



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**STUDIUM RŮSTU METASTABILNÍCH TENKÝCH VRSTEV
FCC FE NA CU/SI(100) SUBSTRÁTECH**

GROWTH OF METASTABLE FCC FE THIN FILMS ON CU(100)/SI(100) SUBSTRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michal Horký

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Urbánek, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Michal Horký
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Studium růstu metastabilních tenkých vrstev fcc Fe na Cu/Si(100) substrátech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nanostrukturované magnetické materiály mohou vykazovat jevy, kterých nelze dosáhnout v objemových látkách. Vzhledem k jejich nepředvídatelným vlastnostem se tyto materiály často nazývají metamateriály. V naší výzkumné skupině jsme nedávno ukázali způsob, jak lze růst metastabilní fcc Fe tenké vrstvy na monokrystalu Cu(100), které mohou podstoupit fázovou magnetickou a strukturní transformaci po ozáření iontovým svazkem. Tyto vrstvy představují ideální systém, kde feromagnetické prvky mohou být selektivně zapsány pomocí fokusovaného iontového svazku do paramagnetické vrstvy.

Dosud používaný substrát – monokrystal Cu(100) ovšem značně omezuje aplikační potenciál takto připravených vrstev. Z tohoto důvodu je nutné hledat zůsoby, jak růst metastabilní vrstvy fcc Fe na dostupnějších substrátech. Cílem diplomové práce bude prozkoumat možnosti růstu metastabilních vrstev fcc Fe a Fe₇₈Ni₂₂ na Si(100) a studium jejich strukturních a magnetických vlastností po transformaci fokusovaným iontovým svazkem.

Cíle diplomové práce:

- 1) Proved'te rešeršní studii růstu vrstev Fe a Cu na Si(100) substrátech v UHV podmínkách.
- 2) Prozkoumejte možnosti růstu metastabilních paramagnetických vrstev Fe₇₈Ni₂₂ na Si(100).
- 3) Prozkoumejte možnosti přípravy litografických struktur z těchto vrstev.
- 4) Proved'te transformaci vrstev na připravených strukturách pomocí FIB a tyto struktury poté zanalyzujte.

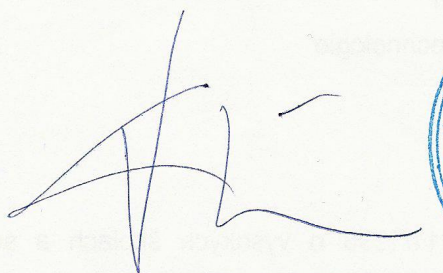
Seznam literatury:

A. V. Chumak, et al., Nature Phys. 11, 453 (2015).

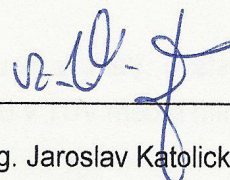
J. Gloss, et al., Appl. Phys. Lett. 103, 262405 (2013).

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

V Brně, dne 4. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou epitaxně narostlých metastabilních paramagnetických vrstev Fe legovaných Ni na Cu/Si(100) substrátech. Na povrch H-Si(100) bez nativního SiO₂, který byl odstraněn leptáním v roztoku kyseliny fluorovodíkové, anebo termální úpravou, byla pomocí molekulární svazkové epitaxe provedena depozice Cu(100). Pravidelně uspořádané vrstvy mědi o tloušťce od 50 nm do 130 nm pak sloužily jako vhodný substrát pro depozici 44 ML paramagnetického Fe₇₈Ni₂₂. Růst vrstev železa probíhal v CO atmosféře umožňující společně s niklem stabilizaci paramagnetických vrstev. Povrch požadovaných Fe-Ni struktur byl poté pomocí dopadu svazku iontů strukturně transformován a vlastnosti těchto transformovaných vrstev byly poté charakterizovány pomocí MOKE. Dále pak byly elektronovou litografií na Si(100) vyrobeny specifické vzory, které po odstranění oxidu sloužily jako vhodná matrice pro tvorbu měděné mezivrstvy a poté i paramagnetického Fe₇₈Ni₂₂. Připravený Si(100), globálně i lokálně narostlé kovové vrstvy byly zkoumány pomocí technik LEED, XPS, AFM, AES, SEM a STM. Zaznamenané výsledky dokazují možnost přípravy paramagnetických vrstev na H-Si(100), ve kterých lze po ozáření specifickou dávkou iontů vytvořit libovolné feromagnetické vzory.

Summary

This diploma thesis deals with the preparation of epitaxially grown metastable paramagnetic Fe films alloyed by Ni on Cu/Si(100) substrates. Molecular beam epitaxy of Cu(100) buffer layer was performed on H-Si(100) native SiO₂ free samples treated by etching in hydrofluoric acid or thermal treatment. The epitaxially grown Cu layers with thickness ranging from 50 up to 130 nm serves as suitable substrate for the deposition of 44-ML-thick paramagnetic Fe₇₈Ni₂₂. The film growth was taking place in CO atmosphere and as well as Ni it led to paramagnetic film stabilization. The structural and magnetic ion-beam-induced transformation of desired Fe-Ni structure was performed and properties of transformed films were characterized afterwards by MOKE. Then some specific patterns on Si(100) by e-beam lithography were fabricated and they served as suitable matrix for Cu(100) buffer layer and paramagnetic Fe. Prepared Si(100), globally and locally deposited metal films were examined by LEED, XPS, AFM, AES, SEM and STM. The recorded results showed the possibility of paramagnetic films preparation on H-Si(100) where it was possible to make arbitrary ferromagnetic patterns by irradiation of specific ion dose.

Klíčová slova

metastabilní vrstvy, transformace, křemík, krystalická struktura, fokusovaný iontový svazek

Keywords

metastable films, transformation, silicon, crystal structure, focused ion beam

HORKÝ, Michal. *Studium růstu metastabilních tenkých vrstev fcc Fe na Cu/Si(100) substrátech*. Brno, 2016. 96 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Michal URBÁNEK.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci STUDIUM RŮSTU METASTABILNÍCH TENKÝCH VRSTEV FCC FE NA CU(100)/SI(100) SUBSTRÁTECH vypracoval samostatně pod vedením Ing. Michala Urbánka, Ph.D. s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Bc. Michal Horký

Děkuji svému vedoucímu Ing. Michalovi Urbánkovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce. Kromě vedoucího práce bych rád vyjádřil vděk skupině "Magnetiků", jejíž členové mi pomáhali po odborné stránce při řešení palčivých problémů. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D., Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D., Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. a doc. Ing. Stanislavu Průšovi, Ph.D. za konzultace a pomoc při realizaci a vyhodnocování mnohých experimentů. Kromě lidí z VUT bych rád poděkoval všem členům skupiny Surface Physics z TU Wien, s nimiž jsem strávil výměnný pobyt Erasmus+. Jmenovitě bych tak vyjádřil vděk vedoucí skupiny Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ulrike Diebold, vedoucímu projektu Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peteru Vargovi a kolegovi Ing. Jonáši Glossovi za společnou experimentální činnost. Především bych však chtěl poděkovat mé rodině za podporu během celého studia na FSI VUT, mé přítelkyni Michaele, která se mnou sdílela veškeré zdary i nezdary během řešení závěrečné práce. Kromě nejbližších bych také touto cestou vyjádřil vděk prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D. za pomoc během celého studia na VUT v Brně a za enormní psychickou podporu díky níž jsem byl schopen dojít až do závěrečného ročníku a dokončit tak diplomovou práci. Rád bych rovněž vyjádřil vděk vědeckému výzkumnému centru CEITEC, protože analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Bc. Michal Horký

Obsah

Úvod	1
1. Fyzika povrchů a tenkých vrstev	3
1.1. Růst tenkých vrstev	3
1.2. Způsob růstu tenkých vrstev	5
1.2.1. Volmerův-Weberův mód (ostrůvkový růst)	5
1.2.2. Frankův-Van der Merweův mód (vrstva po vrstvě)	6
1.2.3. Stranskiův-Krastanovův mód (vrstvy + ostrůvky)	6
1.3. Příprava tenkých vrstev	6
1.3.1. Molekulární svazková epitaxe (MBE)	6
1.4. LEED (Low Energy Electron Diffraction)	10
2. Křemík (Si)	13
2.1. Techniky odstraňování SiO ₂	13
2.1.1. Leptání v HF	13
2.1.2. Flashing	15
2.2. Hydrogenace Si	15
2.2.1. Příprava a struktura H-terminovaného křemíku v UHV	16
2.2.2. Hydrogenace chemickými metodami	18
2.2.3. Hydrogenace vodíkovým plazmatem	18
2.2.4. Důsledek hydrogenace Si	18
3. Měď (Cu)	21
3.1. Příprava atomárně čistého monokrystalu Cu(100)	21
3.2. Systém Cu-Si	23
3.3. Cu(100) na Si(100)	24
4. Železo (Fe, resp. Fe₇₈Ni₂₂)	27
4.1. Metastabilní železo na Cu(100) (Fe ₇₈ Ni ₂₂ /Cu(100))	28
5. Experimentální část	35
5.1. Úvod k experimentální části	35
5.2. Postup přípravy Fe ₇₈ Ni ₂₂ na Cu(100)/H-Si(100) substrátech	35
5.3. Příprava Si(100) na TU Wien	36
5.3.1. Postup přípravy	36
5.3.2. Důsledky použití předešlých kroků	38
AES	39
AFM	41
5.4. Příprava H-Si(100) ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano	43

XPS	43
5.4.1. Hydrogenace Si(100) ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano . . .	46
5.5. Depozice mezivrstvy Cu(100)	48
5.6. Depozice Fe ₇₈ Ni ₂₂	54
6. Seletivní růst paramagnetických struktur na Cu/Si	61
6.1. Příprava vzorků na VUT v Brně	63
6.1.1. Příprava vhodného substrátu	63
6.1.2. Tvorba vrstvy pozitivního rezistu na povrch Si(100)	63
6.1.3. Elektronová litografie a vyvolání vzorku	65
6.2. Depozice vrstev na TU Wien	66
6.3. Charakterizace vzorků	68
7. Transformace a charakterizace vrstev Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100)	73
8. Termální stabilita systému Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100)	79
Výsledky pořízené AFM	80
XPS	81
Rentgenová difrakce	83
Termální transformace	84
Závěr	87
Literatura	89
Seznam použitých zkratk a symbolů	95

Úvod

Od počátku 21. století do současné doby je pozorován enormní pokrok ve vývoji výpočetní techniky. Stejně jako se zvyšuje výkon čipů, jejichž rozměry se po desetiletí neustále zmenšují, roste i kapacita záznamových médií sloužících k uchování dat. Tento trend poslední doby je důsledkem využívání zařízení, která umožňují přesnou tvorbu a charakterizaci mikrosoučástek a nanosoučástek. Vývoj elektronových mikroskopů vybavených fokusovaným iontovým svazkem (FIB) značně přispěl k využívání mikroanalýz v materiálovém výzkumu, do něhož je zařazen i vývoj záznamových médií. Právě pomocí FIB lze ozářením vrstev železa (Fe) připravených na monokrystalu Cu(100) psát mikro i nanometrové feromagnetické vzory na paramagnetickém pozadí [1], [2]. Těmito technologiím je předpovězena poměrně velká budoucnost, neboť pouze zvýšením dávky iontů dochází k větší modifikaci krystalické struktury, což se pak odráží ve změně jejich magnetických vlastností. K úplnému porozumění tématu je nutné nastudovat problematiku tvorby těchto vrstev, jejich charakterizaci a nakonec i samotnou transformaci a její důsledky.

Práce na této publikaci začala již během stáže Erasmus+ na vysoké škole Technische Universität Wien (TU Wien) ve skupině fyziky povrchů vedené prof. Diebold a její pokračování probíhalo na Ústavu fyzikálního inženýrství a nanotechnologií na Vysokém učení technickém v Brně (ÚFI VUT) a Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.

Diplomová práce je členěna do tří hlavních částí. První část je spíše teoreticky zaměřená a zabývá se tvorbou tenkých vrstev. Dozvídáme se v ní rovněž o technikách, které jsou využívány pro růst a charakterizaci chemicky čistých epitaxních vrstev.

Po úvodu do „nanosvěta“ se druhá a třetí kapitola věnují přípravě substrátů využívaných pro tvorbu paramagnetických vrstev železa (železo-niklové slitiny). Mezi tyto substráty patří křemík a měď, jejichž způsob úpravy zásadně ovlivňuje vlastnosti deponovaných vrstev. V závěru této části je chronologicky popsán vývoj přípravy a transformace paramagnetických vrstev Fe (Fe-Ni) na monokrystalu Cu(100), které byly provedeny na TU Wien.

Poslední část diplomové práce popisuje kompletní experimentální práci provedenou na studovaných paramagnetických a feromagnetických vrstvách. Řeší se zde tvorba a transformace vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ nadeponovaných na křemíkovém substrátu. Kromě přípravy a transformace $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ vrstev na Si(100) se zde nachází i pojednání zabývající se lokálním růstem paramagnetických struktur. K této studii se využívá speciální litografické masky vyrobené pomocí elektronové litografie. jsou

V závěrečné části (kapitolách) práce jsou diskutovány a zhodnoceny aplikované postupy, podmínky růstu a použité techniky sloužící k charakterizaci a úpravě vrstev.

Oproti předešlé diplomové práci [2] zabývající se růstem $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na monokrystalu Cu(100) je tato diplomová práce rozšířena nejen o poznatky využití jiného substrátu (finančně dostupnějšího Si(100)), ale především můžeme přemýšlet i o aplikacích v oblastech nových materiálů, např. metamateriálů [3].

1. Fyzika povrchů a tenkých vrstev

Počátek oboru fyzika povrchů se datuje od šedesátých let minulého století, kdy tato vědní disciplína zažila nebývalý vzestup. Enormní podíl na rozšíření tohoto odvětví experimentální fyziky měl rozvoj vakuových technologií, vývoj nových analytických metod zaměřených na studium povrchů a zavedení počítačů do řízení a vyhodnocování experimentů [4]. Zásadní vliv však mělo dosažení podmínek ultra vysokého vakua (UHV: $p < 10^{-7}$ Pa), bez něhož nelze studovat děje probíhající přímo na rozhraní dvou různých látkových prostředí (tj. na povrchu látek včetně několika vrstev pod jejím povrchem). V publikacích [4], [5] bylo ukázáno, že tenké vrstvy mají oproti objemovým materiálům mnohdy úplně odlišné vlastnosti (existence plasmonů, diverzita v elektronických vlastnostech aj.), což otevírá široké pole aplikací. Vzhledem k jejich speciálním vlastnostem se tak běžné využívání tenkých vrstev stane fenoménem budoucnosti.

1.1. Růst tenkých vrstev

Před každou depozicí tenkých vrstev je vždy zásadním parametrem volba vhodného substrátu. Chování, čistota a vlastnosti daného substrátu v aparatuře se poté promítají ve využití tohoto substrátu. Za nejdůležitější kritéria jsou často považována:

- a) Pořizovací cena substrátu.
- b) Způsob přípravy čistého substrátu.
- c) Chemická reaktivita mezi substrátem a tenkými vrstvami.
- d) Podmínky růstu tenkých vrstev.
- e) Způsob růstu tenkých vrstev.

Kritériem (a) je globálně ovlivněna pravidelnost a čistota připravených vrstev, které jsou pro dané odvětví požadovány. Lze totiž provádět výzkum katalytických reakcí na kovových monokrystalech s 99,9999% čistotou a atomárně rovným povrchem nebo používat substráty, kde jejich čistota a drsnost nehrají významnou roli.

Naproti tomu způsob přípravy čistého substrátu (b) je pro každý materiál individuální. V případě kovových monokrystalů (Ag, Au, Cu) se jedná o kombinaci odprašování a žíhání v UHV, u oxidů (TiO_2 , SnO_2) se využívá štípání v UHV prováděné podél definovaných rovin a u polovodičů (Ge, Si, GaAs) je preferované žíhání v UHV, leptání nebo dokonce štípání [5]. Stejně jako příprava substrátů je individuální i chemická reaktivita mezi substrátem a deponovanými vrstvami (c). Toto chování může být způsobené chemickou reakcí mezi prvky tvořící substrát a prvky tvořící tenké vrstvy (reaktivita je úměrná umístění v periodické soustavě prvků), přítomností katalyzátorů, teplotou aj.

1. FYZIKA POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV

Hovoří-li se o růstu tenkých vrstev, pak zásadní informací je jejich praktické využívání. Vrstvy mohou být použity například jako polovodičové součástky, kde jejich pravidelnost a čistota hrají zásadní roli ve funkčnosti těchto součástek. Právě čistota finálních vrstev může být ovlivněna hned několika faktory, ale zásadní význam mají depoziční podmínky, tj. teplota a tlak.

V případě růstu vrstev při tlaku vyšším než 1×10^{-4} Pa dochází k vytvoření 1 monovrstvy (ML) nečistot za dobu kratší než 2,2 s [6]. To znamená, že po vyčištění substrátu je pro provedení experimentu k dispozici pouze takto krátký časový interval, po jehož překonání dochází ke kontaminaci povrchu substrátu souvislou vrstvou nečistot. Jedná se o nečistoty nacházející se v „atmosféře“ aparatury, mezi které se řadí H_2O , O_2 , N_2 , CO , CO_2 a C_xH_y). Důsledkem kontaminace se pak mění pravidelnost růstu vrstev a také jejich chemické složení. V tabulce 1.1 lze nalézt závislost koncentrace molekul, střední volnou dráhu molekul a čas potřebný pro tvorbu jedné monovrstvy na povrchu substrátu v závislosti na tlaku v aparatuře [6].

Tabulka 1.1: Hodnoty molekulární koncentrace n , střední volné dráhy λ a čas potřebný k tvorbě jedné monovrstvy τ jako funkce tlaku p pro vzduch při teplotě 25 °C. Hodnoty v tabulce jsou oproti originálním datům [6] zaokrouhleny.

Tlak p [Pa]	Koncentrace molekul n [molekul/m ³]	Střední volná dráha λ [m]	Čas pro tvorbu 1 ML τ [s]
10^5	$2,5 \times 10^{27}$	$6,7 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-9}$
10^2	$3,3 \times 10^{24}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$
10^{-1}	$3,3 \times 10^{21}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-3}$
10^{-4}	$3,3 \times 10^{18}$	$5,1 \times 10^1$	$2,2 \times 10^0$
10^{-7}	$3,3 \times 10^{15}$	$5,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$
10^{-10}	$3,3 \times 10^{12}$	$5,1 \times 10^7$	$2,2 \times 10^6$
10^{-13}	$3,3 \times 10^9$	$5,1 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^9$

Druhou z podmínek, která značně ovlivňuje způsob růstu tenkých vrstev, je teplota. Důsledkem zvyšující se teploty je pozorováno snížení volné povrchové energie γ a povrchového napětí τ mezi substrátem a deponovanými vrstvami [7], [8], což má za následek větší difuzní délku materiálu na povrchu substrátu. Mezi hodnotou difuzní délky a teplotou prostředí platí následující vztah:

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

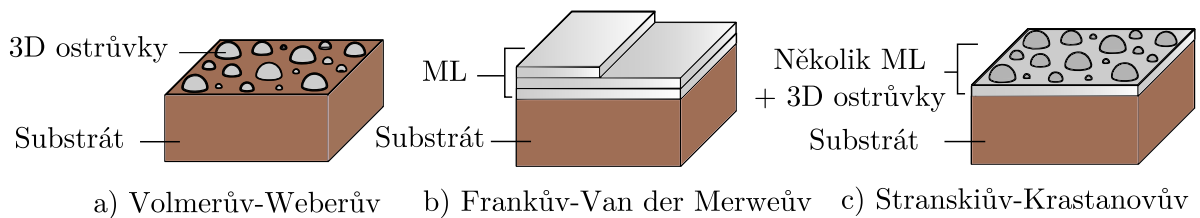
kde D_0 označuje frekvenční faktor, E_A je Arrheniova aktivační energie, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Ze vztahu 1.1 plyne, že deponovaný atom má při vyšší teplotě možnost hledat energeticky výhodnější pozici na větších vzdálenostech od místa dosednutí na substrát než v případě atomů deponovaných za nízké teploty. Proto při tvorbě vrstev za zvýšené teploty nabývá volná povrchová energie γ nižších hodnot, což se promítá v tvorbě nižšího počtu velkých ostrůvků. Naproti tomu při nízké depoziční teplotě detekujeme velké množství malých ostrůvků, které jsou díky nízké difuzní délce nahodile orientovány a přispívají k tvorbě polykrystalických vrstev [8].

1.2. Způsob růstu tenkých vrstev

Depozice pravidelných tenkých vrstev v UHV lze nejnázneji dělit na homoepitaxi a heteroepitaxi. U homoepitaxe, kdy substrát a deponované vrstvy jsou ze stejného materiálu, pozorujeme velmi pravidelný a monokrystalický růst. V případě heteroepitaxe, kdy se liší materiálové složení substrátu a tenkých vrstev připravených na jeho povrchu, jsou již pozorovány defekty způsobené rozdílem velikostí mřížkových konstant mezi oběma „soustavami“. Právě tyto rozdíly mřížek se odráží ve velikosti napětí mezi substrátem a vrstvami, s čímž souvisí růstové módy tenkých vrstev. Obecně jsou rozlišovány tři módy růstu tenkých vrstev, které lze připravit na libovolném substrátu. Tyto módy jsou pojmenovány po svých objevitelích: Frankův-Van der Merweův (vrstva po vrstvě, FM), Volmerův-Weberův (ostrůvkový růst, VW) a Stranskiův-Krastanovův (vrstvy + ostrůvky, SK). Jak bylo uvedeno v předešlé sekci, způsob růstu je velmi ovlivněn teplotou substrátu, která má za následek v případě vyšší teploty snížení volné povrchové energie substrátu γ_S . Uváží-li se její velikost vůči součtu velikostí povrchové energie deponované vrstvy γ_F a povrchové energie rozhraní vrstva/substrát $\gamma_{S/F}$, získáme vztah 1.2, z něhož lze snadno zjistit, jakým mechanismem budou růst požadované vrstvy [4].

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F, \quad (1.2)$$

Pokud velikost součtu na pravé straně nerovnice dosahuje větší hodnoty, očekává se 3D růst vrstev (Volmerův-Weberův mód). V případě, že součet příspěvků povrchových energií $\gamma_{S/F}$ a γ_F je roven nebo menší než volná povrchová energie γ_S , bude následovat růst vrstvy po vrstvě (Frankův-Van der Merweův mód). Pokud nejprve dojde ke zkompletování jedné či maximálně několika souvislých vrstev a poté bude pozorován růst ostrůvků, jedná se o Stranskiův-Krastanovův mód. Všechny zmíněné mechanismy růstu jsou ilustrovány na obr. 1.1 a detailnějšímu popisu jednotlivých růstových módů bude věnována následující sekce.



Obrázek 1.1: Nákres 3 typů růstových módů tenkých vrstev. (a) Okamžitá tvorba 3D ostrůvků na substrátu (Volmerův-Weberův mód), (b) tvorba pouze souvislých vrstev na substrátu (Frankův-Van der Merweův) a (c) kombinace obou typů růstů (několik vrstev a pak růst 3D ostrůvků - Stranskiův-Krastanovův). Překresleno z [9].

1.2.1. Volmerův-Weberův mód (ostrůvkový růst)

Z předešlého textu vyplývá, že způsob růstu tenkých vrstev je podmíněn řešením nerovnice 1.2. V případě VW módu platí, že silová interakce mezi sousedními deponovanými vrstvami je mnohem silnější, nežli vzájemné působení mezi substrátem a vrstvou atomů. V praxi to znamená, že při depozici tenkých vrstev se na vyčištěném substrátu okamžitě vytváří malé ostrůvky, jejichž rozměry se v průběhu depozice neustále zvětšují. Takové chování je pozorováno například u přípravy Ag(111) na slíde(001) [9].

1. FYZIKA POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV

1.2.2. Frankův-Van der Merweův mód (vrstva po vrstvě)

Tento typ růstu se chová přesně opačně než Volmerův-Weberův růst, protože již od počátku depozice dochází k tvorbě souvislých vrstev materiálu. Dokud není jedna z vrstev dokončena, nevytváří se následující, což definuje ideální 2D růst. V publikaci bylo ukázáno [9], že dokončením první vrstvy je přesně určena orientace epitaxního růstu, což má za následek tvorbu atomárně rovného povrchu s terasami o šířce až stovek nm. Po depozici několika desítek monovrstev (u některých materiálů i stovky nanometrů) se důsledkem rozdílných mřížkových konstant mezi substrátem a vrstvami deponovaného materiálu snižuje volná povrchová energie γ_s . Tento jev je pak doprovázen tvorbou dislokací a mřížkových defektů. Popsaná závislost je zobrazena na obr. 1.2 a), kde byl studován růst Fe(001) na MgO(001) v podmínkách UHV za teploty 500 K [4], [5], [9] a [10]. Po depozici zhruba 10 až 15 nm Fe začala být pozorována tvorba dislokací.

