiových vrstev na tři monovrstvy v případě prvního spektra a sto monovrstev v případě plného spektra. Výška spekter byla přepočítána v opačném poměru ku poměru integrálních nábojů primárního intového svazku, který dopadl na vzorky v průběhu obou ToF měření.

Z porovnání spekter je patrné, že úzký pík galia pro tenčí vrstvu se v případě tlusté vrstvy podstatně rozšířil až do oblasti píku křemíku. Také špička galiového píku se posunula směrem k delším letovým dobám. Tyto efekty pravděpodobně souvisí s vícenásobnými rozptyly uvnitř galiové vrstvy podle mechanismu popsaného v případě (c) v obrázku 2.2. Je-li vrstva silnější je pravděpodobnost vícenásobných rozptylů větší, než v případě tenké vrstvy, kdy do píku přispívají převážně jednonásobně rozptýlené projektily.

Také v případě tenké vrstvy dochází k vícenásobnému rozptylu. Dominantní



Obrázek 4.7: Rozptyl helia na vrstvě galia nadeponované na substrátu SiO_2 . Plné spektrum bylo získáno rozptylem na vzorku s vrstvou galia o přibližné tloušťce sta monovrstev. Druhé spektrum odpovídá identickému rozptylem na vzorku s vrstvou galia o tloušťce tří monovrstev. Experimentální podmínky: $E_0 = 3000 \text{ eV}$, $\vartheta = 135^\circ$. Časový posun spekter $\Delta t = 1,7 \mu\text{s}$.

fáze rozptylu⁴ ale nastává pod tenkou vrstvou v oblasti substrátu. Proto rozptýlený projektil dorazí k detektoru v čase, který spíše odpovídá rozptylem na atomu substrátu (v našem případě křemíku), než na atomu tenké vrstvy (galia). V případě silné vrstvy se všechny dílčí rozptyly vícenásobného rozptylu odehrávají pouze na atomech vrstvy. Pozice píku ve spektru tedy odpovídá rozptylem na galii.

Kvalitativně lze z experimentálních výsledků prokázat rozšíření píku deponovaného galia se vzrůstající tloušťkou vrstvy. Další experimentální činnost na ToF LEIS spektrometru se bude zabývat zkoumáním naznačené závislosti.

⁴Jeden z rozptylů v rámci vícenásobných rozptylů je zpravidla dominantní (dochází při něm k nejvýraznější změně trajektorie projektilu).

5 Závěr

Za dobu doktorského studia předkladatele disertační práce byl na ÚFI FSI VUT v Brně vyvinut plně funkční ToF LEIS spektrometr. Jeho parametry splňují podmínky pro rychlou prvkovou analýzu deponovaných a iontovými svazky modifikovaných tenkých vrstev a povrchů pevných vzorků. Extrémní povrchová citlivost metody rozptylu nízkoenergiových iontů se v souvislosti s povrchovou kontaminací stává v některých případech závažným problémem. Jedná se především o vzorky a vrstvy připravované vně ultravakuové aparatury.

V procesu žíhání lze úspěšně odstranit lehce navázané adsorbanty. Silněji vázané adsorbanty lze žíháním na vysoké teploty odstranit jen částečně, jak potvrzují výsledky experimentů se vzorkem Cu/SiO₂. Další možností čištění povrchů pevných vzorků je odprašování adsorbantů intenzivním svazkem iontů těžších inertních plynů s vyššími primárními kinetickými energiemi. Iontový bombard nezaručuje odstranění všech adsorbátů. Adsorbáty jsou odprašovány, ale jejich jistá část je dopadajícími ionty zatlačována směrem do vzorku. Iontový bombard rovněž nemůže odstranit nečistoty, které jsou zabudovány do nižších vrstev pod povrchem. Ideální metodou čištění především kovových vzorků je kombinace žíhání a iontového odprašování.