1.2.3. Stranskiův-Krastanovův mód (vrstvy + ostrůvky)

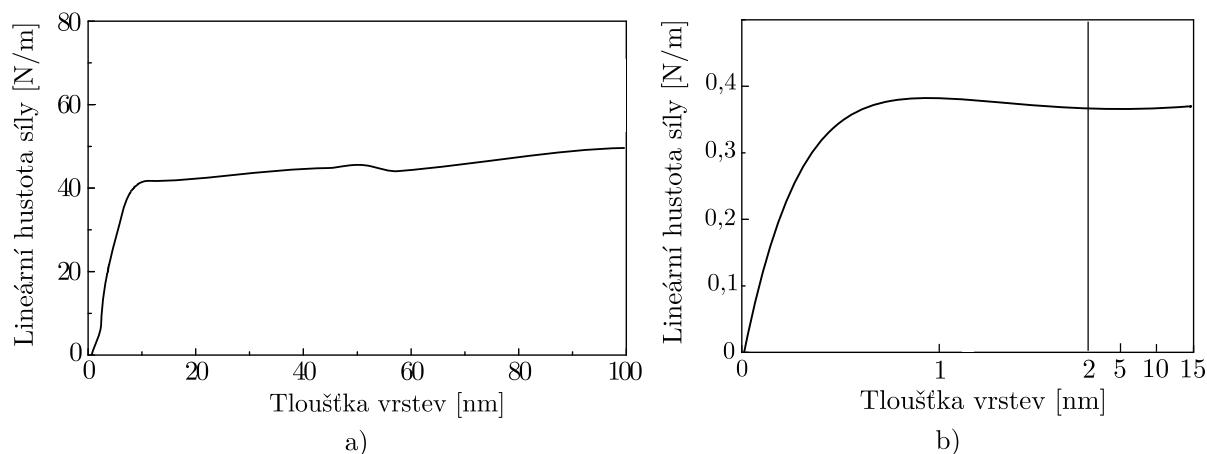
Stranskiův-Krastanovův růst (často nazývaný pseudomorfním růstem) je mezistavem mezi růstovými módu VW a FM. Mód vyhovuje nerovnici 1.2, kdy je volná povrchová energie γ_s zpočátku větší než součet příspěvků povrchových energií $\gamma_{s/F}$ a γ_F . Při zahájení depozice materiálu je pozorován stejně jako v případě FM módu růst vrstvy po vrstvě. Během růstu však v důsledku zvyšující se povrchové energie rozhraní substrát/vrstva $\gamma_{s/F}$ dochází ke změně růstového módu v ostrůvkový růst. Tato změna energií je způsobená rozdílem velikostí mřížkových konstant mezi vrstvami a substrátem, která bývá doprovázena zvětšující se vzdáleností mezi sousedními atomárními vrstvami. Oproti FM módu není tato změna detekována u vrstev tlustších než 60 ML, ale po depozici jedné nebo maximálně několika počátečních vrstev [5], [4], [9] a [10]. Závislost lineární hustoty síly na tloušťce deponované vrstvy je zobrazena na obr. 1.2 b), kde byl studován systém Ag(111) na Si(100)-(2×1). Porovnájí-li se grafy na obr. 1.2 a) a 1.2 b), je na první pohled zřetelný desetinásobný rozdíl ve velikostech sil, kterými působí substrát na deponovaný materiál. S velikostí těchto sil pak souvisí tloušťka vrstev, kdy je detekována změna růstového módu, popř. tvorba dislokací ve vrstvách (0,8 nm naproti 10 nm).

1.3. Příprava tenkých vrstev

Na počátku této kapitoly bylo uvedeno, že prevencí tvorby chemicky čistých vrstev je depozice za co nejnižšího základního tlaku v aparatuře (označován p_B), depozice na čistý substrát a čistota deponovaného materiálu. Tyto vrstvy jsou v závislosti na vybavení aparatury a chování materiálů připravovány různými fyzikálními technikami. Mezi nejpoužívanější techniky patří MBE (molekulární svazková epitaxe), IBAD (iontově asistovaná depozice), PLD (depozice pomocí pulsního laseru) a další.

1.3.1. Molekulární svazková epitaxe (MBE)

Molekulární svazková epitaxe (z angl. molecular beam epitaxy) je jednou z metod patřících do skupiny PVD technik (z angl. physical vapour deposition tj. fyzikální depozice struktur z plynné fáze) sloužících k růstu chemicky čistých vrstev v UHV podmínkách. Její rozvoj začal až s nástupem vývěv čerpajících až do podmínek UHV a Bayard-Alpert měřky umožňující měřit takto nízké tlaky [11]. Od té doby MBE podstoupila významný vývoj, čímž se stala jednou z nejrozšířenějších metod přípravy pravidelných tenkých



Obrázek 1.2: Průběh růstu vrstev zobrazující závislost síly lineární hustoty na tloušťce připravených vrstev. Velikost síly lineární hustoty je úměrná volné povrchové energii substrátu vůči tenkým vrstvám. (a) Zobrazuje epitaxní růst Fe(001) na MgO(001) za teploty 500 K v UHV podmínkách. Tyto vrstvy jsou definovány růstovým módem FM. (b) Oproti předešlé závislosti v grafu (a) je patrná velmi malá tloušťka vrstev, kdy došlo ke změně módu růstu vrstev, tj. SK mód. Na obrázku je zachycen epitaxní růst Ag(111)/Si(100)(2×1) za teploty 300 K v UHV podmínkách. Překresleno z [9].

vrstev v UHV podmínkách. S vyšší dostupností zařízení se zvýšilo i množství materiálů, které lze touto metodou připravit. Proto také došlo ke zvyšujícímu se počtu aplikací v průmyslových odvětvích, mezi které patří například výroba tranzistorů, mikrovlnných zařízení, optoelektronických prvků, solárních článků a integrovaných obvodů [12].

Standardní MBE komora umožňuje podmínky vakua se základním tlakem p_B nižším než 10^{-7} Pa a běžně bývá vybavena evaporátory nebo efuzními celami, RHEED (z angl. Reflection-High Energy Electron Diffraction, tj. difrakce elektronů s vysokou energií), hmotnostním spektrometrem a manipulatorem. Taková komora včetně popisu jednotlivých částí je zobrazena na obr. 1.3.

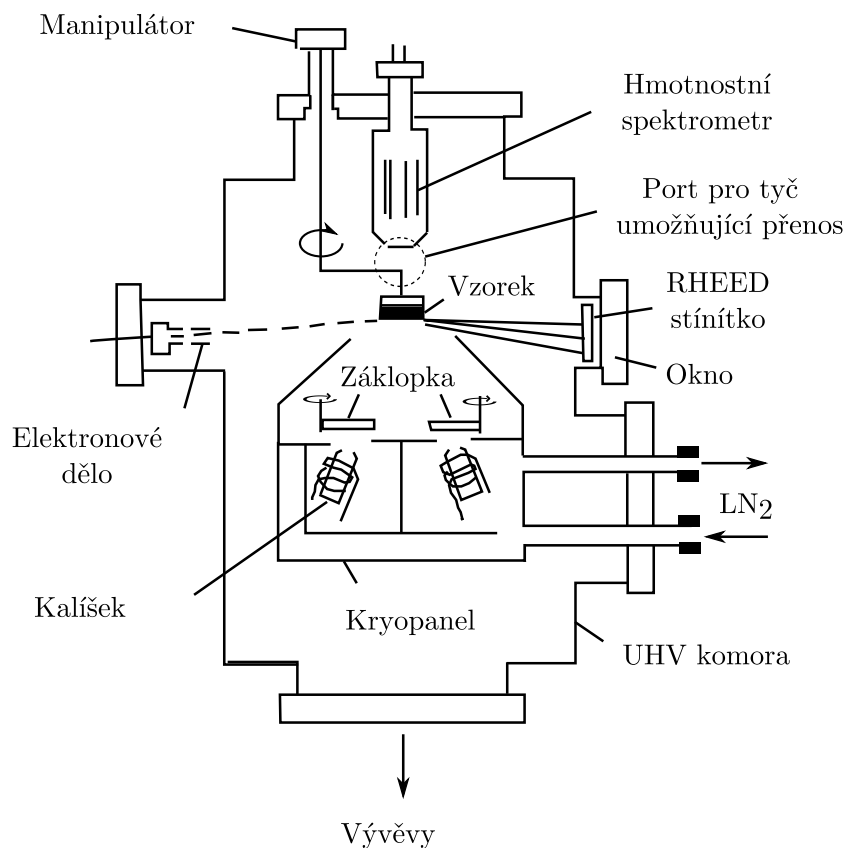
K přípravě tenkých vrstev se ve vakuové komoře využívají evaporátory nebo efuzní cely, jejichž princip spočívá v depozici materiálu v plynné fázi na připravený substrát. Základními částmi napařovaček jsou kalíšek, kolimátor, vlákno, záklopka (shutter) a chlazení, z nichž většina je popsána na obr. 1.4.

Kalíšek sloužící jako reservoar pro deponovaný materiál je nejčastěji vyroben z molybdenu, nitridu boritého, wolframu nebo popř. grafitu o vysoké čistotě [5], [14]. Volba těchto materiálů je odůvodněna následujícími body:

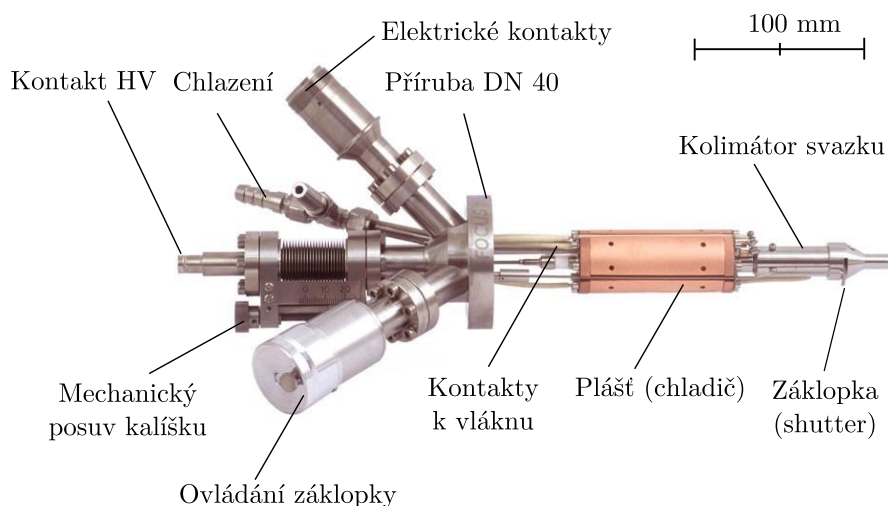
- Nízká tenze par v UHV při vysokých teplotách.
- Vysoká teplota tání (až 3000 K).
- Téměř inertní chování při styku s deponovaným materiálem.
- Cenová dostupnost.

Materiál je do kalíšku nejčastěji vkládán v podobě peletek, prášku nebo nastříhaných plíšků. Povrch kalíšku je zahříván radiačním ohřevem nebo dopadem urychlených elektronů. Radiační ohřev je zprostředkován ohříváním tantalového plíšku nacházejícího se okolo naplněného kalíšku, čímž je zabezpečeno rovnoměrné ohřívání materiálu v reservoáru [15].

1. FYZIKA POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV



Obrázek 1.3: Schéma experimentálního uspořádání MBE komory včetně popisu jednotlivých částí aparatury. Překresleno a upraveno z [5].



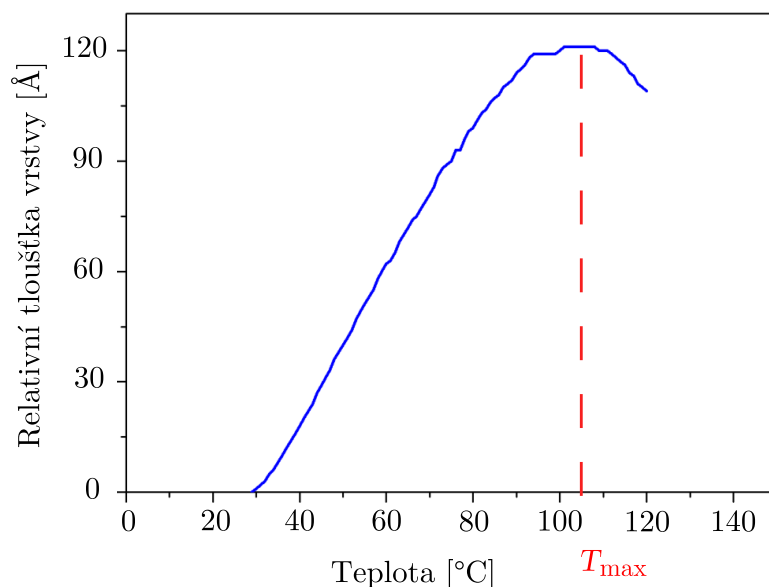
Obrázek 1.4: Evaporátor (napařovačka) značky Omicron, v němž je ohřívání kalíšku zprostředkováno dopadem elektronového svazku. Zkapalněný materiál je poté deponován ve formě par. Upraveno z [13].

Materiál je tedy ohřevem zkapalněn a ve formě par deponován na povrch substrátu. Druhou možností, jak zkapalnit materiál v reservoáru, je využití dopadu urychlených elektronů. Urychlené elektrony dopadem na povrch kalíšku předají svou kinetickou energii, což má za následek ohřev a poté i zkapalnění materiálu. S vyšším emisním proudem vlákna

roste počet elektronů, které dopadají na povrch kalíšku, a tím dochází k jeho rychlejšímu ohřevu. Mnohdy se pro depozici tenkých vrstev místo kalíšku využívá přímo tyčka daného materiálu, která je ohřívána a vypařována. Tohoto uspořádání se využívá v případě nižších depozičních rychlostí nebo pokud hrozí kontaminace depozitu způsobená fyzickým kontaktem s kalískem [14].

Protože zvyšováním teploty dochází k rychlejšímu vypařování materiálu z kalíšku, je nutné zamezit množství ztrát způsobené adsorpcí par na libovolných površích evaporátoru. Z tohoto důvodu jsou páry kolimovány ve svazek, který pak dopadá na povrch substrátu. V závislosti na podmínkách depozice se na substrátu vytvářejí vrstvy, které rostou dle módů uvedených v sekci 1.1.

K určení přesné tloušťky připravených vrstev se v kombinaci s MBE využívá zařízení QCM (z angl. quartz crystal microbalance). Jedná se o mechanicky kmitající krystal o definované rezonanční frekvenci f_{rez} , jejíž hodnota se mění v závislosti na hmotnosti nadeponovaného materiálu na povrchu krystalu. Protože citlivost QCM je silně závislá na teplotě krystalu, provádí se proto jeho kalibrace. Optimální provozní teplota QCM je takovou hodnotou, kdy derivace relativní tloušťky vrstvy podle teploty je nulová. Tato teplotní závislost včetně ideální teploty krystalu (T_{max}) je vynesena v grafu na obr. 1.5. Ke změření odpovídající tloušťky deponovaného materiálu se poté zadává pouze hustota materiálu a jeho z -koeficient, který upravuje změnu frekvence kmitání vůči tloušťce nadeponované vrstvy.



Obrázek 1.5: Záznam z kalibrace QCM pořízený na UHV aparatuře na TU Wien. Jedná se o závislost relativní tloušťky vrstvy, tj. množství nadeponovaného materiálu, na aktuální teplotě krystalu. Z uvedeného měření vyplývá, že QCM měří nejpřesněji při teplotě T_{max} , která odpovídá hodnotě 104 °C.

Protože při růstu vrstev dochází ke značnému ohřevu vnitřních částí evaporátoru, je nutné toto zařízení chladit. Nejčastěji je využívána voda nebo kapalný dusík, přičemž při použití kapalného dusíku je pozorován nezanedbatelný pokles tlaku v aparatuře (dokonce i půl řádu).

1.4. LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Předložená diplomová práce se zabývá růstý epitaxních vrstev, jejichž pravidelnost, strukturní uspořádání a orientace zásadně ovlivňují globální vlastnosti (magnetické, strukturní, topografii) zkoumaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Proto je v teoretické části rozebrána technika LEED, kterou lze všechny zmíněné vlastnosti (pravidelnost, orientace, strukturní uspořádání) rozlišit. LEED je jednou z nejstarších a stále frekventovaně používaných metod ve fyzice povrchů a do češtiny se překládá jako difrakce pomalých elektronů. Zařízení bylo objeveno Germerem a Davisem již v roce 1927 [16] a jak již bylo avizováno, používá se ke kontrole kvality připravených povrchů v UHV a ke kvantitativnímu určování povrchových struktur. Obrovským přínosem této metody je stanovení polohy pravidelně uspořádaných povrchových atomů, popř. atomů z několika vrstev pod povrchem s přesností i setin angströmu [16]. Při experimentech se využívá předpokladu, že elektron má vlnově částicový charakter, a proto lze elektronu o dané energii přisoudit jeho vlnovou délku λ . Tu určíme podle vztahu 1.3:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}, \quad (1.3)$$

kde h označuje Planckovu konstantu, p hybnost elektronu, m_e hmotnost elektronu a E jeho dopadovou energii v joulech. V laboratořích se běžně používají svazky elektronů o energiích v rozmezí 30 až 200 eV, což po dosazení do vztahu 1.3 odpovídá vlnovým délkám od 2,2 do 0,9 Å.

Elektrony pak s touto vlnovou délkou dopadají na povrch pravidelně uspořádaného vzorku, kde se rozptylují a na fluorescenčním stínítku vytvářejí difrakční obrazec. Z polohy a ostrosti difrakčních bodů lze určit povrchovou rekonstrukci studovaných struktur a také pravidelnost pozorovaného systému (ostré body s nízkou intenzitou pozadí představují velmi pravidelné struktury, zatímco širší a slábnoucí difrakční body s vyšší intenzitou pozadí značí ostrůvkovité uspořádání tenkých vrstev) [4].

K popisu difrakčních obrazců se běžně využívá reciprokého prostoru, kde λ označuje již avizovanou vlnovou délku elektronu, $\vec{k}_i$ a $\vec{k}_f$ vlnové vektory dopadajícího a difraktovaného elektronu, $\vec{g}$ libovolný translační vektor reciproké mřížky a a velikost mřížkové konstanty. Z důvodu využití reciprokého prostoru je nutné přepočítat vztahy mezi vlnovými vektory $\vec{k}_i$ a $\vec{k}_f$ a energií elektronů E dle vztahů 1.5:

$$p = \hbar/\lambda, \quad (1.4)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (1.5)$$

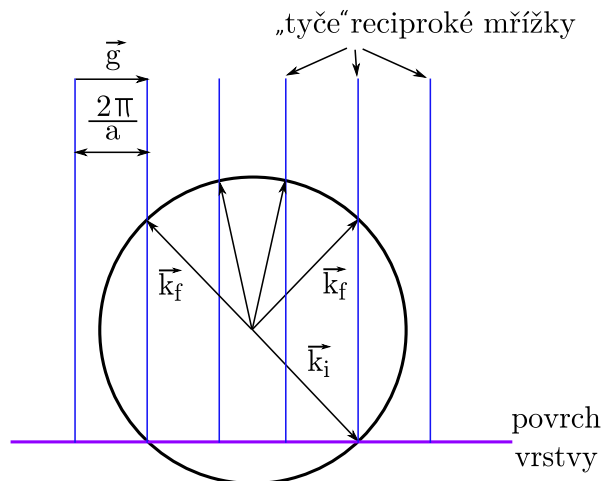
kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta. U elastického rozptylu elektrony neztrácejí energii, a proto se zachovává velikost vlnového vektoru $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = |\vec{k}|$ [17]. Protože v našem případě hovoříme o tenkých vrstvách (nikoliv o objemových objektech), k difrakci dochází pouze při splnění Laueho difrakční podmínky pro rovnoběžné komponenty vlnových vektorů ve vztahu 1.7 [17]:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} - \vec{k}_{i\parallel}, \quad (1.6)$$

$$\vec{g} = \vec{K}_{\parallel}, \quad (1.7)$$

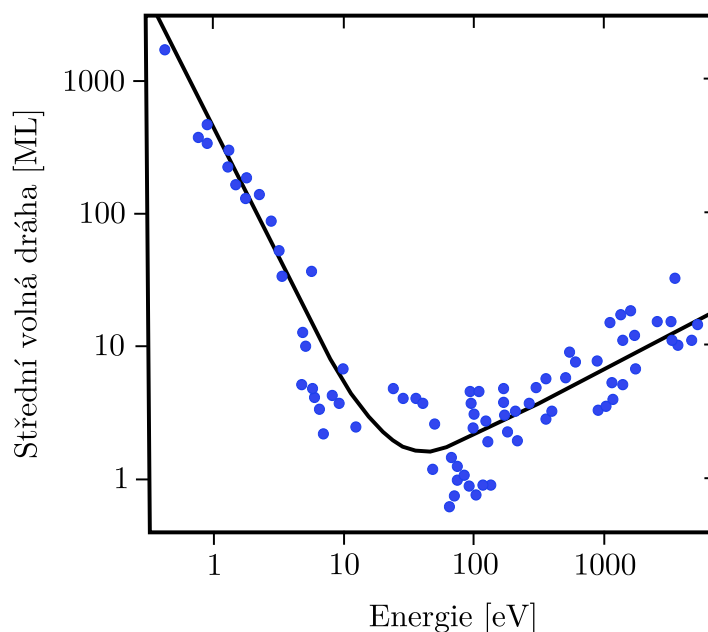
1.4. LEED (LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION)

kde vektor $\vec{K}$ je obecně dán rozdílem vlnového vektoru $\vec{k}_i$ od $\vec{k}_f$. Difrakční podmínku lze rovněž vyjádřit geometricky pomocí Ewaldovy konstrukce. Na obr. 1.6 je tato konstrukce zobrazena v podobě Ewaldovy koule o poloměru $|\vec{k}|$. Protože má platit Laueho difrakční podmínka, k difrakci dochází pouze v průsečících Ewaldovy koule a „tyčí“ reciproké mřížky.



Obrázek 1.6: Geometrické vyjádření difrakce pomocí Ewaldovy koule. Překresleno z [17].

Povrchová citlivost zařízení LEED je úměrná „neelastické“ střední volné dráze elektronů l (tj. vzdálenosti mezi dvěma neelastickými srážkami v pevné látce) [5]. Tato vzdálenost je proložena křivkou zobrazenou v grafu na obr. 1.7, která je silně závislá na energii dopadajících elektronů. Z intervalu energií (30 až 200 eV) dosahuje l hodnot menších než 5 ML, což v případě elasticky rozptýlených elektronů znamená detekci ještě z menší hloubky materiálu než 5 ML.



Obrázek 1.7: Graf zobrazující závislost neelastické volné dráhy elektronů na jejich dopadové energii. Překresleno a upraveno z [5].

1. FYZIKA POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV

2. Křemík (Si)

Křemík (Si) je prvkem IV. A skupiny v periodické soustavě prvků. Jedná se o druhý nejrozšířenější prvek v zemské kůře (po kyslíku) a společně s germaniem a uhlíkem patří mezi jednoprvkové polovodiče. Krystalizuje v diamantové struktuře tvořené osmi atomy a nejčastěji se využívají tři různá uspořádání: Si(100), Si(111) a Si(110). V přírodě se vyskytuje spíše jako sloučenina (silikáty, oxidy, silicidy, aj.) než jako chemicky čistá látka. Nejčastěji se k jeho výrobě využívá křemenných písků s vysokým obsahem křemíku (SiO_2), ze kterých se připravuje polykrystalický křemík. Pomocí Czochralského metody nebo metodou zonální tavby lze pak narůst monokrystalický Si. Vzhledem k vysoké čistotě, dostupnosti a „laditelným“ elektrickým vlastnostem lze tento polovodič používat nejen v elektronice, ale i jako substrát vhodný pro růst tenkých vrstev, např. GaAs, GaN.

Protože růst těchto vrstev je ovlivněn mnoha faktory (teplotou substrátu, volnou povrchovou energií, tlakem v aparatuře, rozdílnou velikostí mřížkových konstant mezi substrátem a deponovanou vrstvou, aj.), může docházet k pravidelnému (epitaxnímu) či nepravidelnému (neepitaxnímu) růstu. Zásadní vliv na pravidelnost tenkých vrstev připravených na křemíkovém substrátu má přítomnost nativního oxidu křemičitého (SiO_2) na jeho povrchu.

2.1. Techniky odstraňování SiO_2

Z úvodu kapitoly vyplývá, že křemík je zásadním materiálem pro výrobu elektronických součástek a že jeho povrchové vlastnosti, např. reaktivita, schopnost růst vrstev o daných vlastnostech, jsou silně ovlivněny vrstvou SiO_2 na jeho povrchu. Oxid vytváří až 2 nm tlustou nevodivou vrstvu, která potlačuje tvorbu jakéhokoli pravidelného růstu na povrchu křemíku. Z tohoto důvodu je vrstva oxidu záměrně odstraňována, k čemuž se využívají dvě základní techniky: flashing, anebo leptání.

- Leptání v HF - chemická cesta,
- flashing - vysokoteplotní žíhání v UHV podmínkách.

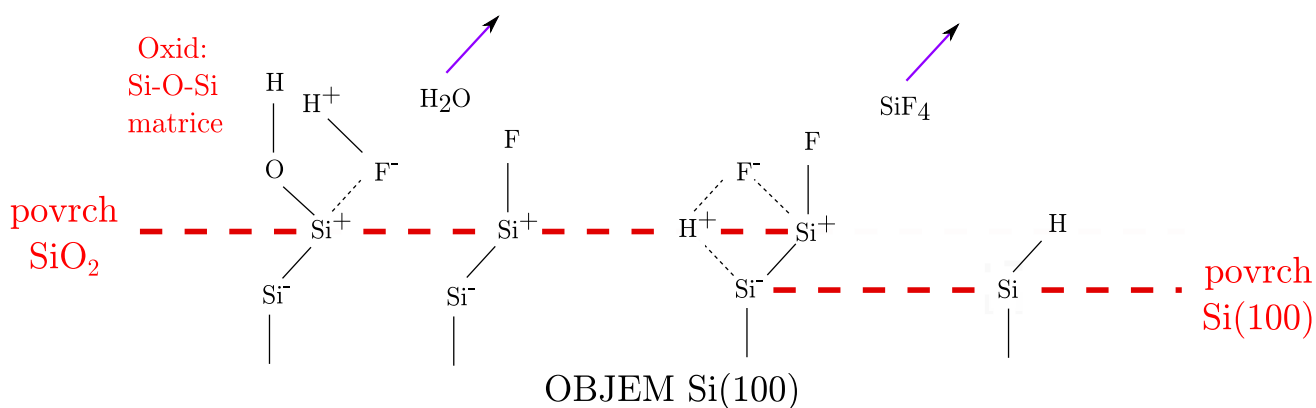
2.1.1. Leptání v HF

Kyselina fluorovodíková (HF) je vodným roztokem fluorovodíku a vody a v polovodičovém průmyslu se používá k odstraňování SiO_2 z povrchu Si. Po vložení křemíkového waferu do kyselého roztoku HF je oxid ihned napadán molekulami kyseliny a dochází tak k narušování Si-O vazeb. Reakcí se uvolňuje voda a na povrchový křemík se naváže fluor (Si-F). Vzhledem k vysoké koncentraci fluorovodíku v roztoku reaguje navázaný fluor z vazby Si-F s fluorovodíkem za vzniku komplexu dvou atomů fluoru vázaných na jednom atomu křemíku. Kvůli vysoké elektronegativitě fluoru je vazba Si-F výrazně silnější než vazba

2. KŘEMÍK (SI)

Si-H (≈ 5 eV vs. $\approx 3,5$ eV), čímž dochází k polarizaci a slábnutí Si-Si vazeb. Proces nakonec vede až k tvorbě fluoridu křemičitého SiF_4 , který následně desorbuje. Jeho místo okamžitě zaujímá vodík z fluorovodíku za vzniku Si-H vazby a hovoříme proto o hydrogenovaném Si nebo H-terminovaném povrchu křemíku (H-Si). Po odstranění veškerého oxidu na povrchu křemíku se proces leptání téměř zastaví, protože koeficient leptání SiO_2 je mnohem větší než v případě čistého Si. Výše popsaný mechanismus leptání je ilustrován na obr. 2.1 a text včetně obrázku byl použit z [18]. Protože se k odstranění oxidu využívá chemická cesta, je proto čistota povrchu křemíku silně ovlivněna nejen dobou, během níž manipulujeme s vyleptaným vzorkem v atmosférických podmínkách, ale i čistotou používaných nástrojů (kádinky, pinzety, atd.) a chemikálií. V některých publikacích je uváděno, že po vyleptání křemíku v HF je vzorek zbaven veškerých nečistot. Ve skutečnosti toto tvrzení není pravdivé, poněvadž na povrch vzorku nasedávají nejen adsorbanty z ovzduší, ale i voda, která se zachytává na bočních stěnách a defektech křemíku. Některé zdroje také tvrdí [18], [19], že stabilita Si-H vazeb rapidně klesá při vystavení vzorku světelnému záření, chemickým radikálům, např. ozonu (O_3), a vlhkosti. Interakcí dochází k přetrhání Si-H vazeb a povrch křemíku se opět stává reaktivním.

Z hlediska kinetiky podle [19] přispívají k opakované tvorbě SiO_2 větší měrou právě molekuly vody než molekulární kyslík z ovzduší. Podle [20] dochází k nukleaci oxidových center ihned po vytažení vzorku z roztoku HF a to se poté promítá ve vlastnostech křemíku. Proto mnohé výzkumné skupiny [21], [22] využívají několik kroků leptání. Nejprve provedou leptání v HF, čímž se zbaví oxidu a poté aplikují leptání v 40% roztoku fluoridu amonného (NH_4F), který odstraní zbytky oxidu (především zárodky). Protože NH_4F je selektivní leptadlo, lze jeho použitím u Si(111) dosáhnout atomárně rovného a navíc H-terminovaného Si(111) [21]. Obdobný případ však není pozorován u Si(100). Použije-li se HF pro povrchovou úpravu Si(100), dochází k tvorbě kvazi-rovného povrchu Si(100). V případě, že by byl Si(100) ponořen i do NH_4F , s vysokou pravděpodobností by byla pozorována tvorba nežádoucích mikrofazet s uspořádáním (111) [23], [24].



Obrázek 2.1: Princip leptání SiO_2 z povrchu Si(100) pomocí HF. Překresleno a upraveno z [18].

2.1.2. Flashing

Flashing (dále v textu nazýváno flešováním) je stejně jako chemického leptání technikou používanou k odstraňování SiO_2 . Oproti leptání se tato technika využívá v UHV aparaturách, v nichž je oxid křemičitý z povrchu křemíku odstraněn vysokoteplotním žíháním [25]. Při dodržení vhodných podmínek je tak možné dosáhnout atomárně rovného povrchu u obou nejčastějších variant - $\text{Si}(100)$ a $\text{Si}(111)$, u nichž lze pozorovat vznik nejvhodnějších rekonstrukcí, tj. $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ a $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$. Namísto chemické reakce s vrstvami nativního SiO_2 jsou oxid i uhlíkové kontaminanty na povrchu Si odstraňovány pomocí vysokoteplotního žíhání v UHV podmínkách. Před samotným žíháním je nutné dostatečně odplynit držák vzorku, aby během žíhání nedocházelo k adsorpci nečistot z manipulátoru na povrchu vzorku. Poté je vzorek přenesen do UHV aparatury, kde je připraven k žíhání. Teplota vzorku je postupně zvyšována na teplotu 950°C , která je nižší než teplota tání SiO_2 . Během tohoto ohřevu však musí být dodržena podmínka, kdy tlak v aparatuře nepřesáhne hodnotu $1,33 \times 10^{-7}$ Pa. V případě překročení této hodnoty hrozí nevratné zdrsňení povrchu substrátu. K dosažení požadovaných výsledků, tj. rovného $\text{Si}(100)$, je běžné, že celý proces přípravy může trvat v řádech desítek hodin. Poté je vzorek rychle zahříván (otázka několika sekund) až na teplotu 1250°C po dobu až 2 minut, přičemž tlak nesmí přesáhnout hodnotu $1,33 \times 10^{-6}$ Pa, jinak opět dochází k tvorbě nerovností. V případě úspěšného flešování je poté nutné vzorek rychle zchladit na teplotu 950°C . Toto zchlazení by mělo být provedeno v řádech několika sekund a poté by měla teplota vzorku kontinuálně klesat až na pokojovou teplotu rychlostí zhruba 2°C/s . Proces žíhání na 1250°C lze i několikrát po sobě opakovat, čímž je zamezeno přítomnosti karbidů křemíku. V případě pomalého ochlazování v teplotním intervalu 1250°C až 950°C dochází k nevratnému zdrsňení povrchu vzorku, jejímž důsledkem mohou vzniknout až mikrometrové nerovnosti [25]. Existence těchto artefaktů pak ovlivňuje způsob růstu tenkých vrstev na Si, což mění fyzikální vlastnosti těchto vrstev a ztěžuje pak jejich analýzu.

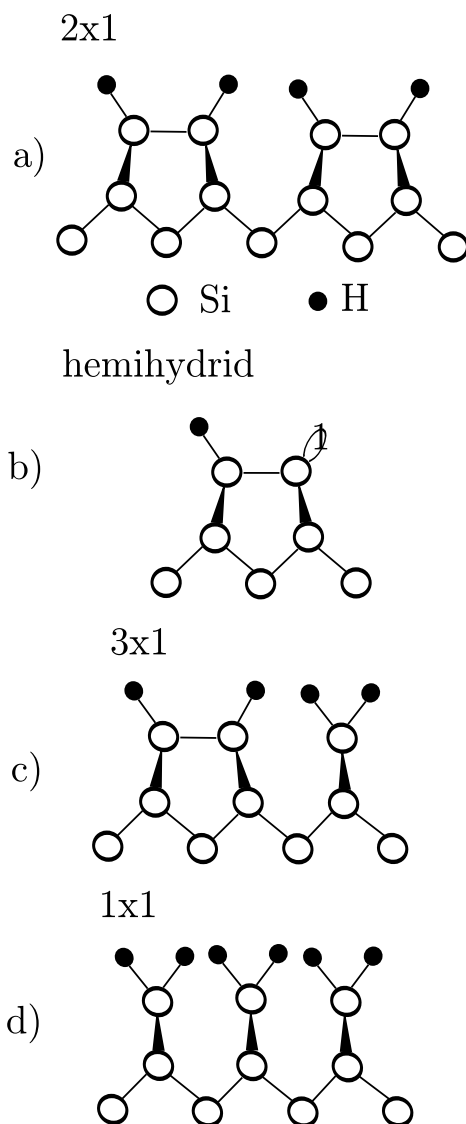
2.2. Hydrogenace Si

Hydrogenace křemíku je děj, při němž dochází k tvorbě chemické vazby mezi atomy vodíku (H) a křemíku (Si). Jedná se převážně o reakci mezi povrchovými atomy křemíku a atomárním vodíkem za vzniku Si-H vazeb. Tvorba těchto nových vazeb má za následek změnu fyzikálních a chemických vlastností látek, tj. nízkou reaktivitu a změnu elektrické vodivosti, což se pak odráží v možných aplikacích tohoto polovodiče. Hydrogenovaný křemík se pak může využívat v nanolitografiích a při výrobě molekulárních elektronických zařízení [26]). V současné době se používají tři různé metody, jak tento hydrogenovaný křemík připravit [26]:

- Hydrogenace v UHV podmínkách s atomy vodíku.
- Hydrogenace chemickými metodami.
- Vodíkové plazma.

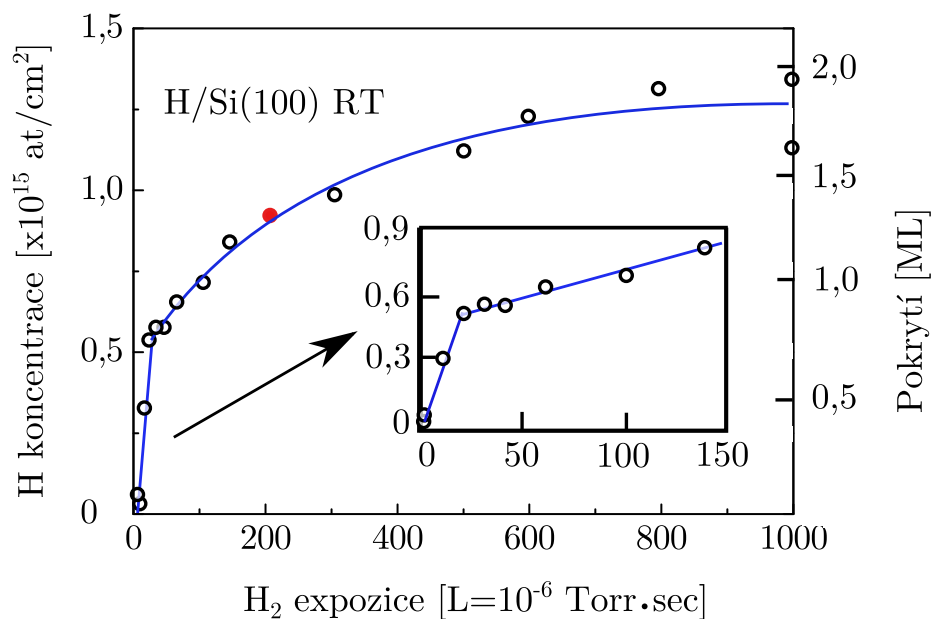
2.2.1. Příprava a struktura H-terminovaného křemíku v UHV

Jedná se o nejčastější metodu hydrogenace povrchů polovodičů, která se provádí u Si(100)-(2×1), Ge(100)-(2×1) a Si(111)-(7×7)), kde dochází k interakci mezi čistým povrchem a atomem vodíku. Z energetického hlediska jde o extrémně slabou interakci vzhledem k vysoké vazebné energii vodíku. K termální disociaci molekuly H₂ na atomární H dochází v UHV podmínkách v okolí horkého wolframového vlákna či trubičky dosahující teploty okolo 1800 °C [27], [26]. Tyto atomy se pak vážou na povrchové atomy Si a tím chemicky stabilizují jeho povrch za vzniku H-terminovaného Si(100)-(2×1). Hustota vázaných vodíků závisí na několika parametrech - teplotě vlákna, teplotě Si substrátu, vzdálenosti mezi substrátem a vláknem a na tlaku vodíku v aparatuře během depozice. Tlak v aparatuře se běžně pohybuje v řádu 1×10^{-4} Pa, což je využíváno ke snadnému určení aplikované dávky. Tato dávka se většinou udává v jednotce Langmuir, která odpovídá množství plynu, který během jedné sekundy dosedne na povrch při tlaku $\approx 1 \times 10^{-4}$ Pa. Změnou podmínek při hydrogenaci lze získat několik modifikací H-terminovaného Si(100). Některé z nich jsou zobrazeny na obr. 2.2.



Obrázek 2.2: Strukturní model vodíku vázaného na Si(100). (a) Monohydrid 2×1, (b) hemihydrid, (c) (3×1) a (d) dihydrid (1×1). Překresleno a upraveno z [26].

Nejběžnější modifikací H-Si(100) je monohydrid [viz obr. 2.2 a)], ve kterém se atomy vodíků váží na konec každého z povrchových atomů Si, tj. dimerů. Tato struktura je chemicky inertní a bez porušení vydrží na vzduchu i několik minut. Působením radikálů, ozonu, vody a jiných reaktivních látek dochází k narušení Si-H vazeb, a proto povrch křemíku začíná znovu oxidovat [18]. Křemík, na němž je navázán vodík o tloušťce maximálně 1 ML, vytváří pravidelnou rekonstrukci (2×1) [28], [29]. Při nižším pokrytí dochází k tvorbě hemihydridové struktury, kdy se na jeden z dimerů váže pouze jeden atom vodíku a druhá z křemíkových vazeb zůstává volná. Ve srovnání s monohydridem je hemihydrid chemicky nestabilní, poněvadž tyto volné vazby jsou vhodnými místy pro vázání molekul vody nebo kyslíku. Při vyšších pokrytích vodíkem Si povrchu (více než 1 ML) lze za teplot od RT do 350 °C dosáhnout uspořádání (1×1) nebo (3×1) [viz obr. 2.2c), d)] [26],[29]. Taková uspořádání vznikají přetržením dimerové vazby, na niž se pak váže atomární vodík. Vznikají pak struktury tvořené kombinací skupin monohydridů (SiH) a dihydridů (SiH₂). Důsledkem vzniku různých rekonstrukcí je pozorována výrazná heterogenost povrchu křemíku, která je charakterizována plochými oblastmi (1×1) a vyleptanými důlky zvyšující drsnost povrchu [29]. Graf závislosti určující množství navázaného vodíku při RT na jeho expozici ve vodíkové atmosféře je zobrazen na obr. 2.3 [29]. Z obrázku je patrný rychlý průběh hydrogenace Si, která vytváří rekonstrukci (2×1), a to až do oblasti červeného bodu v grafu. S větší expozicí (od červeného bodu) radikálů H dochází k saturaci tloušťky vodíkových vrstev (od 1,7 ML do 1,9 ML) a poté je pozorována tvorba rekonstrukce (1×1), popřípadě kombinace (1×1) s (3×1).



Obrázek 2.3: Závislost pokrytí vodíkem na expozici čistého povrchu Si(100)-(2×1) atomárním vodíkem za RT. Použito a upraveno z [28], [29].

2. KŘEMÍK (SI)

2.2.2. Hydrogenace chemickými metodami

Dalším ze způsobů, jak navázat atomy vodíku na povrch křemíku, je leptání v roztocích NH_4F a HF . Před vytvořením Si-H vazby dojde k odstranění vrstvy nativního oxidu a poté k navázání vodíku. Při vhodných podmínkách lze pomocí HF vytvořit na Si(100) dihydrid SiH_2 s drsností povrchu až jednoho nanometru [26], avšak pomocí chemických metod nelze dosáhnout takové povrchové čistoty jako v případě flešování. Nelze rovněž vytvořit pouze SiH_2 uspořádání, protože vázáním z roztoků dochází k tvorbě kombinace monohydridů, dihydridů a dokonce trihydridů [30]. Depozicemi na takto modifikovaný substrát může docházet k menšímu porušení pravidelnosti vznikajících vrstev. Více o leptání v HF a NH_4F bylo již zmíněno v odstavci o leptání v HF a NH_4F (2.1.1).

2.2.3. Hydrogenace vodíkovým plazmatem

Posledním způsobem, jak dosáhnout tvorby Si-H vazby, je vázání vodíku z vodíkového plazmatu. Toto plazma má při hydrogenaci podle [26] tři důležité role:

- a) Odstraňuje povrchové nerovnosti.
- b) Leptá na povrchu adsorbovaný uhlík.
- c) Hydrogenuje povrch.

Před samotnou hydrogenací je z křemíkového waferu odstraněn SiO_2 a teprve poté je možné začít s vázáním H na povrchu křemíku. Proces probíhá za nízkého vakua (0,1 - 100 Pa), kdy z plazmatu vylétávají radikály a ionty, které interagují s povrchem waferu.

Mezi největší přednosti této metody patří vysoká stabilita Si-H vazeb, které mohou být zachovány i několik týdnů [26]. Dalšími výhodami jsou teplotní odolnost vazeb, která je vyšší než v případě vázání vodíku radikály, a proveditelnost v nižším vakuu. Mezi největší nevýhody se řadí zvýšená povrchová drsnost a vysoký počet povrchových rekonstrukcí.

Z předešlého textu tedy plyne, že nejpravidelnějším, chemicky nejčistším a teplotně nejstabilnějším (v rozmezí 350 až 400 °C) uspořádáním je rekonstrukce Si(100)-(2×1)-H, kterou lze připravit hydrogenací v UHV.

2.2.4. Důsledek hydrogenace Si

Vodík hraje významnou roli v oblasti výroby polovodičových součástek, protože jsou jeho přítomností zásadně ovlivňovány vlastnosti vyrobených součástek. Tyto změny se projevují především v reaktivitě, elektrotechnických vlastnostech (např. vodivosti), nebo při následné přípravě tenkých vrstev. V případě křemíku nastává i modifikace jeho povrchové rekonstrukce. Navázáním H na povrchové atomy Si dochází k obsazení volných povrchových vazeb, čímž se značně omezí prostor k dosednutí molekul vody popř. kyslíku. Omezením počtu nežádoucích molekul na povrchu křemíku je značně potlačena oxidace Si. Díky této vlastnosti můžeme odstranit SiO_2 mimo vakuum a po převedení křemíku do UHV lze na jeho povrchu růst epitaxní vrstvy.

Kromě stability povrchu vede tvorba Si-H vazeb ke změně volné povrchové energie, což má zásadní vliv na typ růstu epitaxních vrstev. Pokud je křemík pokryt velice malým množstvím vodíku (0,1 ML), pozorujeme pak zkrácení difúzní délky deponovaných atomů a na substrátu detekujeme velké množství malých ostrůvků. U čistého křemíku by byl patrný menší počet ostrůvků s větší průměrnou velikostí [29]. Naproti tomu po tvorbě

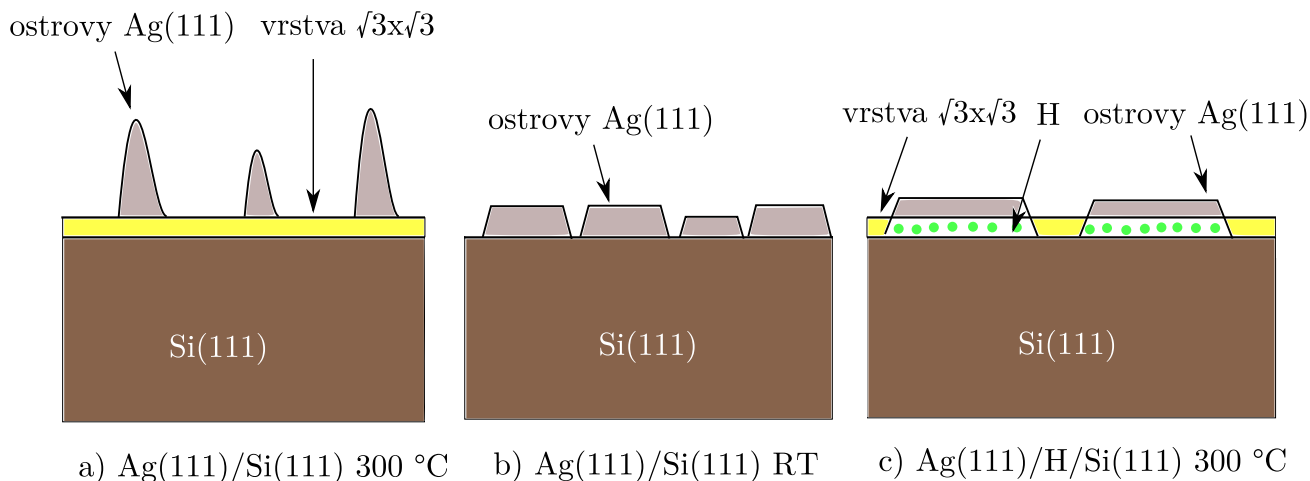
saturovaného množství vodíku (mezi 1,7 až 1,9 ML), je detekováno prodloužení difúzní délky deponovaného materiálu.

Při depozici tenkých vrstev na křemík je zásadní otázkou, o jaký materiál se jedná. Může totiž docházet k tomu, že deponované vrstvy reagují s křemíkem za vzniku silicidů nebo s křemíkem vůbec nereagují. Dále vlastnosti vrstev ovlivňuje i přítomnost defektů a dokonce i poměry jednotlivých hydridů [29].

Jako modelový příklad slouží např. růst Ag na Si(111) ilustrovaný na trojici obr. 2.4. Stříbro patří mezi kovy, které s křemíkem nevytváří silicidy. Na prvním z obr. 2.4 a) je popsán růst Ag(111) na Si(111) za teploty 300 °C. Při depozici kovu dochází nejprve k vytvoření jedné souvislé vrstvy stříbra (vrstva $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), na níž je pak pozorován růst ostrůvků (SK mód).

Jiná situace je pozorována při depozici Ag na Si(111) za pokojové teploty [obr. 2.4 b)]. Za těchto podmínek stříbro roste vrstva po vrstvě (mód FM) až do tloušťek větších než 15 ML [28]. Teprve poté dochází důsledkem napětí mezi substrátem a tenkými vrstvami k porušení celistvosti struktury [9] a začínají se vytvářet ostrovy. Tato situace je zobrazena na obr. 2.4 b).

V posledním případě se jedná o depozici Ag(111) na H-Si(111) za teploty 300 °C [viz obr. 2.4 c)]. V důsledku hydrogenovaného povrchu Si(111) je pozorován růst Ag ostrůvků, které jsou nižší a v průměru dosahují stejných či dokonce větších rozměrů, než ostrůvky v případě depozice na čistý křemík při RT [29]. Obdobný způsob růstu jako Ag(111)/Si(111) je pozorován i u systému Ag(100)/Si(100), naproti tomu Cu reaguje s křemíkem a za zvýšené teploty vytváří silicidy.

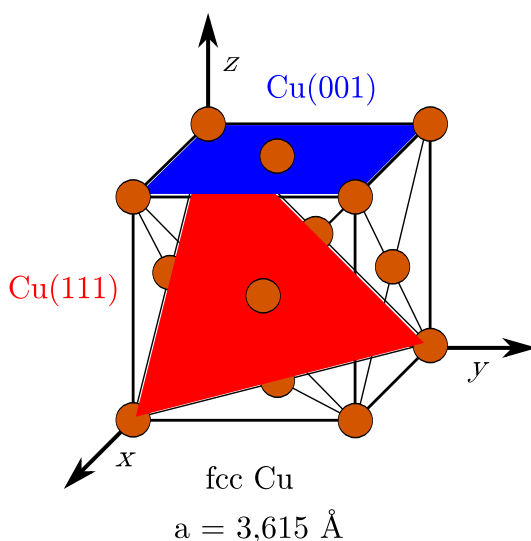


Obrázek 2.4: Schematická ilustrace modelů růstů tenkých vrstev Ag(111) na Si(111) za třech různých podmínek. Obrázek (a) zobrazuje depozici Ag na čistý Si(111)-(7×7) při teplotě 300 °C, zatímco (b) stejný proces při pokojových teplotách a (c) depozice Ag na stejný substrát při zvýšené teplotě (300 °C). Překresleno a upraveno z [26], [28].

2. KŘEMÍK (SI)

3. Měď (Cu)

Měď (Cu) je prvek z I.B skupiny periodické tabulky prvků, který se v praxi využívá jako vodič tepla a elektrického proudu. Cu krystalizuje v plošně centrované krychlové struktuře (fcc) (viz obr. 3.1) s mřížkovou konstantou $a = 3,615 \text{ \AA}$ [31].



Obrázek 3.1: Plošně centrovaná krystalická struktura mědi. Modře je vyznačena Cu(001) a červeně Cu(111). V literatuře se častěji používá ekvivaletní roviny (100) k (001) [29].