Další možností, jak snížit koncentraci adsorbátů, je přímá depozice tenké vrstvy uvnitř aparatury. Klasickým příkladem je napařování vrstev galia z efúzní cely. Píky odpovídající rozptylu helia na nově vytvořené vrstvě o tloušťce jedné monovrstvy jsou velmi úzké a hodnotou své pološířky (170 ns) se blíží mezní hodnotě dané časovou pološířkou napěťových pulzů definující primární iontové pulzy (120 ns). Na galiových vrstvách o tloušťce větší než jedna monovrstva může dojít k vícenásobnému rozptylu, což vede k rozšíření odpovídajících píků v ToF spektrech.

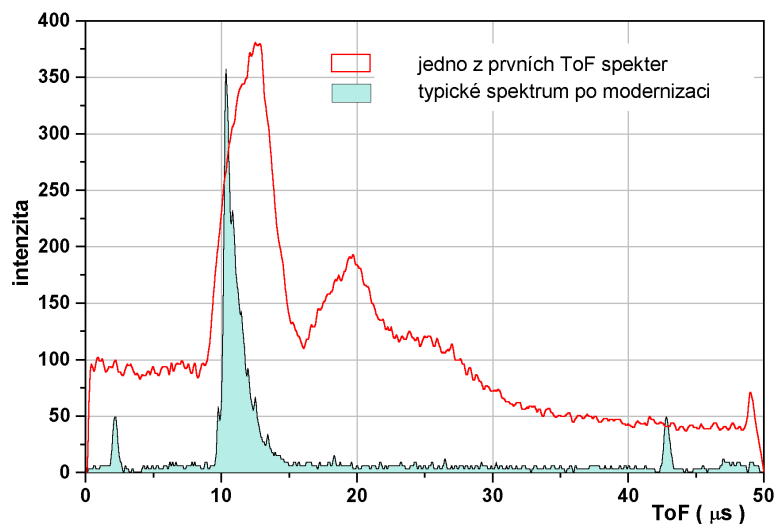
Extrémní povrchová citlivost rozptylu nízkoenergiových iontů byla zkoumána na odprašované vrstvě zlata na substrátu SiO₂ a při analýze systému Cu/SiO₂. Koncentrace mědi v povrchové vrstvě zjištěná metodou XPS činila 3,5 %.

Nespornou předností LEIS spektroskopie je jednoduchost a přímost analýzy získaných spekter. V oblasti experimentálních podmínek je v prvním přiblížení spolehlivě použitelný model binární kolize dvou volných částic. Během interpretace uvedených ToF spekter byly brány v úvahu některé odchylky od tohoto modelu spočívající především v doplňkových interakcích projektilu s adsorbáty a ve vícenásobném rozptylu. Pozice píků ve spektrech jsou ve velmi dobré shodě s teoreticky vypočtenými hodnotami.

V průběhu vývoje a optimalizace ToF LEIS spektrometru byly téměř všechny jeho části zásadně upraveny. První varianta využívala iontový svazek z iontového plazmatického zdroje určeného pro modifikaci povrchů a tenkých vrstev.

Prostá driftová trubice bez clonek definovala rozptylový úhel $\vartheta = 90^\circ$. Její délka byla 2,050 m. Minimální délka napěťových pulsů 350 ns byla limitována použitím nekvalitního funkčního generátoru. Další nevýhodou popsaného uspořádání byl hmotnostní rozptyl iontového svazku, který se podstatně podařilo omezit nákupem a instalací iontově srážkového zdroje Omicron ISE 100 a realizací vysoce čistého rozvodu pracovních plynů. Zdroj byl umístěn do příruby definující rozptylový úhel $\vartheta = 135^\circ$, pro který byla naměřena většina prezentovaných spekter. Délka driftové trubice byla zkrácena na $l = 1,035$ m, čímž se snížilo rozlišení přibližně na polovinu, ale výrazně, zhruba na trojnásobek, vzrostla detekční rychlost spekter, což bylo s ohledem na použití spektrometru pro rychlou prvkovou analýzu důležité. Rozlišovací schopnost byla zlepšena nákupem nového funkčního generátoru a úpravou výkonového pulzního obvodu. Současné uspořádání limituje pološířku napěťových pulsů na 120 ns. Doba kolekce ToF spekter se pohybuje v rozmezí 50 až 700 sekund a je velmi odlišná pro různá prvková složení zkoumaných vzorků. K vylepšení spekter přispěla rovněž realizace clonícího systému iontového zdroje a systému clon uvnitř driftové trubice, která vylučuje detekci částic, které byly na cestě k detektoru rozptýleny na stěnách driftové trubice.