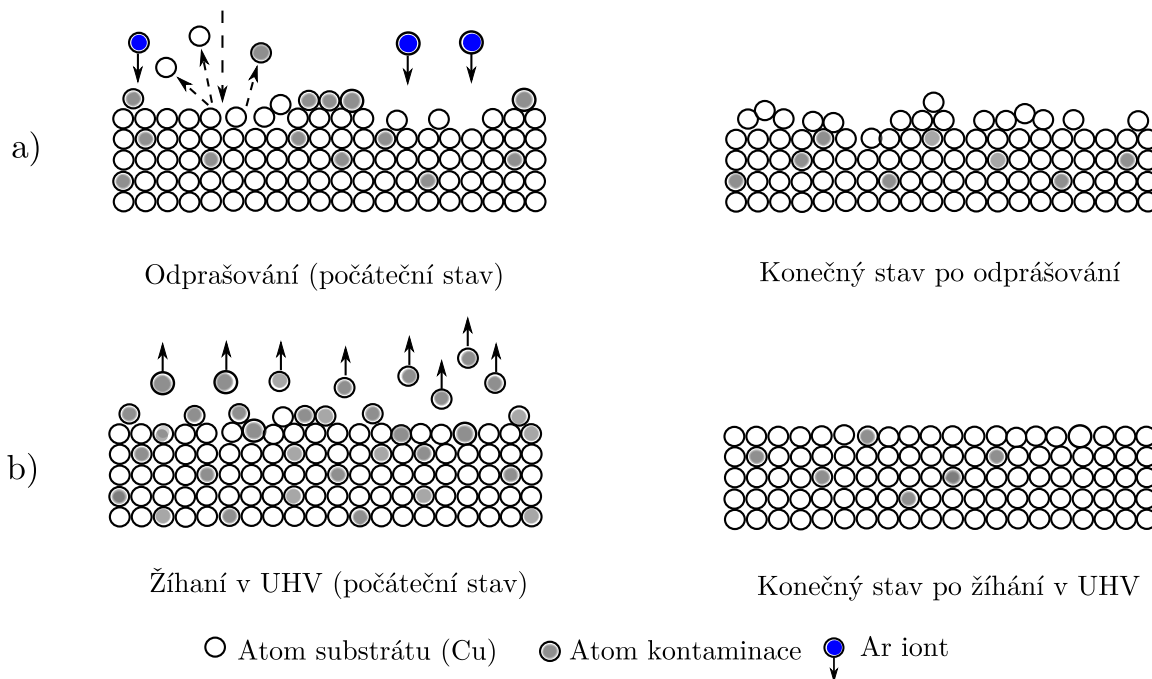
Pro obě nejčastější krystalická uspořádání (100) a (111) je vzdálenost mezi nejbližšími sousedními rovinami stejná. Měď se v přírodě vyskytuje jako čistý kov nebo ve formě oxidů a solí. Chemicky čistá se používá v laboratořích převážně jako depoziční materiál (jako náplň evaporátorů nebo v podobě terčů pro depozice založené na principu odprašování materiálu), ale také jako substrát (monokrystal) vhodný pro růst tenkých vrstev.

V případě výzkumu metastabilního železa na TU Wien se využívá monokrystalu Cu(100), na němž lze připravit vrstvy paramagnetického γ Fe.

3.1. Příprava atomárně čistého monokrystalu Cu(100)

Stejně jako u většiny používaných substrátů pro epitaxní růst musí být i měděný krystal před každou depozicí precizně vyčištěn. Teprve poté je na něm umožněn růst epitaxních a chemicky čistých vrstev. V případě monokrystalů se experimentálně ověřilo, že nejvhodnějším způsobem k přípravě čistého povrchu je kombinace odprašování pomocí iontů vzácných plynů (Ar, Ne, aj.) a žíhání v UHV. Obě techniky jsou zobrazeny na obr. 3.2, kde a) zobrazuje odprašování kontaminací a b) žíhání v UHV podmínkách.

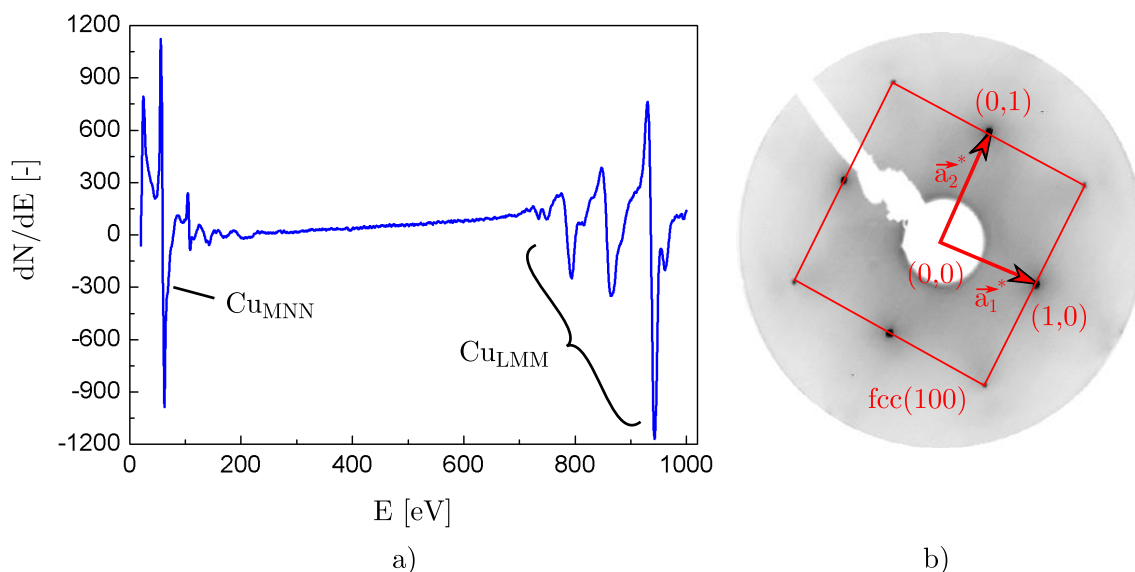
3. MĚĎ (CU)



Obrázek 3.2: Techniky používané při čištění monokrystalů před depozicí tenkých vrstev: (a) Odprašování nečistot pomocí argonových iontů, během něhož jsou odstraňovány téměř všechny povrchové atomy (vlevo) a konečný stav vzorku po ukončení této procedury (vpravo). (b) Žíhání v UHV podmínkách způsobuje difuzi nečistot na povrch vzorku a pak jejich možnou desorpci (vlevo) a konečný stav měděného monokrystalu po ukončení ohřevu. Upraveno z [4].

Na TU Wien byl krystal Cu(100) odprašován pomocí iontového zdroje Leybold, který při tlaku 4×10^{-4} Pa poskytoval svazek argonových iontů urychlených na 2 keV. Protože iontový zdroj vytvářel svazek s proudem 5 μ A, stačilo krystal odprašovat po dobu 40 minut. Tímto způsobem byla z povrchu a z několika atomárních vrstev pod povrchem odstraněna většina kontaminantů. Nevýhodou aplikované metody byl zisk značně rozbrázděného povrchu krystalu. Proto po odprašování běžně následuje žíhání měděného krystalu až na teplotu 520 °C, kdy nečistoty lokalizované v hlubších částech krystalu (pod odprašenými vrstvami) difundují směrem k povrchu. Zde pak důsledkem vysoké termální energie povrchové nečistoty buď desorbují, nebo se adsorbují na povrchu krystalu, odkud jsou dalším cyklem odprašování odstraněny. Kromě difuze nečistot slouží žíhání krystalů k tvorbě pravidelných atomárních teras širokých až několik desítek nm. Celý proces čištění je opakován až do okamžiku, kdy je pomocí AES detekována pouze měď a pomocí LEED jsou pozorovány ostré difrakční stopy. Oba záznamy vyčištěného měděného monokrystalu jsou zobrazeny na obr. 3.3.

Protože monokrystalů jsou z hlediska ceny a průmyslového využití pro další vývoj nevhodné, je snahou provést daný výzkum na mnohem dostupnějších a aplikačně zajímavějších substrátech. V případě tvorby vrstev metastabilního železa (popsáno v kapitole 4) na některém jiném substrátu, jako je např. Si(100), je požadována přítomnost epitaxních vrstev Cu(100), které by substituovaly vrstvy monokrystalu Cu(100).



Obrázek 3.3: (a) Augerovské spektrum pořízené z vyčištěného monokrystalu Cu(100) s energií primárního elektronového svazku 3 keV. Ve spektru se nachází intenzivní Cu píky na pozicích 60, 776, 849 a 920 eV. Protože krystal byl řádně očištěn, nebylo možné ve spektru detekovat pík uhlíku (272 eV) a pík kyslíku (503 eV). (b) Difrakční obrazec vyčištěného monokrystalu uspořádaného do fcc(100) struktury pořízený pomocí LEED. Primární svazek elektronů při pořizování difrakčního obrazce byl urychlen na energii 130 eV. Oba záznamy (AES a LEED obrazec) byly pořízeny z monokrystalu Cu(100) v průběhu stáže Erasmus+ na TU Wien.

3.2. Systém Cu-Si

Tato část diplomové práce se zabývá interakcí mezi mědí a křemíkem. Vrstvy Cu/Si lze připravit několika dostupnými fyzikálními technikami v podmínkách UHV, mezi které patří např. molekulární svazková epitaxe nebo depozice s pomocí iontového svazku. Vystává však otázka, jaký systém lze těmito technologiemi připravit. Přirozeně nás napadne, že na substrátu Si(100) narosteme libovolnou tloušťku Cu(100) a ta pak může být jakkoliv využívána. Avšak systém Cu/Si není ve skutečnosti až tak přímočarý, jak by se mohlo zdát.

Důvodem je volba druhu kovového materiálu. Měď totiž patří spolu s kovy jako zlato, nikl, železo, kobalt, aj. do skupiny materiálů, které při kontaktu s křemíkem vytváří mnohdy nepravidelně uspořádané sloučeniny kovu a křemíku - silicidy [29], [32]. V případě mědi vzniká těchto sloučenin celá řada (Cu_3Si , $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, Cu_5Si , aj.) a ty pak mají zásadní vliv na fyzikální vlastnosti připravovaných vrstev. Experimentálně bylo totiž dokázáno [29], [32], že další depozicí tenkých vrstev na silicidový substrát lze získat pouze nepravidelně uspořádaný systém. Zásadním parametrem vedoucím k tvorbě silicidů je teplota substrátu během depozice vrstev nebo žíhání již vytvořeného systému Cu/Si. Na tvorbu silicidů má enormní vliv difuzivita mědi v křemíku, která s rostoucí teplotou roste. Tím dochází k promíchávání atomů mědi a křemíku, což má za následek vytvoření sloučeniny Cu_3Si . V publikacích [33], [34], [35] bylo ukázáno, že v případě systému Cu(100)/Si(100) stačí žíhat vzorek pouze na teplotu 200 °C a tím se pak veškerá Cu spotřebuje na tvorbu silicidů. U depozice na Si(111) dokonce postačuje teplota 100 °C a u Si(100) i 80 °C [35]. Z těchto informací okamžitě vyplývá, že při využití Cu(100)/H-Si(100) pro depozici ten-

3. MĚĎ (CU)

kých vrstev nelze vícekrát použít substrát Cu(100)/H-Si(100), poněvadž by během cyklů odprašování a žíhání vznikla neuspořádaná vrstva silicidů mědi.

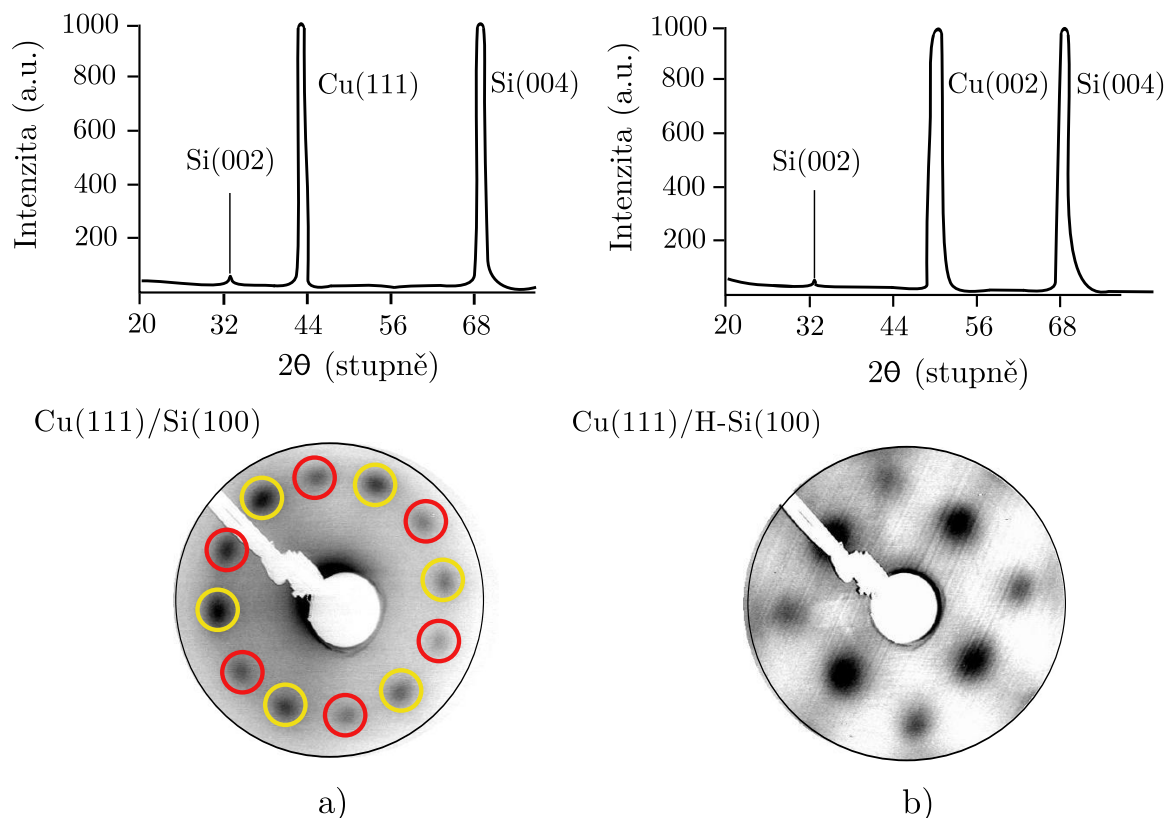
S teplotou systému vyšší než 252 °C je difuzivita natolik vysoká, že v oblasti rozhraní vzniká nadměrná koncentrace mědi, což má za následek tvorbu silicidů charakterizovaných vyšším podílem mědi ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ a Cu_5Si) [33]. Dále bylo v této publikaci [33] experimentálně dokázáno, že systém Cu/Si(100) je termálně odolnější, pokud jsou obě složky odděleny izolační bariérou. U mezivrstvy SiO_2 je difuze mědi detekována až při teplotě 350 °C a produkce silicidů při 450 °C [36]. Během depozice mědi na H-Si(100) je sice vodík na rozhraní Cu/Si zachován, avšak při teplotě 200 °C nezabrání tvorbě silicidů [29].

3.3. Cu(100) na Si(100)

Zabýváme-li se obecně epitaxním růstem na křemíku (tj. tvorba monokrystalu mědi na křemíkovém substrátu), zásadním krokem je odstranění nativního oxidu křemičitého na jeho povrchu. V předešlé kapitole 2 jsou podrobně popsány způsoby přípravy Si(100) (pomocí leptání v HF nebo flešování Si(100) v UHV), jakými lze tento oxid odstranit. Teprve po splnění této podmínky můžeme sledovat růsty vrstev přímo na Si(100). Ovšem jak bylo zmíněno v předešlém textu, měď patří mezi kovy, které s křemíkem reagují za vzniku amorfních silicidů (Cu_3Si , Cu_5Si aj.). Proto depozice měděných vrstev musí probíhat za nižších teplot, kdy je difuze mědi nižší a tím je omezena tvorba silicidů [34] a [33]. Rozdílné chování je pozorováno například u depozice stříbra na křemíku, které se substrátem nereaguje. Z toho důvodu je pozorován růst pravidelných vrstev při vyšší teplotě než 300 °C [28] a [29].

Dalším požadavkem pro epitaxní růst Cu(100) je přítomnost vodíku na křemíku, tj. H-terminovaného Si(100). Pokud tato podmínka není splněna, detekujeme na atomárně čistém Si(100) růst Cu(111) [29] a [32], který může zásadně ovlivňovat vlastnosti tenkých vrstev na Cu/Si systému. Mezi tyto vlastnosti patří rozdíl v magnetických vlastnostech železa, které na Cu(100) může vytvořit paramagnetickou fázi, zatímco na Cu(111) vždy feromagnetickou. Oproti systému Cu/Si(100) je u Cu/H-Si(100) pozorováno poměrně rovné rozhraní, což je pravděpodobně způsobené omezenou difuzí v důsledku hydrogenovaného substrátu [29]. Porovnání invertovaných difrakčních obrazců vrstev Cu(111) a Cu(100) o tloušťce 130 nm připravených na Si(100), resp. H-Si(100) je včetně naměřených difraktogramů na obr. 3.4. Na difrakčním obrazci Cu(111) je patrné, že se skládá ze dvou šestiúhelníků, které jsou vůči sobě pootočený o 90°. Tento jev je způsoben substrátem, na němž je Cu(111) připravená. Povrch Si(100) je totiž tvořen doménami, kde vzájemně sousedící domény jsou vůči sobě otočeny o 90°, a proto je možné na fluorescenčním stínítku pozorovat dvanáctiúhelník Cu(111).

Protože mezi Cu a Si je rozdíl mřížkových konstant až 33,4 %, dochází k rotaci Cu(100) vůči Si(100) o 45° (u systému Cu(111) na Si(111) odpovídá rotace rovin 30°). Důsledkem rotace dojde k redukci mřížkových konstant z 33,4 % na 6,0 % a lze tak pozorovat epitaxní růst Cu(100) na H-Si(100) v UHV podmínkách [21], [32] a [35]. Navíc během přípravy H-Si(100) je nutné dbát na vysokou čistotu nástrojů a přesnost všech provedených kroků. Ukázalo se totiž, že i stopové koncentrace železa, chromu nebo niklu (0,1 % až 1 %) na křemíku mohou zapříčinit tvorbu až 1 nm tlustých silicidů. Tyto silicidy zabraňují růstu Cu(100), což další depozicí vede k tvorbě sloupcovitých vrstev Cu(111) [35].



Obrázek 3.4: (a) Rentgenový difraktogram pořízený z 200 nm tlustých vrstev Cu(111) připravených na atomárně čistém Si(100) (vlevo). Invertovaný LEED obrazec vrstvy Cu(111) o tloušťce 130 nm připravené na Si(100) (vlevo). Červeně a žlutě ohrazené body odpovídají jednotlivým šestiúhelníkům, které Cu(111) charakterizují. (b) Rentgenový difraktogram pořízený z vrstev Cu(100) o tloušťce 100 nm připravených na H-terminovaném Si(100) (vpravo). Invertovaný LEED obrazec vrstev Cu(100) o tloušťce 130 nm připravených na H-Si(100) (vpravo). Difraktogramy byly převzaty z [32] a LEED obrazce naměřeny na TU Wien. Elektronový primární svazek dopadaly na připravené vrstvy s energií 130 eV.

Kromě kontaminantů významně ovlivňuje vlastnosti vrstev teplota substrátu, při níž depozice probíhá. Jak bylo uvedeno v předešlé sekci 3.2, při teplotě vyšší než 200 °C dochází k přeměně Cu(100) na Cu₃Si. Při nízkých teplotách okolo 0 °C je pozorován růst polykrystalických měděných vrstev charakteristických kruhovým difrakčním obrazcem. V případě depozice mědi při RT byl difrakčním obrazcem dokázán 3D růst měděných vrstev na H-Si(100). Po depozici 100 nm Cu byla pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) pozorována zrna o průměru až 50 nm. Díky přítomnosti těchto zrn dosahovala drsnost povrchu hodnoty až 0,95 nm [34].

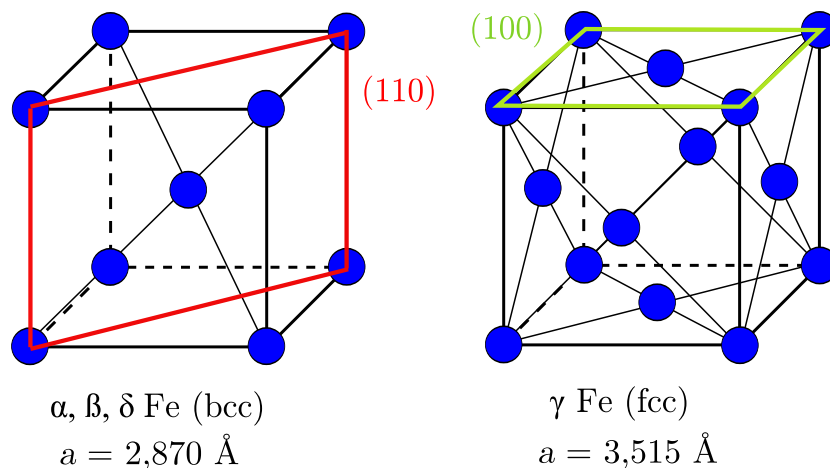
3. MĚĎ (CU)

4. Železo (Fe, resp. Fe₇₈Ni₂₂)

Železo (Fe) je kovem z 8.B skupiny periodické soustavy prvků a z průmyslového hlediska patří již po staletí mezi nejvýznamnější materiály. V přírodě se většinou vyskytuje ve formě oxidů a v čisté formě může vytvářet dvě krystalické soustavy (čtyři fázové modifikace):

- bcc (z angl. body-centered cubic = prostorově centrovaná krychlová buňka) - α Fe, β Fe, δ Fe s mřížkovou konstantou 2,870 Å.
- fcc (face-centered cubic = plošně centrovaná krychlová buňka) - γ Fe s mřížkovou konstantou 3,515 Å [31].

Obě tyto krystalografické soustavy jsou zobrazené na obr. 4.1, kde levý model představuje elementární buňku bcc tvořenou dvěma atomy železa ($1+8\cdot\frac{1}{8}$), zatímco model vpravo je elementární buňka fcc tvořená čtyřmi atomy železa ($8\cdot\frac{1}{8}+6\cdot\frac{1}{2}$). Na rozdíl od β Fe (ferit β) jsou bcc struktury α Fe a δ Fe významnými feromagnetickými fázemi. Naproti tomu fáze β Fe a železo γ jsou paramagnetické.



Obrázek 4.1: Krystalické modifikace železa - feromagnetické bcc (vlevo) a paramagnetické fcc Fe (vpravo).

Běžným způsobem, jakým lze připravit paramagnetickou fázi železa z původně feromagnetického α Fe, je žíhání železa. Feromagnetická α Fe je při ohřevu stabilní až do teploty 769 °C, též nazývána Curieova teplota T_C pro Fe, jejímž překonáním se spontánní magnetizace materiálu rovná nule, tj. je detekována změna z feromagnetické fáze (α Fe) na paramagnetickou fázi (β Fe). Během této přeměny magnetických vlastností není pozorována změna krystalické struktury železa. Pozoruhodné chování je zaznamenáno při

4. ŽELEZO (Fe, RESP. Fe₇₈Ni₂₂)

dalším zahřívání feritu β , kdy dochází k překročení teploty 912 °C. Železo překrystalizuje z bcc na fcc krystalickou soustavu a vytváří γ Fe, přičemž materiál si zachovává paramagnetické vlastnosti. Poslední transformace Fe je pozorována v okamžiku, kdy teplota přesáhne hodnotu 1394 °C. Z paramagnetického fcc uspořádaného γ Fe se stává δ Fe, jehož krystalická struktura a magnetické vlastnosti jsou stejné jako v případě α Fe, tj. bcc a feromagnetické.

Z předešlého textu vyplývá, že z feromagnetického α Fe lze získat paramagnetické γ Fe pomocí termální přeměny. V praxi však nelze využít tento způsob přípravy, neboť kvůli vysoké teplotě (912 °C) nebylo nalezeno jeho adekvátní využití. Protože ve vývoji záznamových médií je třeba vytvářet neustále hustější zápisy, je přítomnost α i γ Fe zásadním požadavkem. Proto posledních 30 let je věnováno úsilí k nalezení odpovídajícího substrátu, s jehož pomocí by bylo možné připravit fcc železo a dále prozkoumat jeho vlastnosti. Kromě studií přípravy γ Fe, kterým se věnovaly následující publikace [37], [38], [39], [40] [41], se mnohé zabývaly využitím některých post-depozičních úprav sloužících k modifikaci tohoto materiálu [1], [2] a [42].

4.1. Metastabilní železo na Cu(100) (Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100))

Studiem růstů železa na různých substrátech bylo dokázáno, že lze připravit fcc železo na substrátu Cu(100). Tvorba fcc Fe na Cu(100) byla umožněna díky menšímu rozdílu mřížkových konstant mezi fcc Fe a Cu(100). Ten dosahoval pouze 2,8 %, zatímco v případě bcc Fe a Cu(100) se rovnal 20,6 %. Tímto požadavkem bylo sice docíleno vhodných podmínek pro růst fcc vrstev, kdy mezi substrátem a deponovanými vrstvami nedochází k tak velkému napětí, ukázalo se však, že s rostoucím počtem vrstev se zvyšuje vzdálenost mezi jednotlivými atomárními rovinami a vzrůstá tak napětí mezi vrstvami a substrátem [37]. Protože chování systému je popsáno pseudomorfním růstem, je po depozici jistého počtu kompletních vrstev pozorována přeměna růstu z módu vrstvy po vrstvě v 3D růst.

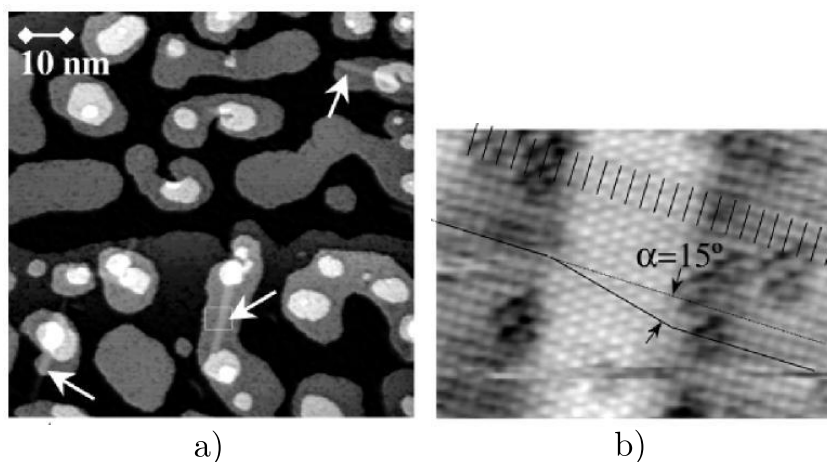
Např. Clarke a kol. [37] a Bland a kol. [38] úspěšně připravili na monokrystalu Cu(100) 7 ML a 2 ML fcc Fe, avšak jeho vlastnosti nesprávně klasifikovali jako feromagnetické.

Další významný posun v porozumění systému fcc Fe/Cu(100) provedli Thomassen a kol. [39], kterým se podařilo rozdělit průběh růstu Fe na monokrystalu Cu(100) do třech různých oblastí, během nichž bylo pozorováno různé chování vrstev železa. Do tloušťky 5 ML, kdy docházelo ke srůstům ostrůvků železa, byla detekována rostoucí Kerrova ellipticity, což poukazovalo na feromagnetické vlastnosti vrstev. V rozmezí 5 až 11 ML byly detekovány sice napjaté vrstvy rostoucí v módu vrstvy po vrstvě, ale jejich globální chování bylo charakteristické paramagnetickými vlastnostmi. Překročením tloušťky 12 ML došlo vlivem tvorby dislokací ke změně uspořádání z fcc(100) na bcc(110) a začal převládat 3D růst vrstev. Se změnou krystalické struktury byly pozorovány feromagnetické vlastnosti. Thomassen proto vyvodil závěr, že při tloušťce 11 ML lze pozorovat systém charakterizovaný fcc uspořádáním s povrchovým magnetismem, zatímco vrstvy nacházející se pod povrchem jsou paramagnetické.

Stejně jako v předešlých případech se nejednalo o správné definování systému fcc Fe/Cu(100). Thomassen ale dokázal v závislosti na tloušťce vrstev železa rozlišit tři nezávislé oblasti, v nichž mělo Fe různé strukturní i magnetické vlastnosti. Zároveň byl jedním z prvních, kteří během depozice železných vrstev využili asistenci CO pozadí ($p = 7 \times 10^{-8}$ Pa zatímco $p_B = 2 \times 10^{-8}$ Pa) pro stabilizaci vrstev.

4.1. METASTABILNÍ ŽELEZO NA CU(100) ($\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$)

Správný popis systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ byl interpretován až v publikaci [40], kde povrchový magnetismus již nebyl přisuzován γ fázi, ale α fázi. Použitím techniky STM totiž byla u kritické tloušťky, tj. okolo 11 ML, prokázána přítomnost napjatých nukleačních center s $\text{bcc}(110)$ uspořádáním. Protože tato centra dosahují délky až několika stovek nm a na šířku měří 2 nm, v literatuře jsou mnohdy nazývány jehlami. Důsledkem existence těchto center jsou řady atomů tvořící tyto feromagnetické oblasti pootočený o 15° vůči orientaci řad tvořící fcc uspořádání. Snímek pořízený rastrovacím tunelovacím mikroskopem (STM) těchto bcc jehel v fcc uspořádání je zobrazen na obr. 4.2 a) a na obr. 4.2 b) je zachycen detail atomárního rozlišení jedné z jehel.



Obrázek 4.2: (a) STM snímek po depozici 7 ± 1 ML Fe na monokrystalu $\text{Cu}(100)$. Mírně světlejší pruhy odpovídají bcc jehlám, které vytvářejí malé 3D ostrůvky. (b) Detail snímku bcc jehly s atomárním rozlišením pořízený STM, kde je zřetelné natočení atomárních řádků bcc vůči fcc o 15° . Upraveno z [40].

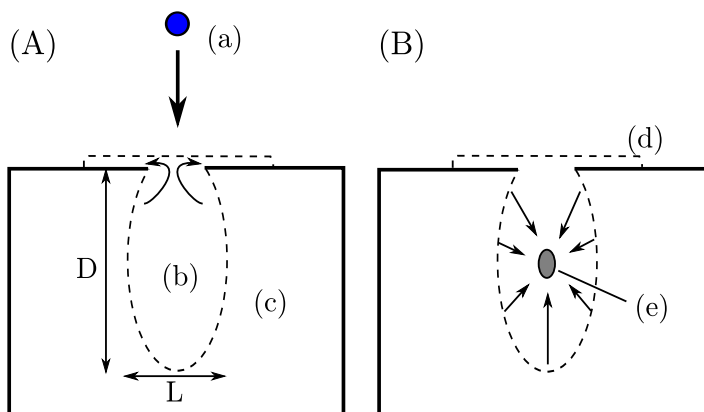
Depozicí dalších vrstev je pozorována stále větší napjatost v bcc centrech, která má za následek samovolnou přeměnu systému v α Fe. Porovnájí-li se nukleační centra před fázovou přeměnou s bcc uspořádáním po transformaci, je patrný enormní rozdíl v napjatosti obou systémů. V případě transformovaných vrstev se jedná o relaxované α Fe, jehož natočení vůči atomárním řádkům fcc je $19,5^\circ$ oproti 15° v případě napjatých jehel. Kromě tohoto zajímavého chování Biedermann [40] předpokládal, že zavedením ozařování vrstev γ Fe ionty by systému byla předána jistá energie, která by mohla vyvolat záměrnou transformaci systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$.

Dalším studiem růstu fcc $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ se zabýval Rupp [43], který podle [39] rozlišil růst $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ do tří stádií. V prvním stádiu byl růst (od 2 do 4 ML) charakterizovaný objemovým feromagnetismem způsobeným napjatými bcc vrstvami. Od tloušťky 5 do 10 ML jsou vrstvy tvořeny paramagnetickým fcc Fe, které často bývají proloženy napjatými bcc centry. Poslední stádium nastane od tloušťky vrstev železa větších než 10 ML, kdy je pozorována spontánní konverze z fcc na relaxované bcc uspořádání [43].

Zásadním průlomem v chování systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ však bylo objevení záměrné feromagnetické transformace, která již byla avizována Biedermannem [40], avšak její demonstrace byla provedena právě Ruppem [42]. Rupp v experimentu ozařil povrch metastabilních vrstev $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ o tloušťce 1,5 nm ($8,5 \pm 0,5$ ML) iontovým svazkem a analýzou pomocí STM prokázal významnou modifikaci γ Fe α Fe, která byla doprovázena změnou magnetických vlastností z paramagnetických na feromagnetické [42]. Princip transformace vyvolané iontovým svazkem spočívá v přenosu velké kinetické energie primárních iontů

4. ŽELEZO (FE, RESP. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$)

atomům Fe, jejímž důsledkem dochází k roztavení malého objemu materiálu v blízkosti dopadu kladně nabitě částice. I když je rozdíl mezi volnou energií fcc a bcc Fe velmi malý ($\approx 1,3$ meV), je několik pikosekund po roztavení pozorována rekrytalizace v α Fe díky překonání energetické bariéry mezi oběma krystalickými strukturami. Navzdory fcc pozadí bylo poté pozorováno lokální bcc uspořádání. Popsaný proces transformace z γ Fe na α Fe je zakreslen na obr. 4.3.



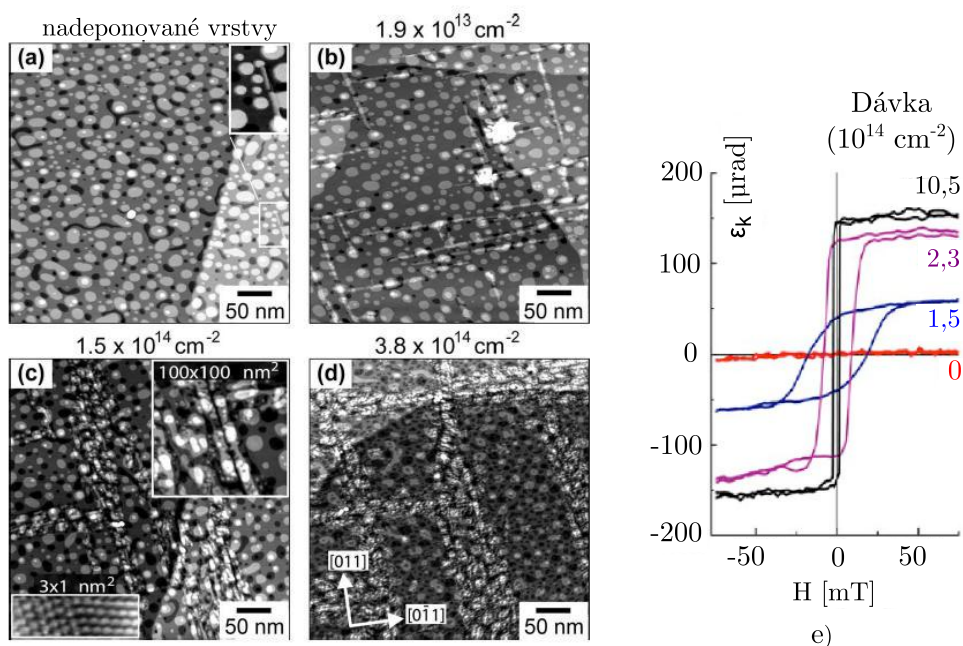
Obrázek 4.3: Princip transformace γ Fe/Cu(100) vyvolané dopadem iontů. (A) Zobrazuje okamžik dopadu iontu (a) na paramagnetické vrstvy (c). Dopadem iontu dochází k roztání interakčního objemu Fe vrstvy (b), což má za následek vytečení taveniny na povrch γ Fe (ve směru šipek). D a L označují hloubku a šířku interakčního objemu. (B) Zachycuje proces rekrytalizace, kdy tavenina (d) chladne a vytváří bcc zárodky (e). Aplikováním vyšší dávky iontů je umožněn růst větších feromagnetických celků. Překresleno z [44].

Rozměry vytvořeného feromagnetického zárodku jsou sice omezeny velikostí roztaveného objemu, ale důsledkem transformace sousedních paramagnetických oblastí tyto vrstvy srůstají a vytvářejí větší feromagnetické objekty. Během experimentu bylo ukázáno, že pro transformaci nelze využít ionty jakékoliv hmotnosti, neboť He^+ jsou příliš lehké a tudíž jejich dopad na vrstvy γ Fe tuto fázovou přeměnu neumožní. V experimentu bylo využito iontů Ar^+ o energii 2 keV, kterými byly vrstvy ozářeny. Ke klasifikaci míry transformace bylo využito zařízení STM a pro měření magnetických vlastností SMOKE (Surface magneto-optic Kerr effect). Na obr. 4.4 jsou zobrazeny snímky ozářených vrstev ionty Ar^+ pořízené pomocí STM, kde a) je iontovým svazkem nemodifikovaný systém Fe/Cu(100), zatímco b)-d) představuje ozářené vrstvy příslušnou dávkou iontů. Vliv aplikované dávky na změnu magnetických vlastností vrstev je patrný z grafu na obr. 4.4 e).

Použitím iontů s vyšší dopadovou energií, tj. 5 keV, bylo u vrstev o tloušťce do 11 ML prokázáno větší promíchávání atomů železa se substrátem. Protože atomy mědi omezují schopnost železa rekrytalizovat v bcc uspořádání, byly proto získány vrstvy s menší koncentrací feromagnetických oblastí.

Z uvedených důvodů proto následoval výzkum s cílem vytvoření tlustších vrstev paramagnetického Fe, u něhož by byl tento mechanismus promíchávání potlačen. Úspěchu bylo dosaženo depozicí systému Fe/Cu(100) za asistence přítomné CO atmosféry podle [39] a [45], kdy bylo při tlaku $7,5 \times 10^{-8}$ Pa připraveno až 22 ML γ Fe [1]. Princip stabilizace růstu vrstev spočívá v disociaci CO molekul na povrchu Fe na atomy uhlíku a kyslíku. Atomy C následně obsazují intersticiální místa v mřížce fcc železa a přispívají k objemové stabilizaci růstu Fe. Atomy kyslíku zůstávají na svrchní vrstvě Fe a přispívají k povrchové stabilitě fcc mřížky, kde vytvářejí superstrukturu kyslíku $c(2 \times 2)$. Nákres takového 22 ML

4.1. METASTABILNÍ ŽELEZO NA CU(100) ($\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$)



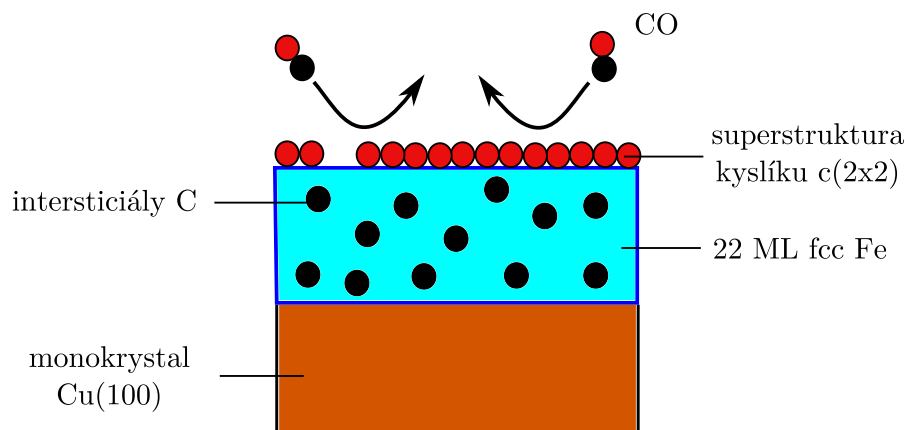
Obrázek 4.4: Snímky 8 ML tlustých vrstev systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ pořízené pomocí STM. (a) V UHV připravené nemodifikované vrstvy. [(b)-(d)] Systém vrstev modifikovaných pomocí 2keV svazku Ar^+ . Konkrétní aplikovaná dávka iontů je uvedena nad každým ze snímků. Na horním snímku v (c) je zobrazeno bcc-fcc rozhraní. Ve stejném snímku jsou patrné přes 100 nm dlouhé bcc jehly, jejichž četnost se s dávkou iontů zvyšuje. (e) Graf zobrazující závislost Kerrovy ellipticity na vnějším magnetickém poli a aplikované dávce Ar^+ . Červená křivka představuje nemodifikované vrstvy Fe a černá křivka odpovídá dávce $10,5 \times 10^{14}$ iontů/ cm^2 , která vrstvy nejvíce transformovala. S rostoucí dávkou iontů je pozorována zvyšující se magnetická saturace a zmenšující se koercitivita pole. Upraveno z [42].

tlustého systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ je zobrazen na obr. 4.5. Ke změně v systému dochází tehdy, kdy kyslík na povrchu vytvoří dostatečně tlustou vrstvu. Ta začne bránit další disociaci CO a dochází tak k zastavení přísunu uhlíku do intersticiálních pozic v fcc mřížce. Tím je přerušena stabilizace Fe, a proto při tloušťce 23 ML následuje samovolná feromagnetická transformace [1], [46]. Stejně jako v případě vrstev bez pomoci CO byla i u tohoto systému prokázána transformovatelnost dopadem iontů [1].

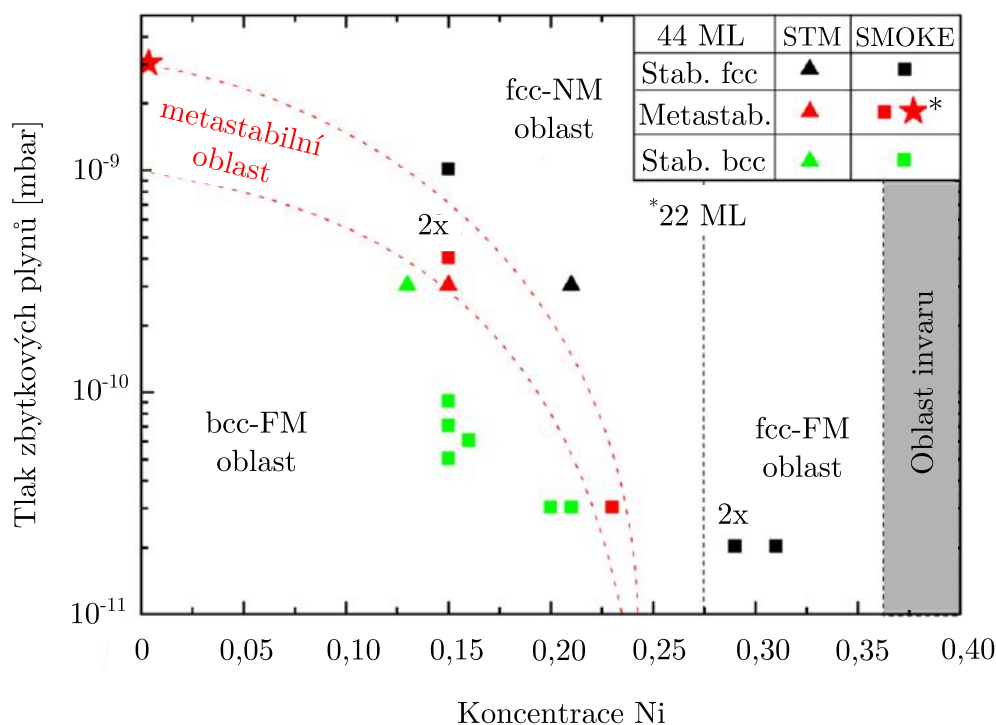
Protože se předpokládalo, že dalšími depozicemi čistého Fe již nelze dosáhnout vrstev tlustších než 22 ML, přistoupilo se k depozicím železa ve formě slitin. V případě Fe-Ni slitin bylo experimentálně ověřeno, že nikl krystalizující v fcc uspořádání působí jako stabilizátor růstu paramagnetického Fe, a proto se podařilo připravit tlustší vrstvy [1]. Na předešlou práci navázal Gloss a kol. [2], kterým se podařilo připravit systém $\text{Fe-Ni}/\text{Cu}(100)$ o tloušťce 44 ML. Na základě výsledků pořízených technikami STM, SMOKE a LEED Gloss vytvořil fázový diagram zobrazující závislost strukturních a magnetických vlastností na procentuální koncentraci niklu v $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(100)$ a tlaku zbytkových plynů v UHV aparatuře. Tento diagram zobrazený na obr. 4.6 hraje pak zásadní roli v pochopení vlastností systému $\text{Fe-Ni}/\text{Cu}(100)$. Díky tomuto diagramu lze nyní podle depozičních parametrů předpokládat vlastnosti připravených vrstev.

Kromě růstů systémů $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(100)$ se Gloss zabýval i jejich transformacemi [2], [47]. Studiemi materiálu $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ o tloušťce 44 ML, který byl vytvořen v pří-

4. ŽELEZO (FE, RESP. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$)



Obrázek 4.5: Nákres 22 ML tlustého systému Fe/Cu(100), který je stabilizovaný uhlíkem. Nad povrchem jsou zakresleny molekuly CO, které se disociují při kontaktu s Fe povrchem. Ten je pokryt superstrukturou kyslíku (2×2), která omezuje průchod uhlíku do vrstev, které stabilizuje. Upraveno z [46].

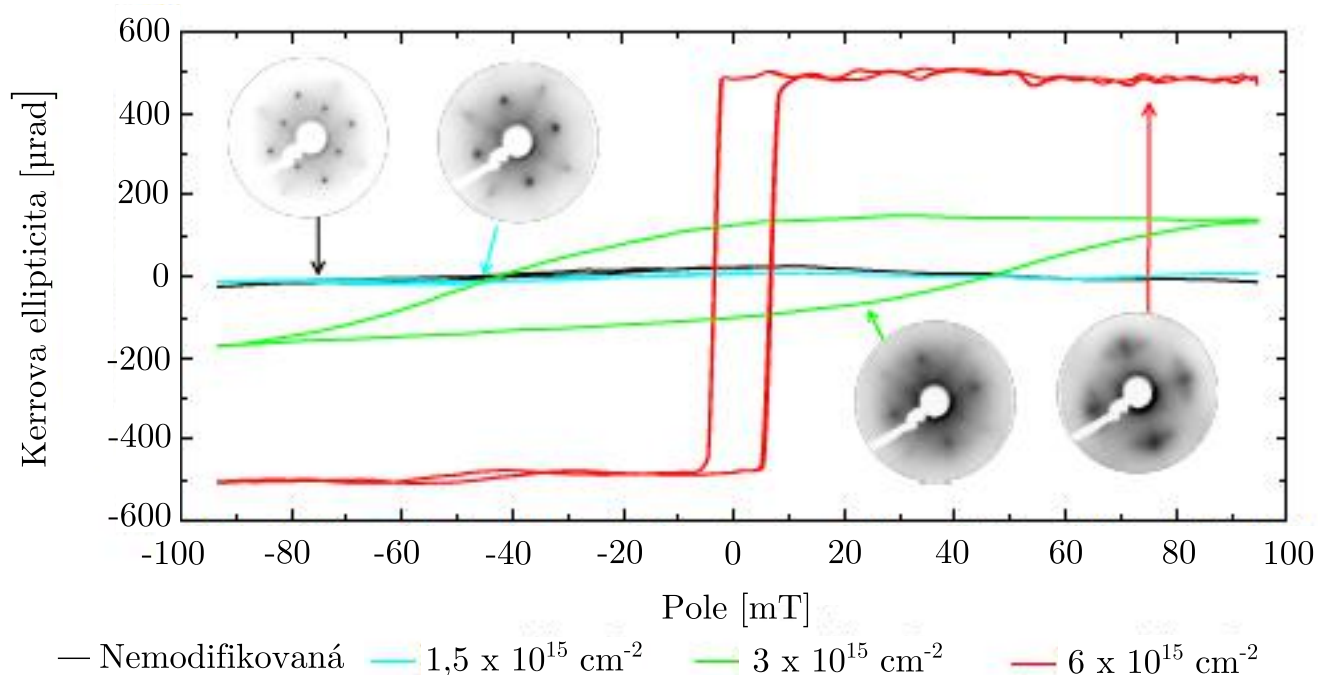


Obrázek 4.6: Experimentálně ověřený fázový diagram $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(100)$ zobrazující závislost strukturních a magnetických vlastností na koncentraci Ni tlaku zbytkových plynů. Diagram je tvořen 4 znázorněnými oblastmi - metastabilní, fcc nemagnetickou (paramagnetickou), bcc feromagnetickou a fcc feromagnetickou. Upraveno z [2].

tomnosti CO při tlaku 1×10^{-9} mbar, bylo po depozici prokázáno jeho fcc uspořádání. Aplikací dávek iontů byla pomocí LEED zaznamenána jeho postupná modifikace, jehož změny vlastností byly změřeny technikou SMOKE. Výsledky provedeného experimentu jsou znázorněny v grafu na obr. 4.7, kde je patrný enormní rozdíl ve vlastnostech modifikovaných vrstev. S rostoucími dávkami iontů byla detekována zvyšující se saturace

4.1. METASTABILNÍ ŽELEZO NA CU(100) ($\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$)

ellipticity, jejíž velikost je úměrná feromagnetickým vlastnostem studovaných materiálů. Ellipticita dosáhla mezní hodnoty okolo 500 μrad po ozáření dávkou 6×10^{15} iontů/ cm^2 . Dalším ozařováním byl však zaznamenán její pokles z důvodu odprašení transformovaných Fe-Ni vrstev.



Obrázek 4.7: Záznam transformace 44 ML tlustých vrstev systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$. K ozáření byly využity ionty Ar s dopadovou energií 2 keV. Z LEED obrazce připravených paramagnetických vrstev je patrné pravidelné fcc uspořádání (černá křivka), které je s dávkou dopadajících iontů významně modifikováno na bcc. Maximální hodnota saturace byla způsobena dávkou 6×10^{15} iontů/ cm^2 , která je v grafu znázorněna červenou křivkou. Upraveno z [47].

4. ŽELEZO (FE, RESP. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$)

5. Experimentální část

5.1. Úvod k experimentální části

V úvodu předložené diplomové práce bylo zmíněno, že tato práce je z hlediska dalšího výzkumu zásadním posunem vpřed. Nejedná se totiž pouze o přípravu paramagnetických vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na monokrystalu $\text{Cu}(100)$, nýbrž na substrátu $\text{Si}(100)$. Nelze sice přímo deponovat slitinu železa a niklu na $\text{H-Si}(100)$, ale zavedením mezivrstvy epitaxně narostlé $\text{Cu}(100)$ je umožněna tvorba paramagnetických vrstev na hydrogenovaném $\text{Si}(100)$. Monokrystaly jsou ve fyzice povrchů považovány za ideální substráty, protože nedisponují takovým množstvím strukturních defektů jako v UHV připravené vrstvy. Navíc jsou využívány jako prostředí, na němž je prováděn fundamentální výzkum. Naproti tomu jsou značně vysoké jejich výrobní náklady a nelze je využít pro širší pole aplikací. Protože $\text{Si}(100)$ je jeden z materiálů v polovodičovém průmyslu, lze proto účinnými litografickými postupy systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ zavádět do různých oblastí výzkumu.