Obrázek 5.1 porovnává dvě ToF spektra. První spektrum bylo naměřeno v prvotním uspořádání ToF LEIS spektrometru. Plné spektrum bylo naměřeno po zmiňovaných úpravách a optimalizacích spektrometru. Z porovnání tvaru a pološířky píků si lze udělat představu o efektu provedených změn.



Obrázek 5.1: Porovnání spekter naměřených před modernizací ToF LEIS spektrometru a po provedených úpravách. Staré spektrum odpovídá rozptylu helia na molybdenovém terči ($E_0 = 2500\text{eV}$, $\vartheta = 90^\circ$, délka driftové trubice $l = 2,050$ m). Nové spektrum je výsledkem rozptylu helia na křemíkovém vzorku ($E_0 = 2330\text{eV}$, $\vartheta = 135^\circ$, délka driftové trubice $l = 1,035$ m). Obě spektra jsou prezentována v podobě, ve které byla naměřena. Pozadí nebylo odečteno.

Svémi parametry splňuje spektrometr požadavky rychlé kvalitativní prvkové analýzy vytvářených a modifikovaných povrchů. Další úpravy spektrometru budou ovlivněny především jeho budoucím plánovaným využitím. Autor se domnívá, že výrazné zlepšení ToF analýzy nelze dosáhnout v podmínkách depoziční komory ultravakuové aparatury. Přemístění spektrometru do jiné komory však znamená ztrátu bezprostředního kontaktu analytické metody s depozičními experimenty. Základním problémem ToF analýzy zůstává kontaminace povrchu vzorků a zefektivnění čistících procesů, především kombinace žíhání a bombardu argonovým svazkem. Pro udržení povrchu v čistém stavu je nutno snížit základní tlak v aparatuře alespoň o jeden řád.

6 Summary

Theories describing behaviour of solids are generally based on supposition of infinite three dimensional periodicity of solid lattice. But real objects have their final dimensions and thus lattice periodicity is broken by object surfaces here. Each surface represents a special kind of defect in the solid resulting in different properties of surfaces from bulk materials. A heterogenous catalysis, a corrosion of materials and a fabrication of semiconductor devices are three the most important areas concerning surfaces and their properties. To able to study and monitor these properties special surface analytical techniques must be applied.

Low Energy Ion Scattering (LEIS) is one of the most commonly used techniques based on interaction of a primary ion beam with a sample surface. The LEIS technique has its particular advantages in relative simplicity and extreme surface sensitivity. Further, the sample surface analysis is a complex problem and generally more than one technique must be applied to achieve required information.

The binary elastic collision model (BEC) is a suitable model for the description of a collision between projectile and target particles when the primary energy is in the range of energies characteristic for low-energy scattering (0.1-10 keV). In the BEC model, the solid is assumed to be composed of individual target atoms which are considered to be free. In terms of classical mechanics, collisions are described by using the interatomic potential between atomic and projectile nuclei. In LEIS the particle approaches so closely that the attractive part of the potential can be neglected. In the given range of energies this interaction potential is approximated by the modified Coulomb potential $V(r)$ with sufficient accuracy. The potential is modified by a screening function $\varphi(r/a)$. This effect results from a presence of an electron cloud between positive nuclei ([28], str. 268).

The potential rapidly decreases with an increasing atomic distance. It means that the first assumption of binary collision between the projectile and a target atom is relevant. During any collision with a target atom the interaction with neighbouring atoms is negligible. Also the energy transfer to the target atom is in general much bigger than the binding energy in the solids. We can assume that the target atom in the binary collision will behave like a free atom. The overall scattering process will consist of a sequence of single binary collisions with surface atoms.

Ions of rare gases (He, Ne, Ar) with primary energy in the range of 1 keV to 5 keV are used in our apparatus for analysis. Ion projectile incoming to an analysed target surface is shown in the figure 2.1.

There is an energy loss E_2 of the scattered projectile m_1 which occurs during the interaction with a target atom m_2 . The energy loss depends on the pri-

mary kinetic energy E_0 of the incident particle, on the identity of the collision partners and on the scattering geometry (scattering angle ϑ , sputtering angle φ). The mass of the unknown surface atom can be found if E_1 is measured. Time of Flight (ToF) LEIS is a special kind of the LEIS technique, where the energy of the scattered particle is calculated from their time of flight in a drift tube of a known distance. E_1 can be calculated from the classical laws of energy and momentum conservation (binary collision model BCM). Momentum of the colliding particles must be conserved in two perpendicular planes. Solution of the system of equations yields the basic LEIS analysis relation (2.1).

Figure 2.3 shows the principle of a shadow cone formation by trajectories of ions scattered by a target atom. The shape of the shadow cone strongly depends on the mass and kinetic energy of the projectile.

Experimental arrangement

The ToF LEIS spectrometer at IPE FME BUT will be described in the beam-down direction. The ion beam is generated in the ion gun and is transported to a main chamber. The sample is placed in the centre of the chamber. The incident particles are scattered from the sample surface into all directions. Just a small fraction of them reaches the input aperture of a drift tube (figure 3.3). Its length is $l = 1.035$ m. There is a couple of apertures in the drift tube to stop the particles scattered from the tube walls. These particles lost part of their energy upon the collisions with stainless steel walls and, hence, they could have influenced the measured time-of-flight spectra. As a result of this arrangement, almost only the particles scattered from the sample surface can reach a multichannel plate detector which terminates the flight tube.

A signal detected at the multichannel plates is transferred by electronics (Ortec) to a computer program giving the ToF spectra. The signal coming from the detector is at first amplified by a fast preamplifier and then modified by the use of a filter, amplifier, constant fraction discriminator, Gate & Delay Generator, Time to Amplitude Converter (TAC) and a pulse height analyser. This part of electronics is triggered by a pulse generator so that the ToF of scattered particles in the flight tube can be measured. Figure 3.1 shows a schematic view of the main electronic components of the spectrometer and their interconnection.

Experimental results and analysis

Two typical results of the ToF LEIS experiment will be discussed in this section.

Copper diffusion on a SiO₂ sample surface

The ToF spectrum in the figure 4.4 was collected for helium scattered on the SiO₂ sample surface having been heated up to 1150°C under vacuum conditions to reduce carbon and nitrogen surface contamination. There is a high Si peak around 9.4 μ s, which is followed by unseparated peaks of oxygen, nitrogen and carbon. A peak situated in front of the silicon peak belongs to copper. Copper diffused to the surface during the sample heating from overheated parts of the sample manipulator. The results of the ToF measurement were certified by commercial XPS analysis. The copper peak represents the sharpest peak measured by the spectrometer. The half width of the peak (140 ns) is near to the width of the voltage pulses applied to the chopping plates (120 ns) which limits the spectrometer resolution.