Jak již bylo zmíněno, publikace vznikla v rámci spolupráce mezi TU Wien a VUT (Výzkumnou infrastrukturou CEITEC Nano) v Brně, kde byly využívány aparatury pracující v UHV podmínkách. K charakterizaci tenkých vrstev nebyly vždy použity identické techniky, neboť obě pracoviště nedisponují stejnými zařízeními. Například k určení čistoty povrchu $\text{Si}(100)$ byla na TU Wien využita spektroskopie Augerovými elektrony (AES), zatímco ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano byla použita rentgenová fotoelektro- nová spektroskopie (XPS). Nejzásadnějším rozdílem mezi oběma vědeckými centry byl způsob přípravy vhodného substrátu, kterým byl $\text{Si}(100)$. Na rakouské škole se pro úpravu křemíku použilo leptání v 10% vodném roztoku HF, naproti tomu v Brně bylo využito žíhání v UHV podmínkách. Celý průběh výzkumu, použité techniky a především získané výsledky jsou podrobně popsány v následujících sekcích.

5.2. Postup přípravy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech

Z důvodu poměrně složité přípravy paramagnetických struktur $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ musel být celý postup rozdělen do mnoha kroků. Všechny provedené kroky včetně feromagnetické transformace jsou vypsány v následujícím seznamu, který je doprovázen schematem na obr. 5.1.

- a) Příprava vhodného substrátu ($\text{Si}(100)$).
- b) Leptání $\text{Si}(100)$ v HF.
- c) Žíhání $\text{Si}(100)$ v UHV podmínkách.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

- d) Hydrogenace Si(100).
- e) Příprava mezivrstvy Cu(100) na H-Si(100).
- f) Depozice fcc Fe₇₈Ni₂₂ na Cu(100)/H-Si(100).
- g) Transformace paramagnetických vrstev Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100) pomocí iontového svazku.
- h) Charakterizace ozářených struktur.

Ze schematu je patrné, že pro růst Cu(100) na Si(100) se musí nejprve odstranit nativní SiO₂ a poté připravit hydrogenovaný křemík H-Si(100). V současné době jsou k dispozici dva způsoby, jak lze tento vzorek připravit a oba jsou zobrazeny ve schematu:

- a) → b) - po odleptání oxidu křemičitého následuje hydrogenace povrchových atomů Si z roztoku HF [18].
- a) → c) → d) - odstranění oxidu křemičitého flešováním (získ chemicky čistého Si(100)) a poté in situ hydrogenace (vodíkovými radikály nebo pomocí vodíkového plazmatu).

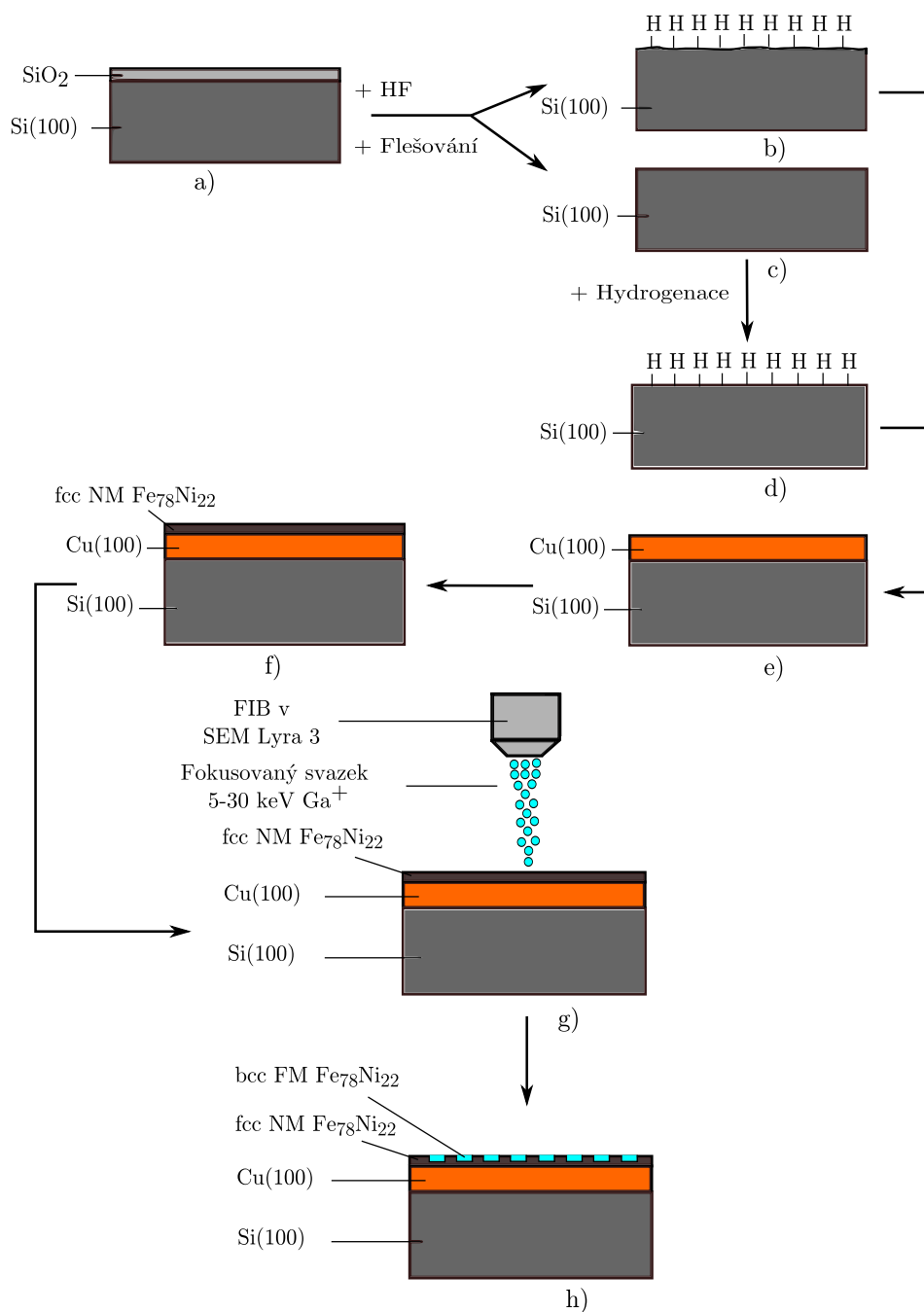
5.3. Příprava Si(100) na TU Wien

Běžně se pro práci s křemíkem využívá laboratoří čistých prostor, jejichž využitím nedochází ke kontaminacím křemíkového substrátu. Protože TU Wien tuto laboratoř nevlastní, bylo nutné optimalizovat celý proces přípravy tak, aby se zamezilo kontaktu mezi špinavým vybavením a Si(100). Ukázalo se, že nelze pro odstranění SiO₂ aplikovat metodu flešování vedoucí k získu chemicky nejčistšího křemíku [25]. Hlavním důvodem bylo nedostatečné vybavení UHV aparatury, která byla omezována poměrně nízkou teplotní odolností manipulátoru s maximální dosažitelnou teplotou 700 °C. Překročením této teploty by následovalo porušení manipulátoru. Navíc by při takto nízké teplotě z povrchu vzorku desorbovaly pouze nečistoty na bázi H₂O, O₂, CO aj. namísto SiO₂ a karbidů (okolo 1250 °C). Proto byla použita „mokrý“ metoda, která spočívala v leptání ve vodném roztoku HF. Vzhledem k nebezpečnosti této chemické sloučeniny byly využívány veškeré bezpečnostní prvky - chemické a nitrilové rukavice, pevná obuv, plášť, nitrilová zástěra, plastové brýle a bezpečnostní štít. Mezi další opatření pro úpravu křemíku pomocí HF patřila manipulace výhradně s plastovými pinzetami a kádinkami. Tento krok vedl nejen k potlačení kontaminace křemíku kovy [21], ale zabránilo se leptání skla. Kato et al. ukázal [48], že velmi malé množství Ni (pomocí AES určeno 0,35 až 0,95% poměr Ni vůči Si) způsobuje změnu rekonstrukce Si(100)-(2×1) na (2×n), kde (6 < n < 10). Tato změna rekonstrukce má pak zásadní vliv na vlastnosti tenkých vrstev deponovaných na povrchu křemíku.

5.3.1. Postup přípravy

Proces přípravy H-Si(100) nevznikl pouhým převzetím ověřeného postupu z mnoha předchozích publikací [18], [19], [21], [23] a [24], ale byl speciálně modifikován pro prostředí na TU Wien. V této sekci je nastíněn kompletní postup přípravy, zatímco odůvodnění jednotlivých kroků v postupu jsou rozebrány v následující sekci 5.3.2.

Příprava vyleptaného a hydrogenovaného Si(100) vyžadovalo následující postup:



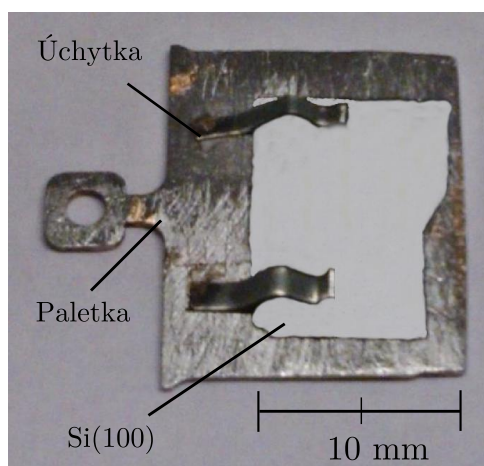
Obrázek 5.1: Postup přípravy paramagnetických vzorků určených k feromagnetické transformaci vyvolané ozářením vrstev iontovým svazkem. (a) Příprava Si(100), (b) leptání Si(100) v HF + získání H-Si(100), (c) žhánění v UHV podmínkách (flešování), (d) hydrogenace křemíku, (e) příprava mezivrstvy Cu(100)/H-Si(100), (f) depozice NM fcc Fe₇₈Ni₂₂ na Cu(100)/H-Si(100), (g) ozáření paramagnetických vrstev pomocí iontového svazku, (h) získání feromagnetických struktur + charakterizace vrstev po transformaci. Pozn. obrázky nejsou v měřítku.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

- Vzorek o maximálních rozměrech $10 \times 12 \text{ mm}^2$ byl uchopen plastovou pinzetou a dostatečně ofouknut pomocí N_2 nebo Ar, čímž došlo k odstranění prachových zrn z povrchu Si.
- Křemík byl poté ponořen do 20 cm^3 10% roztoku HF, v němž se leptal 2,5 minuty. V průběhu leptání musel být vzorek držen pinzetou ve svislé poloze a pomalu se s ním kroužilo. Během této doby došlo k odstranění SiO_2 a k hydrogenaci povrchu křemíku (kapitola 2).
- Po uplynutí vymezeného časového intervalu byl vzorek vytažen z leptadla a přenesen do velké kádinky naplněné mili-Q vodou (demineralizovaná voda s čistotou 1 ppm) o objemu 250 cm^3 . Během veškerých přenosů mezi kádinkami musí být vzorek vždy ve svislé poloze, aby bylo zabráněno nasednutí nečistot na povrch Si(100).
- Ve velké kádince byl křemík omýván 15 s a pak přemístěn do prostoru umyvadla. Zde byly pomocí proudu mili-Q vody ze vzorku odstraněny poslední zbytky fluoru. Proces běžně probíhal 60 sekund.
- Po vytažení z prostoru umyvadla byly mnohdy na hranách vzorku lokalizovány malé vzduchové bublinky a kapičky vody. Obojí snižuje stabilitu hydrogenovaného křemíku (zrychlují opětovnou oxidaci Si), a proto byl vzorek řádně ofouknut pomocí N_2 nebo Ar.
- Následně byl H-Si(100) upnut pomocí tantalových úchytek do molybdenové paletky (na obr. 5.2) a přenesen do základací komory UHV aparatury. Celý proces přípravy musel být proveden velmi rychle, neboť podle [21] zůstává hydrogenovaný křemík při atmosférických podmínkách stabilní v řádech minut zatímco v UHV několik hodin.
- Základací komora se vzorkem byla čerpána až do hodnoty tlaku $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ a poté byla paletka se vzorkem transportována do UHV komory.
- Transportem docházelo k nezanedbatelnému nárůstu tlaku z $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ až na hodnotu $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Protože při takto vysokém tlaku nelze růst chemicky čisté vrstvy, byla proto aparatura zchlazena kapalným dusíkem, čímž se tlak ustálil na hodnotě $3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$.
- Posledním krokem úpravy byl ohřev vzorku na teplotu $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Na této teplotě byl křemík ponechán 30 minut a poté samovolně chladl na RT.

5.3.2. Důsledky použití předešlých kroků

V publikaci [21] bylo vyzdvíženo, že pravidelnost růstu vrstev Cu(100) na H-terminovaném Si(100) je zásadně ovlivněna nečistotami na povrchu substrátu, a proto byla doba leptání Si(100) v 10% roztoku HF experimentálně testována. Účelem leptání bylo odstranění nativního SiO_2 , hydrogenace Si povrchu a získání co nejrovnějšího substrátu s co nejnižším obsahem nečistot na povrchu. K dosažení optimálních podmínek byly testovány různé doby leptání v 10% HF: 60 s, 150 s a 300 s. Výsledky leptání pak byly charakterizovány pomocí spektroskopie Augerových elektronů (AES) a mikroskopem atomárních sil (AFM).



Obrázek 5.2: Molybdenová paletka s bodově přivařenými tantalovými úchytkami, které slouží k upnutí Si(100). Tato sestava byla využívána při experimentech na TU Wien.

AES

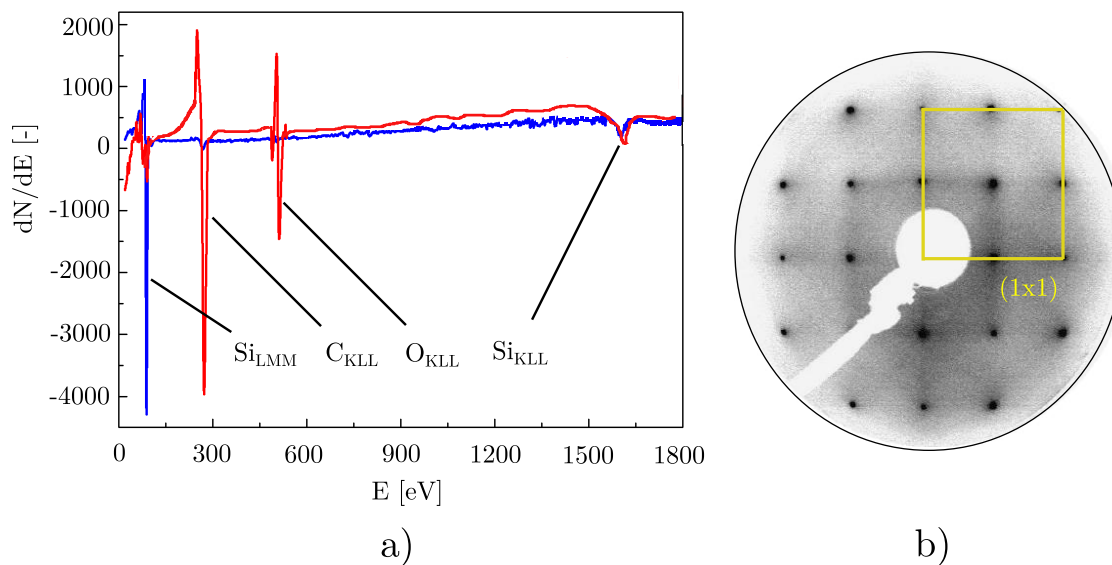
Prvním z kritérií, které rozhodovalo o délce leptání v roztoku HF, bylo množství uhlíku a kyslíku detekovatelné v UHV aparatuře na povrchu vyleptaného Si(100). K určení množství nečistot lokalizovaných na povrchu H-Si(100) sloužila AES, jejíž vyhodnocení bylo provedeno pomocí aplikace v programu ImageJ Auger Peak-to-Peak Height (APPH). AES byla změřena v UHV podmínkách po ukončení ohřevu vzorku na 100 °C, kdy z povrchu H-Si(100) byly desorbovány některé z nečistot. Mezi tyto kontaminanty napomáhající opakované oxidaci vyleptaného křemíku patřily H_2O , O_2 , CO a CO_2 , jejichž odstraněním byl znatelně snížen poměr nečistot. Pro snazší orientaci ve vykresleném spektru Augerových elektronů bylo třeba sledovat následující prvky, kde každý z nich má charakteristickou pozici píků:

- Uhlík (C_{KLL}) 272 eV.
- Kyslík (O_{KLL}) 503 eV.
- Křemík (Si_{LMM} a Si_{KLL}): 92 eV a 1619 eV.

Z poměrů velikostí píků a faktorů citlivosti jednotlivých prvků bylo vypočítáno procentuální množství nečistot lokalizovaných na povrchu křemíku. Ze změřených dat byla určena nejvhodnější délka leptání Si(100) v HF, která činila 150 s. Volba této hodnoty byla opodstatněna výsledky experimentů, během nichž bylo opakovaně detekováno nejmenší množství nečistot, tj. $\text{C}/\text{Si} = 6,0 \%$ a $\text{O}/\text{Si} = 1,3 \%$. V případě délky leptání 60 s přesáhl poměr C/Si hodnotu i 30 % a u 300 s 12,8 %. Pro srovnání Augerových spekter mezi neupraveným a 150 s leptaným křemíkem je na obr. 5.3 a) zobrazen graf, v němž jsou obě spektra vynesena. V případě neupraveného křemíku jsou nejvýraznější píky C_{KLL} a O_{KLL} (na pozicích 272 eV a 503 eV), které jsou zhruba 6×, resp. 3× větší než pík Si_{LMM} . Naproti tomu u vyleptaného vzorku je nejvýraznější pík Si_{LMM} na pozici 92 eV a velikost C_{KLL} a O_{KLL} vůči Si_{LMM} je zmíněných 6,0 % a 1,3 %. Postupem uvedeným v sekci 5.3.1 byl z křemíku odstraněn nativní oxid, čímž byly umožněny podmínky k hydrogenaci Si. Procesem hydrogenace vznikl H-terminovaný Si(100), který byl charakterizován povrchovým uspořádáním (1×1). Pomocí techniky LEED byl na fluorescenčním stínítku pozorován pravidelný a ostrý difrakční obrazec, jehož invertovaná podoba je zobrazena

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

na obr. 5.3 b). Elektrony, které vytvořily tuto difrakci, dopadaly na povrch Si s energií 130 eV a vytvořily uvedené H-Si(100)-(1×1) uspořádání.



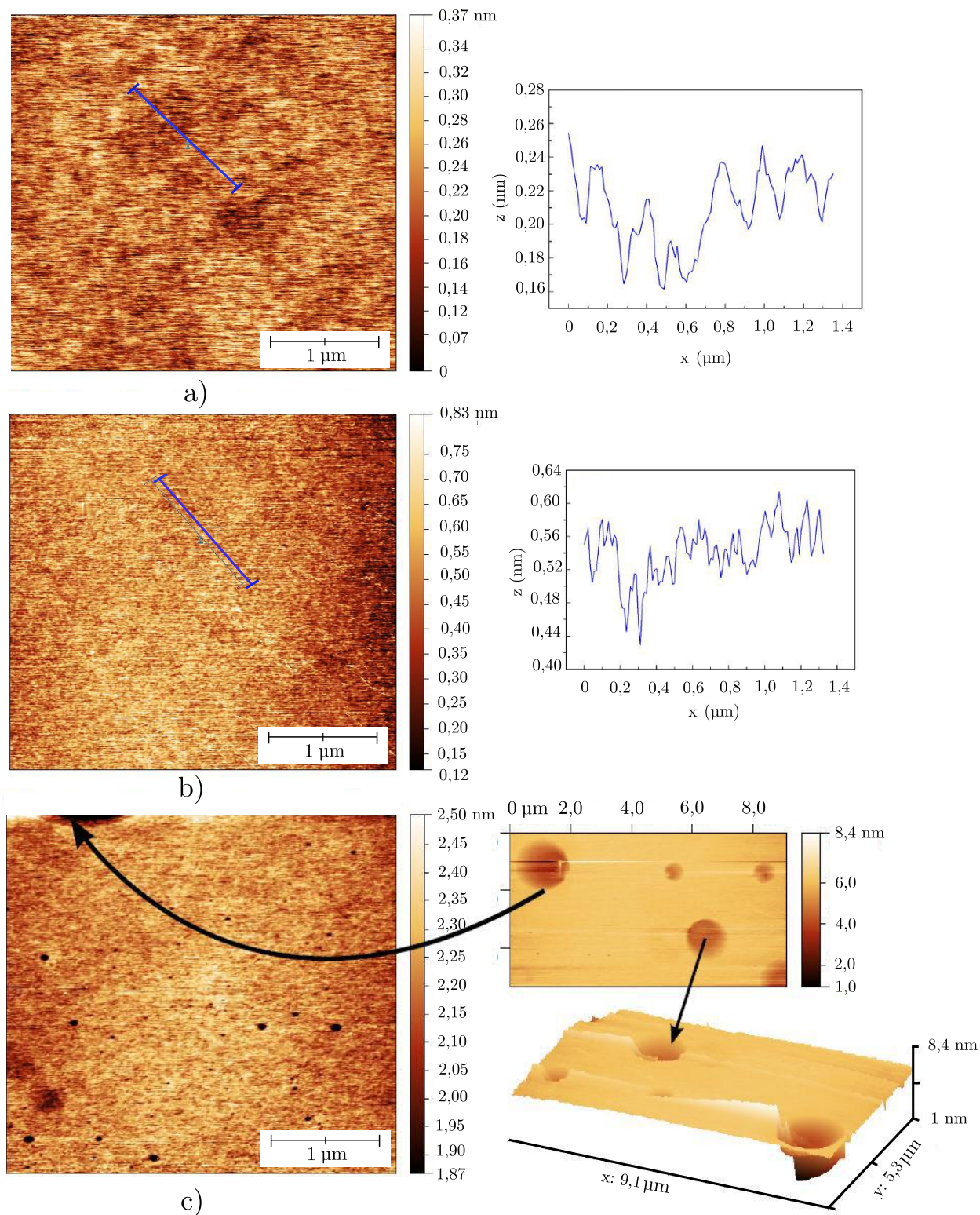
Obrázek 5.3: a) AES vyleptaného H-Si(100)-(1×1) (modrá linie) a chemicky neošetřeného Si(100) pokrytého nativním SiO₂ (červená linie). Spektrum bylo pořízeno svazkem elektronů o energii 3 keV. Z vynesených závislostí je zřetelná neporovnatelně vyšší čistota vyleptaného vzorku vůči referenčnímu měření s nemodifikovaným Si(100). (b) Invertovaný LEED obrazec pořízený z H-Si(100)-(1×1), který byl připravený leptáním v 10% roztoku HF po dobu 150 s. Obrazec byl vytvořen pomocí svazku elektronů dopadajících na vzorek s energií 120 eV. Na difrakčním obrazci je žlutou barvou vyznačeno uspořádání (1×1), které vzniklo důsledkem navázání vodíku.

AFM

Druhým kritériem, které rozhodovalo o kvalitě vyleptaného křemíku, bylo vyšetření topografie chemicky upravených substrátů pomocí AFM. Na obr. 5.4 jsou znázorněny snímky povrchu, které byly pořízeny okamžitě po vyleptání vzorků pomocí AFM Asylum Research Cypher. Na snímku (a) se nachází neleptaný povrch, (b) 150 s leptaný křemík a (c) 300 s leptaný křemík. Neleptaný křemík na snímku (a), jehož povrch je pokryt vrstvami nativního oxidu křemičitého, se vyznačoval poměrně plochým povrchem, jehož drsnost dosahovala hodnoty 61,1 pm. Na snímku (b) se nachází záznam topografie křemíku, který byl leptán po dobu 150 s. Povrch substrátu se vyznačoval mírně kopcovitým povrchem, jehož velikost se promítla v drsnosti povrchu leptaného substrátu. Namísto předešlých 61,1 pm bylo sice dosaženo 89,2 pm, avšak celý povrch byl oproti (a) zbaven oxidu a hydrogenován. Posledním pořízeným záznamem topografie vyleptaných křemíků je snímek na obr. 5.4 (c), kde je zachycen nejdéle modifikovaný vzorek v roztoku 10% HF, tj. 300 s. Oproti křemíku na předešlém snímku, který byl leptán pouze poloviční dobu, byla pozorována tvorba polokoulí, které způsobila dlouhá doba leptání. Rozměry těchto důlků se velmi lišily a s narůstající dobou leptání se neustále zvětšovaly. V případě modifikace povrchu po dobu 300 s byla detekována tvorba polokoulí s průměrem v rozmezí 200 nm a 2 μ m a hloubkou až několika nanometrů. Díky přítomnosti těchto nehomogenit dosáhla drsnost povrchu hodnoty 101,1 pm, a proto takto připravený substrát nemohl být nadále využíván.

Na základě analýzy provedené pomocí LEED, AES a AFM bylo dokázáno, že leptání vzorku v 10% HF po dobu 150 s vedlo k zisku nejvhodněji připraveného substrátu.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

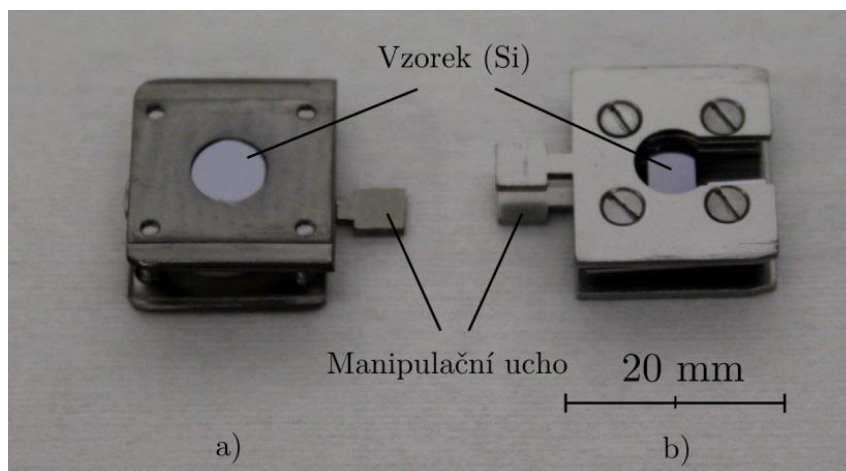


Obrázek 5.4: Soubor topografických záznamů pořízených pomocí mikroskopie atomárních sil ze vzorků, které byly leptány v 10% roztoku HF. a) Záznam z neleptaného Si(100) pokrytého vrstvami nativního oxidu včetně profilu povrchu. b) Topografie pořízená ze 150 sekund leptaného Si(100) včetně profilu povrchu. c) Záznam získaný z 300 sekund leptaného Si(100). Standardní záznam topografie je rozšířen o 3D snímek tohoto modifikovaného křemíku, na němž jsou patrné důlky, které vznikly důsledkem prodlouženého leptání. Šipkami jsou označeny vzájemně si odpovídající útvary v topografii a 3D pohledu.

5.4. Příprava H-Si(100) ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano

Cílem tvorby systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech bylo dosažení obdobných vlastností, jaké byly prokázány u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na monokrystalu $\text{Cu}(100)$ [2]. Protože na TU Wien nebylo možné odstranit nativní SiO_2 pomocí flešování, muselo být využito leptání v roztoku HF. Z kapitoly 2 zabývající se přípravou čistého $\text{Si}(100)$ však vyplynulo, že pouze flešováním lze získat atomárně rovný a chemicky čistý povrch. Z toho důvodu byly výzkum růstu a studium vlastností systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ přesunuty do Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano. Pro tyto účely byl vyhrazen prostor v systému UHV aparatur, v němž probíhala příprava substrátu metodou flešování, tvorba tenkých vrstev a nakonec i jejich charakterizace.

Nařezaný křemík byl proto upnut do speciální molybdenové paletky zobrazené na obr. 5.5 b) a přenesen do přípravné UHV aparatury se základním tlakem 2×10^{-8} Pa, kde probíhalo jeho flešování. Tento druh paletky se od ostatních paletok liší principem žíhání vzorku, který je ohříván přímým průchodem elektrického proudu. Kompletní proces flešování $\text{Si}(100)$ probíhal podle postupu, jež byl popsán v sekci 2.1.2. Po několikanásobném žíhání křemíku na teplotu 1250°C bylo díky velmi malému přírůstku tlaku (v řádu 10^{-7} Pa během flešování) předpokládáno kompletní odstranění oxidu křemičitého. Pro potvrzení našeho předpokladu byla in situ provedena rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).



Obrázek 5.5: Molybdenové paletky používané k flešování křemíku. (a) Paletka používaná v aparatuře LEEM (ohřev zprostředkovaný elektronovým svazkem), (b) paletka sloužící k flešování v přípravné komoře (ohřev způsobuje průchod elektrického proudu vzorkem).

XPS

Spektroskopické měření bylo provedeno ve speciální komoře připojené přímo na UHV komplex. K měření byla použita hořčíková anoda emitující fotony o energii $1253,6\text{ eV}$ odpovídající emisní čáře $K\alpha$. Proměřeno bylo celkové spektrum v rozsahu od 1200 eV do 2 eV s mezikrokem $\Delta E = 0,5\text{ eV}$, popř. 1 eV , a poté byly změřeny vybrané oblasti, tj. $\text{C } 1s$, $\text{Si } 2p$ a $\text{O } 1s$. Pro porovnání získaných spekter bylo provedeno i referenční měření nemodifikovaného $\text{Si}(100)$ pokrytého nativním SiO_2 . Změřené referenční spektrum je vyznačeno červenou křivkou a data flešovaného vzorku jsou zakreslena modrou křivkou.

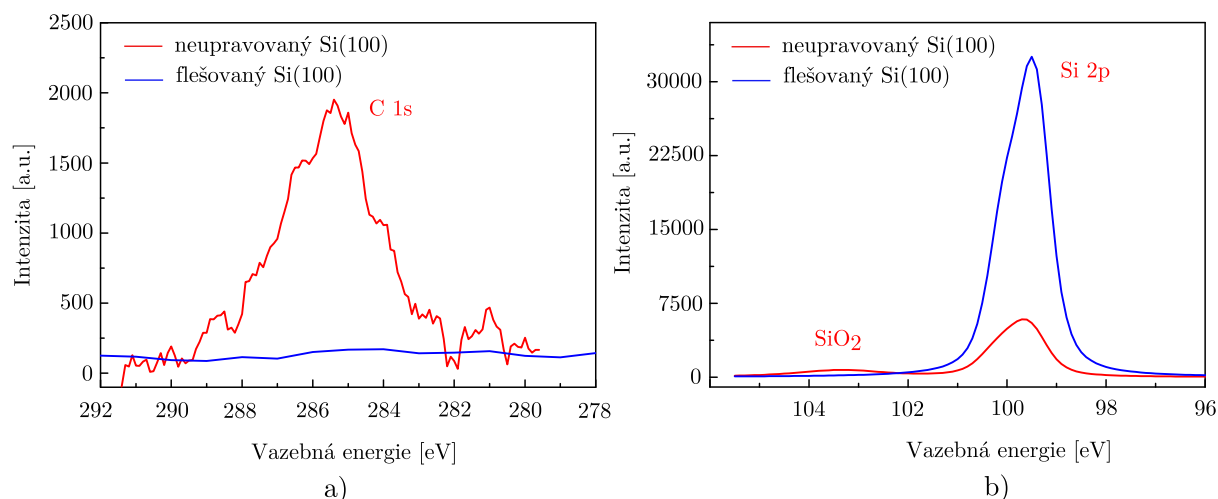
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na obr. 5.6 a) jsou vynesena spektra obou měření, tj. referenčního i spektrum flešovaného křemíku, která zobrazují C 1s pík. Podle literatury [49] se pík C 1s nachází na pozici 285,0 eV, zatímco ve změřeném spektru referenčního měření byl pík posunut o 0,4 eV ve směru vyšší vazebné energie. Kromě mírného posunu pozice je navíc pozorována poměrně široká základna C píku, která může ukrývat menší pík sloučeniny C-O-C na pozici 286,0 eV. Ve spektru je zřetelný ještě menší pík na pozici 281,1 eV, který by mohl patřit karbidu křemíku, avšak jeho skutečná přítomnost by musela být prokázána XPS s monochromátorem. Při pohledu na spektrum flešovaného křemíku není viditelný C 1s pík, čímž je dokázáno, že flešováním byly odstraněny veškeré uhlíkové nečistoty.

Na obr. 5.6 b) jsou zobrazena spektra z oblasti Si 2p. Na referenčním spektru byly lokalizovány dva píky - Si 2p křemíku na pozici 99,7 eV (99 eV [49]) a Si 2p oxidu křemičitého na 103,3 eV (103,3 eV [49]). Vzhledem k poměrně velkému posunu křemíkového 2p píku je odhadována přítomnost některé vazby způsobující posun do vyšších vazebných energií. Naproti tomu pozice 2p píku Si v SiO₂ přesně odpovídá tabulkovým hodnotám. Porovnáním spektra neupravovaného křemíku se spektrem flešovaného křemíku byla dokázána přítomnost pouze jediného a navíc enormně intenzivního píku, tj. Si 2p čistého křemíku na pozici 99,4 eV, čímž bylo potvrzeno odstranění vrstev oxidu křemičitého z povrchu Si(100).

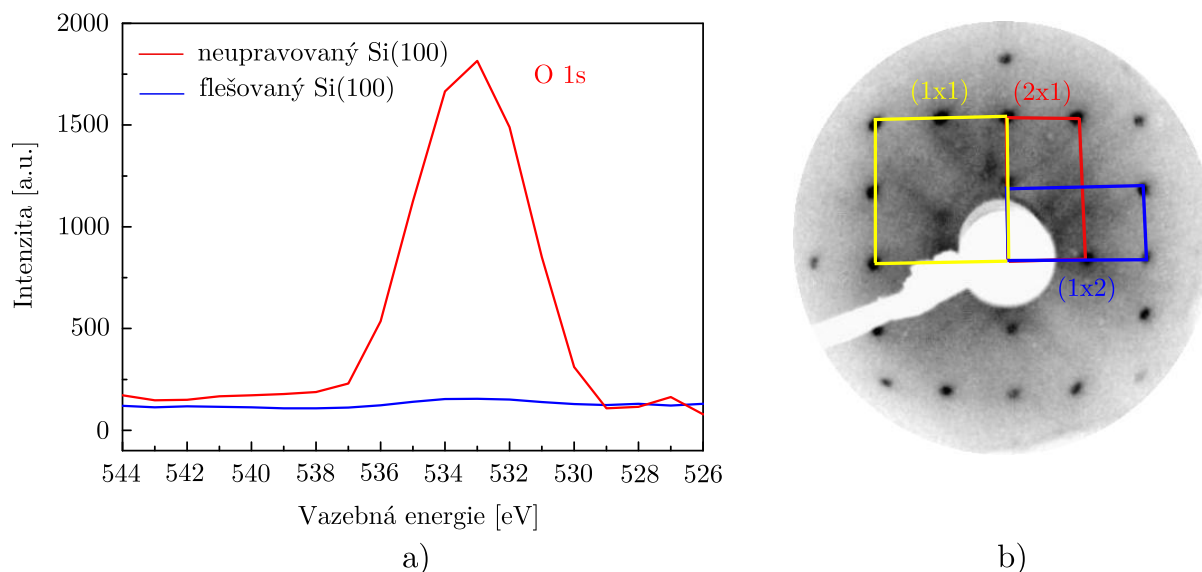
Poslední vyšetřovanou oblastí spektra byl O 1s pík. Ve změřeném spektru se tento pík nacházel na pozici 532,8 eV, zatímco ve sbírce XPS spekter na místě 531,0 eV [49]. Výsledek měření poukázal na pravděpodobnou existenci C-O a C=O vazeb na pozicích vazebné energie 531,5 - 532 eV a 533 eV v daném pořadí [50]. Na přítomnost těchto vazeb rovněž poukázala poměrně velká šířka O 1s píku. Poněvadž ve spektru flešovaného křemíku nebyl detekován žádný pík kyslíku, nezůstaly tak na povrchu Si(100) žádné uhlíkové nečistoty typu karbonátů, karbidů aj.

Z pořízených XPS spekter byla demonstrována neporovnatelně vyšší účinnost v odstraňování nežádoucích sloučenin oproti použití leptání na obr. 5.3 a).



Obrázek 5.6: Spektra pořízená pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie z referenčního (neleptaného) a flešovaného vzorku z oblastí (a) C 1s píku a (b) Si 2p píku. Červenou barvou jsou vyznačena spektra neleptaného vzorku a modrá barva přísluší spektrům z flešovaného vzorku.

Dokud vrstva SiO₂ pokrývala povrch Si(100), nebylo možné ze vzorku pořídit pravidelný difrakční obrazec. Po odstranění veškerých nečistot z povrchu substrátu byla provedena

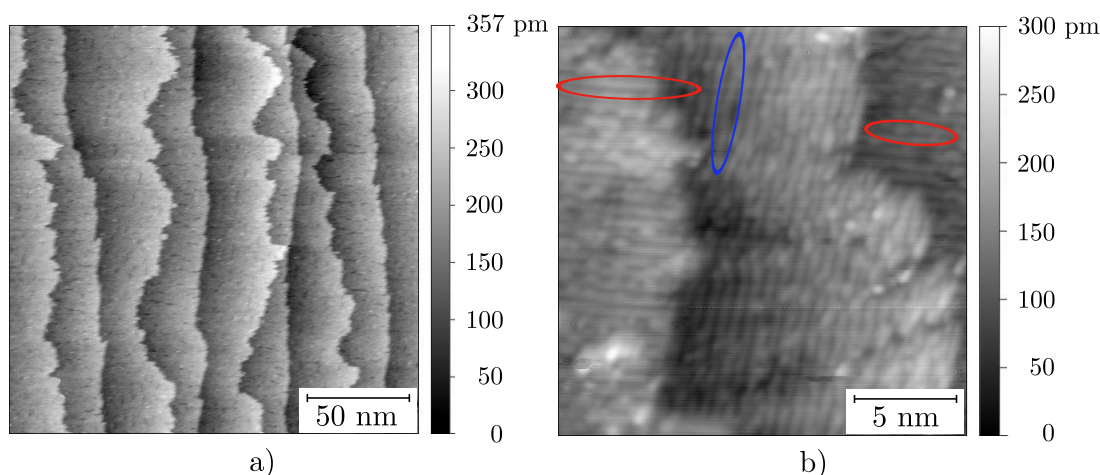


Obrázek 5.7: (a) Spektrum pořízené rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií z referenčního i flešovaného vzorku z oblasti O 1s píku. (b) Invertovaný difrakční obrazec pořízený z flešovaného vzorku pomocí svazku elektronů s dopadovou energií 140 eV.

difrakce pomalých elektronů (LEED) na krystalu Si(100), jejíž výsledek je zachycen na obr. 5.7 b). Jedná se o invertovaný difrakční obrazec chemicky čistého Si(100), jehož povrch je tvořen dvěma sousedními doménami - (2×1) a (1×2) , které jsou vůči sobě pootočeny o 90° . Protože LEED zobrazuje na stínítku pouze pravidelné uspořádání atomů v recipročním prostoru, není proto úplně zřejmé, jak tyto pootočené domény skutečně vypadají. Z těchto důvodů se ke studiu přesných pozic atomů využívá kombinace technik LEED a STM (z angl. scanning tunneling microscopy). Ve skutečnosti rastrovací tunelová mikroskopie (STM) nezobrazuje přímo topografii studovaného vzorku, ale z lokální hustoty stavů (z angl. local density of states) lze tuto informaci získat. Jak bylo uvedeno v tomto odstavci, předmětem zájmu bylo reálné uspořádání povrchu flešovaného Si(100). Snímky vyčištěného substrátu Si(100) pořízené pomocí STM jsou zobrazeny na obr. 5.8 a) a b).

Na snímku 5.8 a) je zachycen povrch vyžíhaného Si(100) o rozměrech $200 \times 200 \text{ nm}^2$. Během rastrování bylo na vzorek přiloženo napětí $+2 \text{ V}$, a proto z hrotu do vzorku tunelovaly elektrony o proudu 290 pA . Výsledkem pak byl snímek zobrazující neobsazené stavy v pásové struktuře křemíku. Na pořízeném snímku na obr. 5.8 a) jsou zřetelné atomární terasy, jejichž šířka se pohybuje od 10 nm do 50 nm . Na snímku 5.8 b) je zobrazen detail flešovaného Si(100) pořízený opět při napětí na vzorku $+2 \text{ V}$ a tunelovém proudu 290 pA . Rozměry tohoto detailu dosahovaly $20 \times 20 \text{ nm}^2$, v němž jsou zobrazeny tři sousední křemíkové domény. Detailnějším pohledem si lze všimnout jednotlivých atomárních řádků, které jsou vůči sobě pootočeny o 90° . Pro jednoduchost byly některé souhlasně orientované atomární řádky ohraničeny červenou elipsou, naproti tomu modrou barvou byly vyznačeny pootočené atomární řádky.

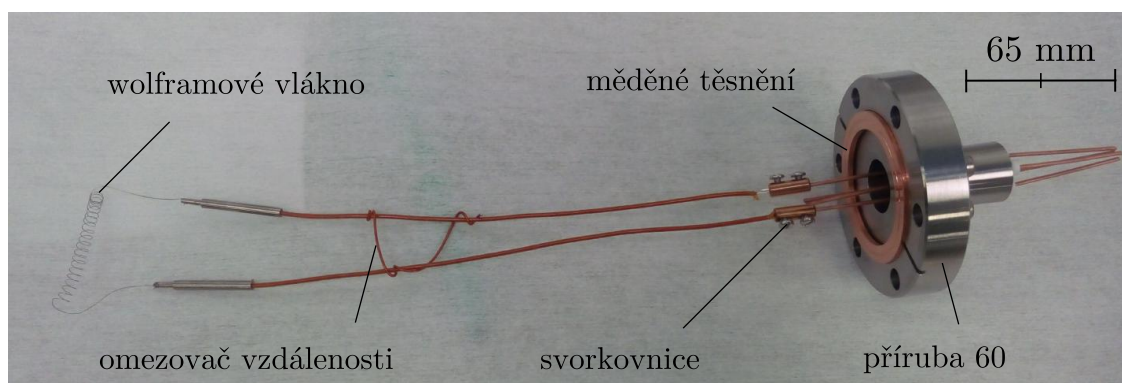
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 5.8: Snímky flešovaného Si(100) pořízené pomocí STM ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano. (a) Na ploše $200 \times 200 \text{ nm}^2$ jsou zobrazeny atomární terasy o šířce až 50 nm. (b) Snímek o rozměrech $20 \times 20 \text{ nm}^2$ zachycující vzájemnou rotaci sousedních domén.

5.4.1. Hydrogenace Si(100) ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano

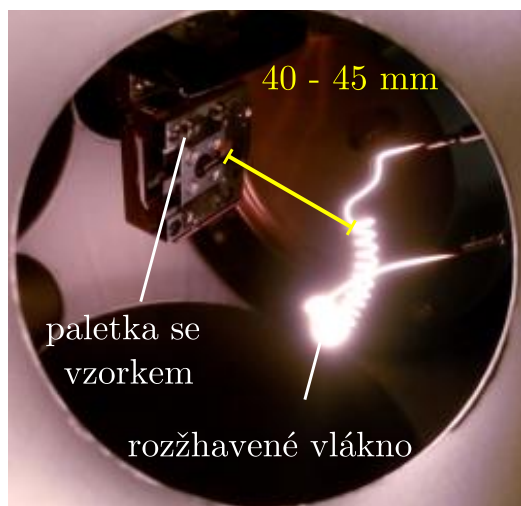
V předešlé sekci, která se zabývala přípravou Si(100) v UHV komplexu ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano, byla kromě pouhého postupu provedena i analýza upraveného substrátu. Po změření XPS nebyly na povrchu substrátu detekovány jiné prvky, nežli 2p pík čistého křemíku a kombinací LEED a STM bylo zobrazeno reálné uspořádání jednotlivých domén na povrchu křemíku. V dalších krocích projektu podle schematu na obr. 5.1 měl proběhnout epitaxní růst vrstev Cu(100) na H-Si(100) a teprve poté depozice paramagnetických vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$. Ještě před samotnou depozicí Cu(100) musela být vykonána hydrogenace substrátu, neboť flešováním byla pouze provedena desorpce nečistot z Si(100). Kvůli požadavkům na čistotu vzorku a na získání rovinného H-Si(100) byla zvolena hydrogenace prostřednictvím reakce křemíku s vodíkovými radikály. Protože UHV komplex nebyl vybaven žádným podobným zdrojem, který by sloužil k tvorbě atomárního vodíku, následovala proto výroba vlastního zařízení.



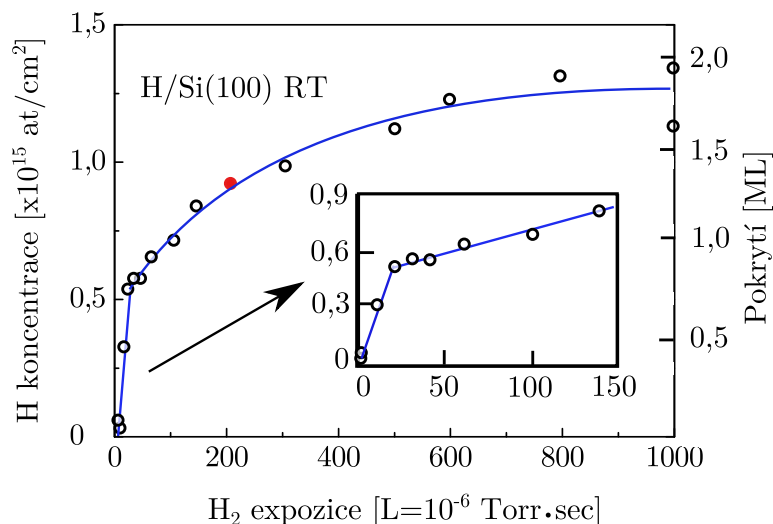
Obrázek 5.9: Zdroj atomárního vodíku využívaný k hydrogenaci flešovaného křemíku. Wolframové vlákno zdroje je žíháno ve vodíkové atmosféře na teplotu okolo 1800°C , kdy dochází k tvorbě vodíkových radikálů. Během hydrogenace byl využíván tlak v aparatuře $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, tj. $\approx 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

5.4. PŘÍPRAVA H-SI(100) VE VÝZKUMNÉ INFRASTRUKTUŘE CEITEC NANO

Základem tohoto zdroje bylo wolframové vlákno stočené do tvaru šroubovice. Vlákno bylo prostřednictvím vakuových průchodek připojeno ke stejnosměrnému zdroji, kterým bylo vlákno zahříváno. Aby mohlo dojít k samotné hydrogenaci, muselo být vlákno žhaveno na teplotu vyšší než 1800 °C, kdy jsou v přítomnosti rozžhaveného wolframu produkovány radikály vodíku [26], [27]. Protože jsou tyto radikály velmi reaktivní, musí být povrch vzorku během hydrogenace natočen směrem k rozžhavenému vláknu, jako je tomu na obr. 5.10 a). Na obr. 5.10 b) je zobrazen stejný graf, jaký byl uveden v kapitole 2. Tento obrázek pouze demonstruje množství dávky, tj. počet Langmuir, které dostačuje ke změně rekonstrukce z Si(100)-(2×1) na Si(100)-(1×1). Tento jev nastane po překonání červeného bodu vyznačeného v grafu. Cílem experimentu bylo navázat takové množství vodíku, které by stačilo ke změně rekonstrukce křemíku. Protože účinnost tohoto typu zdroje dosahuje okolo 5 % [51], byla proto dávka přepočítána na 5000 L při tlaku 1×10^{-6} Torr. Hydrogenace Si(100) probíhala za RT substrátu a teplotě vlákna 1820 °C. Po uplynutí 5000 sekund byl experiment zastaven a jeho výsledek byl vyhodnocen pomocí techniky LEED. Difrakcí bylo prokázáno, že skutečně došlo ke změně rekonstrukce z Si(100)-(2×1) a (1×2) na Si(100)-(1×1). Pro porovnání nastalých změn jsou oba difrakční obrazce zobrazeny na obr. 5.11. Aby bylo prokázáno, že pozorované změny rekonstrukce Si(100) nenastaly důsledkem expozice molekulárního vodíku, byl proveden ještě jeden zásadní experiment. V podstatě se jednalo o zopakování předešlého experimentu, avšak s tou výjimkou, že nebylo žhaveno wolframové vlákno zdroje atomárního vodíku. Po ukončení experimentu bylo dokázáno, že křemík stále zaujímal rekonstrukci Si(100)-(2×1), což potvrdilo funkčnost zdroje atomárního vodíku. Naneštěstí během další série experimentů přestalo fungovat zařízení LEED, které bylo zásadní pro charakterizaci tenkých vrstev. Proto musel být výzkum týkající se depozicí proveden na TU Wien.



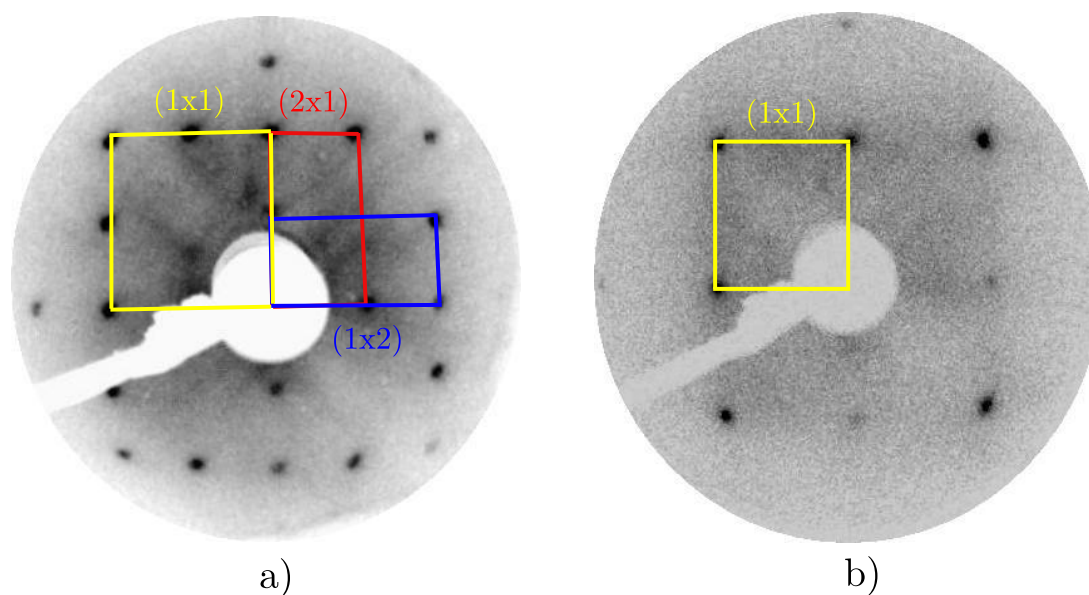
a)



b)

Obrázek 5.10: (a) Pozice vzorku vůči rozžhavenému wolframovému vláknu během hydrogenace Si(100). (b) Závislost pokrytí povrchu Si(100) vodíkem na aplikované dávce molekulárního vodíku.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 5.11: Invertované difrakční obrazce pořízené pomocí LEED z (a) flešovaného tvořeného kombinací (2×1) a (1×2) a (b) hydrogenovaného $\text{Si}(100)-(1 \times 1)$. V případě (a) je (1×1) zobrazena pouze pro porovnání, neboť se u flešovaného křemíku nevyskytuje. Oba snímky byly pořízeny elektrony s dopadovou energií 140 eV ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.