Ga/Si(111) sample analysis

A thin Ga layer was evaporated on Si(111) substrate by a commercial effusion cell fitted to the vacuum chamber. Figure 4.5 shows two ToF spectra measured for helium incidence ions with a primary kinetic energy $E_0 = 3000$ eV. First spectrum was measured after one monolayer of gallium was evaporated on a Si(111) substrate. The filled spectrum was collected after three monolayers of a gallium film were evaporated. There are two peaks in both spectra. Peak of helium scattered on Ga is located in the position 5.3 μ s. The Ga peak is followed by the silicon peak. The broadening of the silicon peak is caused by multiple collision effects and by surface contamination by carbon nitrogen and oxygen. A reduction of the contamination was achieved by argon beam bombardment (spectrum in figure 4.2) and by heating the SiO₂ sample (spectrum in figure 4.4). The comparison of ToF spectra in figure 4.7 indicates dependence of the ToF peak width on deposited layer thickness.

In the conclusion is shown an agreement with a theoretical calculation based on equation (2.1). In figure 5.1 two ToF spectra are compared. Filled spectrum was collected after the optimisation of the ToF LEIS spectrometer in 2000 year. Second spectrum represents one of the typical spectra measured before the optimisation.

Literatura

- [1] Ackerman, P. A. J. *Surface analysis by low-energy ion scattering: two dimensional detection and quantification*. Eindhoven University. 1990.
- [2] Aono, M. Quantitative Surface Structure Analysis by Low-Energy Ion Scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B2*. 1984, str. 374.
- [3] <http://www.calipso.nl> *Internetové stránky z 22. 4. 2003*.
- [4] Eckstein, W. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991. ISBN 0-387-19057-0
- [5] Feldman, L. C. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Elsevier Science Publishing Co., Inc. 1986. ISBN 0-444-00989-2
- [6] Goldberg, E. C., Monreal, R., Flores, F., Brongersma, H. H., Bauer, P. New model for ion neutralization at surfaces. *Surface Science*. 1999, str. 875–880.
- [7] Groszkowski, J. *Technika vysokého vakua*. SNTL. 1981, str. 27, 39.
- [8] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. *Fyzika*. Nakladatelství Vutium a Prometheus. 2000, str. 1035. ISBN 80-214-1869-9
- [9] Hamamatsu MCP assembly technical information. 1991.
Nebo <http://www.hpk.co.jp/Eng/main.htm> *Internetové stránky z 24. 3. 2003*.
- [10] Heier, J. *De bouw van een Time of Flight opstelling*. Technische Universiteit Eindhoven, Faculteit der Technische Natuurkunde. 1992.
- [11] Kittel, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*. Akademia, nakladatelství Československé akademie věd. 1985.
- [12] Kolíbal, M. Analýza povrchů metodou LEIS. *Diplomová práce*. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně. 2002, str. 29.
- [13] Luth, H. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1995. ISBN 3-540-58576-1
- [14] Niehus, H., Heiland, W., Taglauer, E. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface Science Reports*. 1993, str. 221–303.
- [15] Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, Limited. 1992. ISBN 0-12-524990-X
- [16] Manuály elektronických prvků ORTEC
nebo <http://www.ortec-online.com/products.htm> *Internetové stránky z 22. 1. 2003*.
- [17] Pezzi, R. P. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*. 2002, str. 510–513.
- [18] Potoček, M. Depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním v podmínkách UHV. *Diplomová práce*. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně. 2002.

- [19] Průša, S. Vývoj ToF spektrometru pro zkoumání povrchů tankých vrstev. *Pojednání ke státní doktorské zkoušce*. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně. 2000.
- [20] Prutton, M. *Introduction to Surface Physics*. Oxford University Press. 1994, str. 25. ISBN 0-19-853475-2
- [21] Rabalais, J. W. *Low Energy Ion-Surface Interaction*. John Wiley & Sons. 1994, str. 88, 89. ISBN 0-471-93891-2
- [22] Roth, A. *Vacuum technology*. Elsevier Science B.V. 1996. ISBN 0-444-88010-0
- [23] Sakabe, S., Izawa, Y. Simple formula for the cross section of resonant charge transfer between atoms and their positive ions at low impact velocity. *Physical Review A, Volume 45, No. 3*. 1992.
- [24] Satta, A., Brongersma, S. H., Growth mechanism and continuity of atomic layer deposited TiN films on thermal SiO₂. *Journal of Applied Physics, Vol. 92, No. 12* 2002, str. 7641–7646.
- [25] Somorjai, G. A. *Surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons. 1994, str. 137, 155, 190, 202, 262. ISBN 0-471-03192-5
- [26] Sung, M. M., Rabalais, W. J. Comparison of coaxial and normal incidence ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B 108*. 1996, str. 389-398.
- [27] Vályi, L. *Atom and Ion Sources*. Akadémiai Kiadó, John Wiley & Sons. 1977, str. 329–337.
- [28] Walls, J. M. *Methods of surface analysis*. Cambridge University Press. 1992. ISBN 0-521-38690
- [29] Wang, Y., Shi, M., Rabalais J. W. Coaxial scattering as probe of surface structure: (1x2)- and (1x3)-Pt(110). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1992, str. 505–512.
- [30] Woodruff, D. P., Delchar, T. A. *Modern techniques of surface science*. Cambridge University Press. 1986, str. 241, 244. ISBN 0-521-35719-5
- [31] <http://www.webelements.com/webelements/elements/>
Internetové stránky z 8. 1. 2003.
- [32] Xu, N. S. Design, construction and use of a fast atom scattering spectrometer. *Surface and Coating Technology*. 1988, str. 125–132.

Curriculum Vitae

Dipl. Ing. Stanislav Průša

Born: September 17. 1971

Education:

- May 1996 - graduated from the Faculty of Mechanical Engineering at the Brno University of Technology, master thesis: In-situ monitoring of solid surfaces modified by ion beams using spectroscopy of scattered and secondary ions - LEIS, SIMS.
- September 1996 - entering the postgraduate study at the Faculty of Mechanical Engineering, the Brno University of Technology: Development of the Time of Flight Low Energy Ion Scattering (ToF-LEIS) spectrometer and its application for solid surface analysis.
- April 1996 - completed Extended Pedagogy Education at the Department of Social Sciences at the Brno University of Technology. Thesis: Design of Physical Laboratories.
- Since November 1999 - employed at the Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology (Scientific Assistant). The subject of the research: ion beam analysis by LEIS, surface science.

Leave of absence:

- 1994 - seven-months study period in the frame of the Tempus Programme at the Aston University (UK) in the surface science group of Professor J.L.Sullivan (ToF-LEIS).
- 1996 - two-week visit at the Eindhoven University of Technology (NL) in the surface science group of Professor H. H. Brongersma (LEIS).
- 1998 - four-months period: visiting scientist at the surface science group of Professor J. L. Sullivan at the Aston University (UK) (LEIS, plasma etching, XPS, AFM) and visiting teacher at the physical laboratories of the Department of Electronic Engineering and Applied Science.

Awards:

- 2001 - the award of the Dean of the Faculty of Mechanical Engineering at BUT for the fourth place in the competition of the faculty postgraduate works.

Other activities:

- Since 1999 - the leader of the physical laboratories for the students of the Faculty of Mechanical Engineering at BUT.
- 2001 and 2002 - the series of lectures and seminars on LEIS results at BUT within the Socrates-Erasmus Programme (Aston University (UK), University of Bari (Italy) and Johannes Kepler University of Linz (Austria)).

List of publications

- [1] T. Šíkola, F. Lopour, J. Spousta, P. Dub, J. Zlámál, S. Průša, Z. Klimeš R. Kalousek, A. Nebojsa and B. Lencová: Design of UHV apparatus for low energy ion beam thin film deposition and in-situ surface and thin film analysis, *proc.of the 6th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA95)*, Montreux 1995, ed. H. J. Mathieu, J. Wiley & Sons 1995, p.1011-1014
- [2] T. Šíkola, J. Spousta, J. Zlámál, S. Průša, F. Lopour, R. Kalousek, M. Třískala, P. Tichopádek, T. Krejzlík, A. Nebojsa, B. Lencová: Ion beam thin film deposition, surface and thin film analysis, *proceeding of the Workshop 97*, CTU Prague 1997, p.117
- [3] S. Průša, T. Šíkola, J. Zlámál: Design of the entrance ion optics for SIMS and LEIS in-situ monitoring of deposition processes, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, Vol.136-138 (1998) p.822-824.
- [4] T. Šíkola, J. Spousta, J. Zlámál, F. Lopour, S. Průša, R. Kalousek, J. Jiruše, M. Třískala, P. Tichopádek, P. Bábtor, R. Roučka, S. Voborný, A. Nebojsa, B. Lencová: UHV Apparatus for Very Low Energy Ion Beam Deposition of Thin Films and In Situ Surface and Thin Film Analysis, *poster contribution at ICMCTF 98*, San Diego, 27. 4. - 1. 5. 1998.
- [5] J. Zlámál, S. Průša, P. Bábtor, S. Voborný, J. Hájek: In-situ Analysis of Surfaces and Thin Films I, *In MSMF-2.*, Brno, ČR. VUT Brno. 1998, p. 63.
- [6] S. Průša: Time-of -Flight Low Energy Ion Scattering Spectroscopy, *proceeding at the "International Summer School on New Trends in Surface and Thin Films Physics and Engineering"*, 14. - 18. 6. 1999, Tři Studně.
- [7] S. Průša, P. Bábtor, S. voborný, J. Čechal, P. Jurkovič, J. Spousta, T. Šíkola: Application of ToF - LEIS and XPS for Surface Studies, *conference Materials Structure & Micromechanics of Fracture*, Brno 27. - 29. 6. 2001.
- [8] S. Průša, P. Bábtor, S. Voborný, T. Šíkola: Ion Scattering spectroscopy - a tool for surface analysis, *proceeding of the conference Juniormat '01*, FSI VUT Brno, Brno 2001, p. 86.
- [9] S. Voborný, J. Zlámál, P. Bábtor, S. Průša, T. Šíkola: Diagnostics and Optimalisation of Ion Source Parameters, *proceeding of the conference New Trends in Physics*, FEI VUT Brno, Brno 2001, p.304.
- [10] S. Průša, P. Bábtor, T. Šíkola: Application of TOF - LEIS for Analysis of Surfaces and Ultrathin Films, *proceeding of the conference New Trends in Physics*, FEI VUT Brno, Brno 2001, p. 404.
- [11] S. Průša, M. Kolíbal, T. Šíkola: Analysis of Surfaces and Ultrathin Films by TOF-LEIS *oral contribution at National Conference Nano'02*. Brno 2002.

List of funded projects

1. Development of the ToF LEIS spectrometer, S. Průša, T. Šikola, J. Zlámal, project of the Faculty of Mechanical Engineering of Brno University of Technology, FP 379704, 1997.
2. Improvement of the ToF LEIS spectrometer resolution, S. Průša, T. Šikola, project of the Brno University of Technology, VUT Brno 1998 1967/9120/98, 1998.
3. In-situ ToF LEIS analysis of solid state surfaces modified by ion beams, S. Průša, project of the Vakuum Prag company, 1999.
4. Omicron ISE 100 ion source implementation to the ToF LEIS spectrometer, S. Průša, project of the Faculty of Mechanical Engineering of Brno University of Technology, FP 310013, 2001.
5. Study of noble gas ions neutralisation during scattering on the solid state surfaces, S. Průša, project of the Faculty of Mechanical Engineering at Brno University of Technology, FP 320013, 2002.
6. Development of In-situ Monitoring Technologies for the Control of Advanced Surface Processing System, T. Šikola (BUT), D. Armour (Salford University), H.H. Brongersma (Eindhoven University) and others, grant Copernicus CIPA-CT94-0224 and by the Grant Agency of the Czech Republic under the grand No. 202-940565, 194-1996.