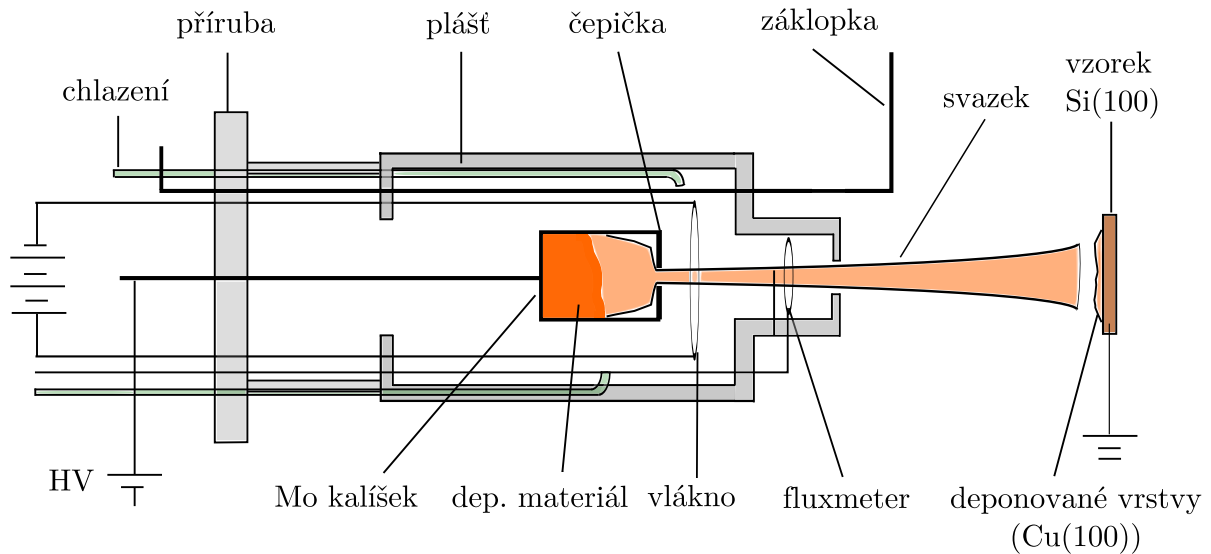
5.5. Depozice mezivrstvy $\text{Cu}(100)$

V úvodní kapitole diplomové práce bylo zmíněno, že tato práce není přímým navázáním na předešlé publikace [1], [2] a [42], protože středem zájmu je systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, kde $\text{Cu}(100)$ není monokrystalem, ale epitaxně narostlou tenkou vrstvou. Ještě před samotným studiem růstu mědi bylo nutnou podmínkou provést přípravu $\text{H-Si}(100)$.

Teprve až po vytvoření postupu vedoucímu k zisku H-terminovaného křemíku se mohlo pokračovat v navazujících úkolech. Podle schematu znázorněného v sekci 5.2 jím byla depozice epitaxních vrstev $\text{Cu}(100)$ na $\text{H-Si}(100)$. V teoretické části diplomové práce bylo zdůrazněno, že v případě depozice mědi na čistý $\text{Si}(100)$ bude vždy pozorován růst stabilnější varianty mědi, tj. $\text{Cu}(111)$. Růst tohoto uspořádání však není detekován pouze při depozici mědi na čistém $\text{Si}(100)$, ale může k němu docházet i během depozice na kontaminovaný povrch křemíku nebo po leptání v progresivních chemikáliích. Jedná se např. o některá balení kyseliny fluorovodíkové obohacené o povrchově aktivní činidla. V případě dosažení $\text{Cu}(111)/\text{Si}(100)$ je tento substrát nežádoucí pro tvorbu Fe-Ni paramagnetických vrstev, protože jedině na $\text{Cu}(100)$ byl pozorován uspořádaný paramagnetický systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$. Naproti tomu systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(111)/\text{Si}(100)$ je charakteristický neuspořádanými feromagnetickými ostrovy. K detekci pravidelného růstu vrstev se v UHV aparaturách využívá zařízení LEED, pomocí něhož se jednoduše rozeznají obě modifikace mědi. Difrakční obrazce obou měděných systémů připravených na $\text{H-Si}(100)$, resp. $\text{Si}(100)$, jsou zobrazeny na obr. 3.4 v kapitole 3.

Protože došlo k avizovanému porušení LEED ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano, musel být kompletní výzkum týkající se depozice tenkých vrstev v UHV proveden na TU Wien. Zde bylo k depozicím využito evaporátoru SPECS EFM 3, v němž byla měď nastříhána na malé kousky. Tyto kousky byly umístěné v molybdenovém kalíšku, který byl ohříván svazkem elektronů. S vyšším emisním proudem došlo rychleji ke zkapalnění

mědi uvnitř kalíšku a ta je poté ve formě par (svazku) přenesena na H-Si(100). Průřez evaporátoru a popis jeho jednotlivých částí se nachází na obr. 5.12.



Obrázek 5.12: Zjednodušený nákres a popis evaporátoru používaného při depozici Cu(100) na H-Si(100) na TU Wien.

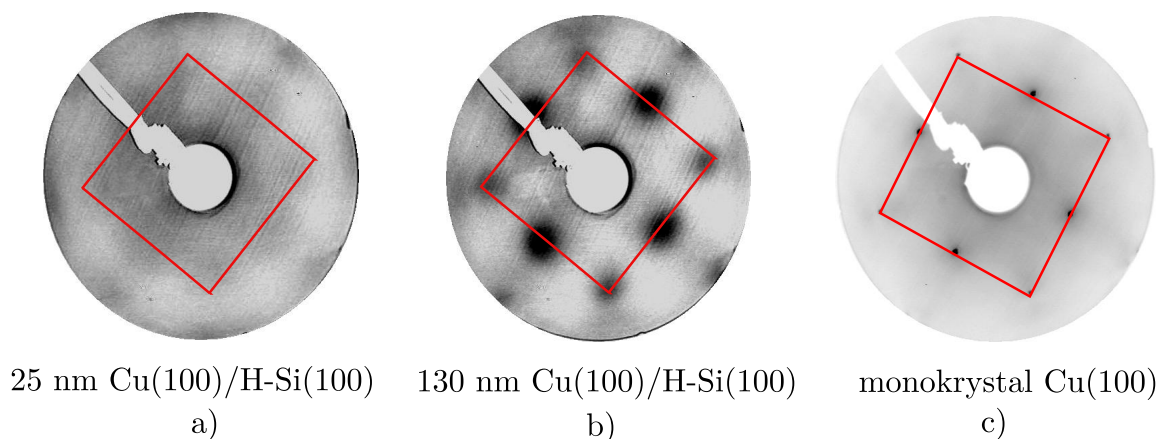
Ještě před samotnou depozicí byla provedena kalibrace rychlosti růstu Cu vrstev na QCM. Teprve poté začala depozice mědi na H-Si(100), která probíhala za následujících podmínek:

- HV (potenciál na kalíšku) = 950 V,
- I_F (proud vlákna) = 2,11 - 2,15 A,
- I_E (emisní proud) = 23 - 25 mA,
- Φ (proud svazku) = 35,5 - 40 μA ,
- p (tlak) = 2×10^{-8} Pa,
- t (teplota substrátu) = RT,
- depoziční poměr (rychlost depozice) = 0,1 Å/s.

Celá depozice probíhala za pokojové teploty podle [21], kdy měď roste na H-Si(100) epitaxně ve formě ostrůvků. Protože s vyšší teplotou se zvětšují rozměry ostrůvků a cílem bylo získat co nejrovnější pravidelné měděné vrstvy, nebyla během depozice zvyšována teplota substrátu. Samotná depozice mědi byla rozdělena do několika sekvencí. Nejprve bylo nadeponováno pouze 25 nm Cu(100) a z tohoto systému byl pořízen difrakční obrazec pomocí techniky LEED. Kontrolou tohoto obrazce byl potvrzen růst mědi v uspořádání (100), a proto pak následovala depozice dalších vrstev mědi. Cílem činnosti v této kapitole bylo připravit měděné vrstvy takových vlastností, které by se co nejvíce přibližovaly monokrystalu Cu(100). Proto měl být získán co nejzřetelnější difrakční obrazec, s nímž souvisí strukturní vlastnosti systému. Z toho důvodu byla provedena další depozice mědi, tj. tvorba 50 nm, 75 nm, 100 nm a 130 nm, z nichž byla rovněž pořízena difrakce pomalými elektrony. Na obr. 5.13 a) a 5.13 b) jsou umístěny difrakční obrazce 25 nm a 130 nm

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

mědi. Na vedlejším obr. 5.13 c) je pro srovnání uveden difrakční obrazec monokrystalu Cu(100). Všechny tyto snímky byly pořízeny elektrony s dopadovou energií 130 eV.

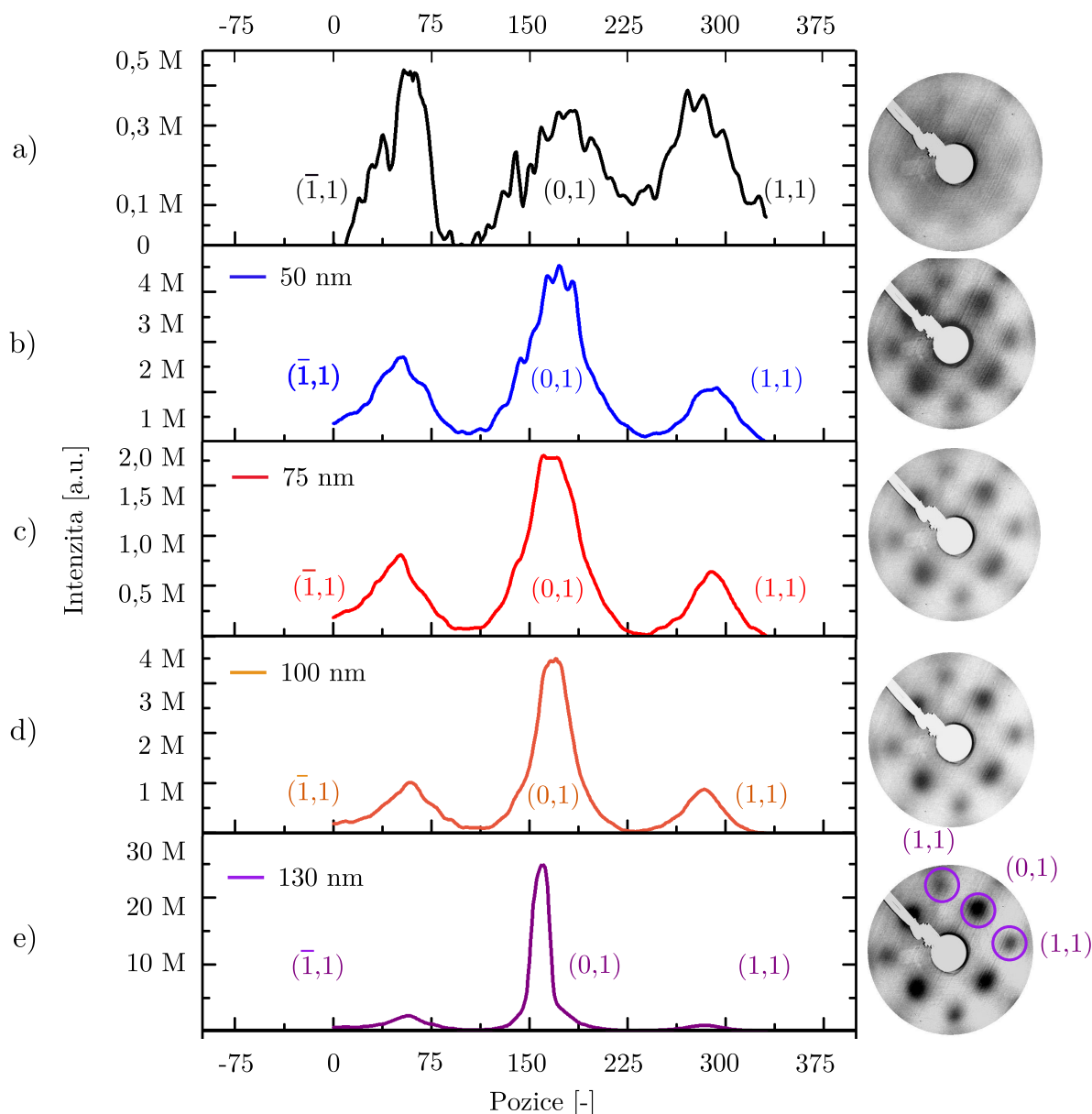


Obrázek 5.13: Porovnání invertovaných difrakčních obrazců systémů Cu(100)/H-Si(100) a monokrystalu Cu(100) (c). Na snímcích (a) a (b) jsou vrstvy mědi o tloušťkách 25 nm a 130 nm.

Ze srovnání difrakčních obrazců je zřetelný enormní rozdíl mezi vrstvami Cu(100) o tloušťkách 25 nm a 130 nm. Pokud by nebyla provedena úprava barev a obrazu, nebylo by možné na tenčím ze systémů detekovat jakékoliv difrakční body. V publikaci [21] a [35] bylo uvedeno, že velmi slabý difrakční obrazec u systému Cu(100)/H-Si(100) lze získat až při přesahu tloušťky 15 nm, tudíž tento difrakční obrazec nemohl být charakterizován ostrými difrakčními body. U systému 130 nm Cu(100)/H-Si(100) byly jednotlivé difrakční body zřetelné, avšak jejich velké průměry dokazovaly přítomnost ostrůvkovité struktury oproti lokalizovaným difrakčním bodům pořízených z monokrystalu Cu(100). Na základě pořízených difrakcí Cu(100)/H-S(100) z jednotlivých sekvencí růstu (po 25 nm, 50 nm, atd.) byla pořízena rekonstrukce vývoje intenzity a tloušťky difrakčních bodů na tloušťce připravené vrstvy. Vyšetřovány byly body difrakčního obrazce na pozicích $(\bar{1},1)$, $(0,1)$ a $(1,1)$. Tato rekonstrukce byla vytvořena pomocí čárového profilu z difrakčního obrazce a podoba vývoje intenzity zvolených píků se nachází na obr. 5.14. Grafy vývoje intenzity jsou rozšířeny sérií invertovaných difrakčních obrazců pořízených pomocí LEED.

Ze skupiny grafů zobrazujících závislost intenzity píků na tloušťce vrstev je zřetelný avizovaný rozdíl intenzit mezi 25 nm a 130 nm. V případě tloušťky mědi 25 nm jsou všechny zobrazené píky přibližně stejně intenzivní, avšak od tloušťky 50 nm je centrální pík intenzivnější než vedlejší píky, tj. $(\bar{1},1)$ a $(1,1)$. Protože intenzita centrálního píku u tloušťky 130 nm je velmi vysoká, není tudíž úplně zřetelná intenzita vedlejších píků. Z tohoto důvodu byla v grafu na obr. 5.15 vynesena závislost poměrů intenzit centrálních píků $(0,1)$ vůči $(\bar{1},1)$ u všech zkoumaných tlouštěk vrstev. Z vykresleného grafu na obr. 5.15 je potvrzen původní předpoklad, že poměry intenzit mezi difrakčními body $(0,1)$ a $(\bar{1},1)$ budou přímo úměrné tloušťce nadeponované mědi.

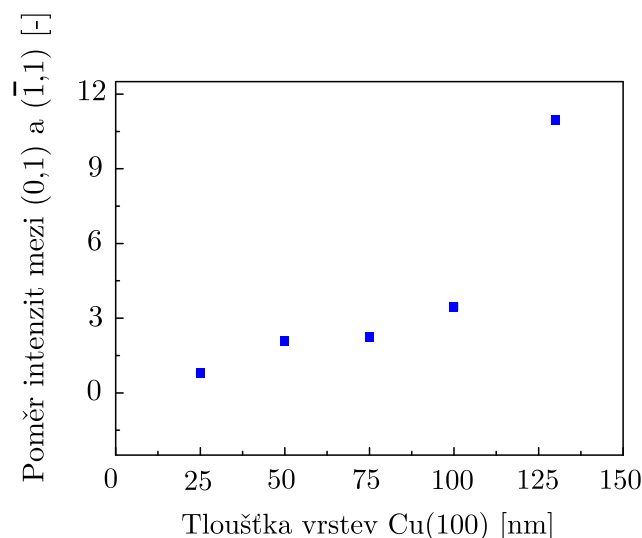
Difrakční obrazce zobrazené na obr. 5.13 a 5.14 sice nepřímě potvrdily 3D růst mědi na H-Si(100), avšak cílem bylo určit rozměry ostrůvků, které tvořily měděné vrstvy. Proto bylo provedeno měření topografie povrchu na tenčím (8 nm mědi) a tlustším (130 nm mědi) vzorku Cu(100)/H-Si(100) pomocí zařízení AFM Asylum Research Cypher na TU Wien.



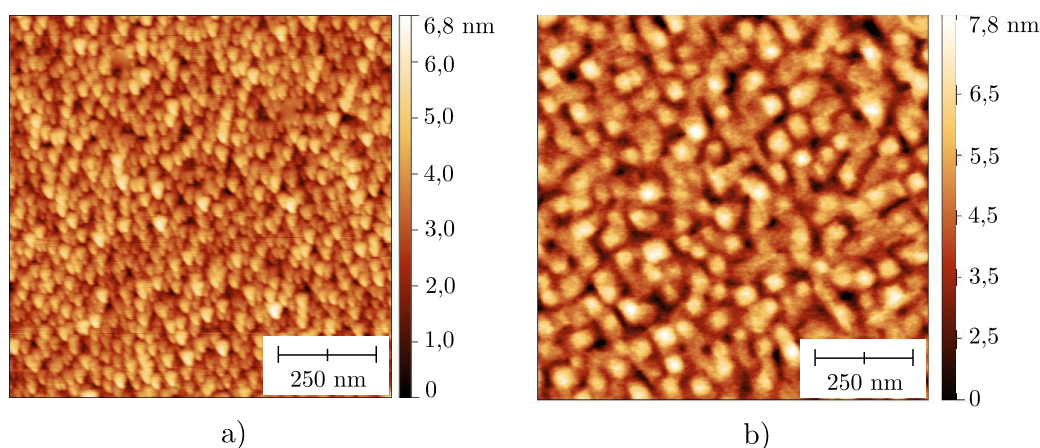
Obrázek 5.14: Závislost intenzity difrakčních bodů $(\bar{1},1)$, $(0,1)$ a $(1,1)$ systému Cu(100)/H-Si(100) na tloušťce vrstev mědi. Vedle každého grafu se nachází příslušný invertovaný difrakční obrazec, který byl pořízen elektrony s kinetickou energií 130 eV. (a) 25 nm Cu(100), (b) 50 nm Cu(100), (c) 75 nm Cu(100), (d) 100 nm Cu(100) a (e) 130 nm Cu(100).

Snímek na obr. 5.16 a) zachycuje topografii systému Cu(100)/H-Si(100) o tloušťce mědi 8 nm, která stejně jako v publikacích [21], [34] a [35] vytvořila hustou síť ostrůvků. Tyto ostrůvky sice dosahují v průměru až 100 nm a výšky téměř 3 nm, ale po provedení AES byly ve spektru pozorovány píky křemíku. Při kontinuálním pokrytí substrátu by však neměly být pozorovány od tloušťky vrstev 39,08 Å (hodnota pro měď vypočítána z neelastické volné dráhy elektronů o energiích 3 keV pomocí softwaru od NIST). Nicméně toto spektrum Augerových elektronů na obr. 5.17 c) dokazuje ostrůvkový růst mědi na H-Si(100). Druhým ze vzorků, jejichž topografie je zobrazena na obr. 5.16 b), byly vrstvy Cu(100)/H-Si(100) o tloušťce 130 nm. Při pohledu na tento systém jsou dominantním

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obrázek 5.15: Graf vykresluje závislost poměru intenzit (0,1) a $(\bar{1},1)$ na tloušťce systému Cu(100)/H-Si(100). V případě 50 nm je (0,1) intenzivnější zhruba 2,1 $\times$, zatímco u 130 nm téměř 11 $\times$.



Obrázek 5.16: Topografie změřená pomocí AFM ze systému Cu(100)/H-Si(100) o tloušťce mědi (a) 8 nm (b) 130 nm. Oba snímky byly pořízeny během stáže Erasmus+ na TU Wien.

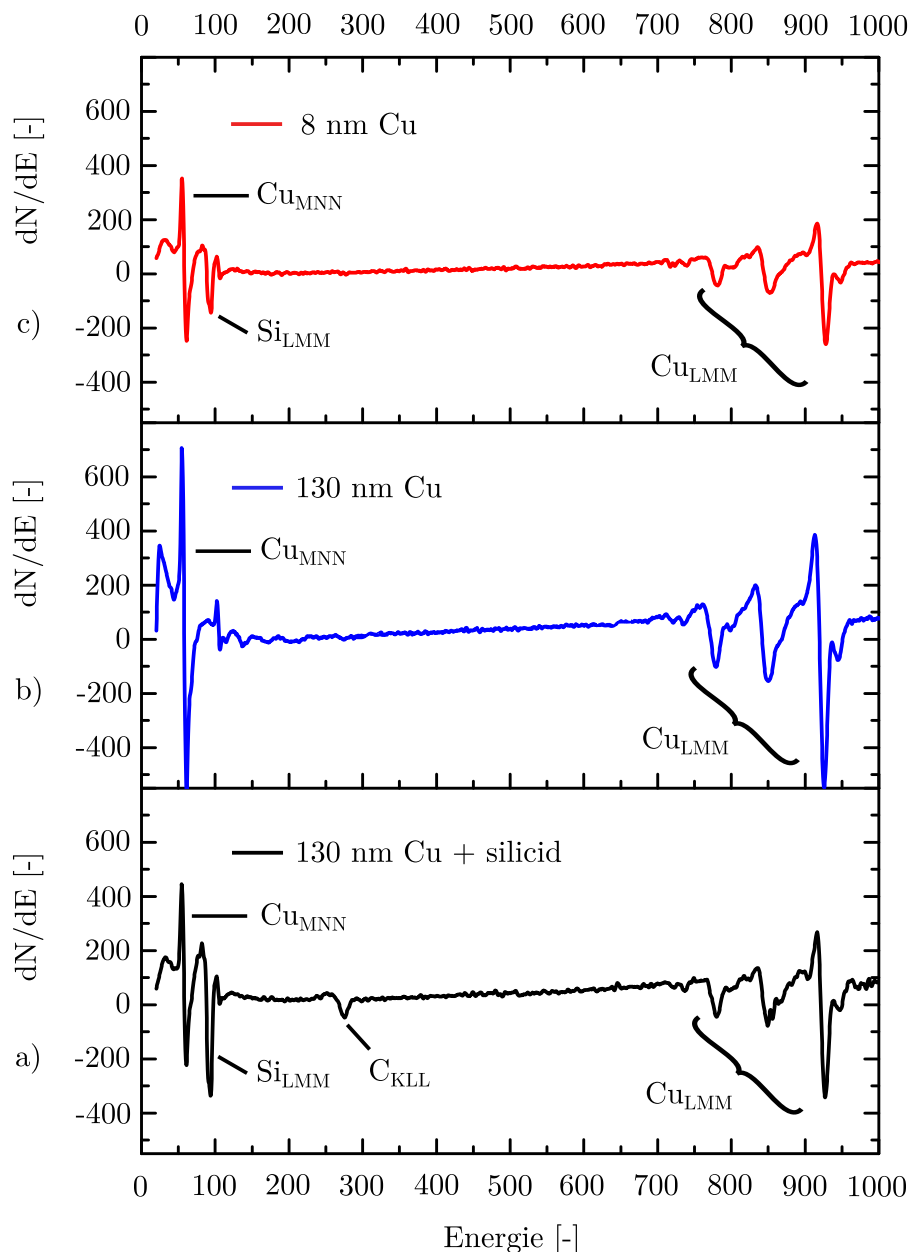
znakem poměrně velké ostrůvky, které měří v průměru až 200 nm a dosahují výšky okolo 3 nm. Drsnost povrchu R_{RMS} byla vypočítaná v softwaru Gwyddion a rovnala se hodnotě 0,59 nm. V publikaci [34] byl vytvořen obdobný systém Cu(100)/H-Si(100) o tloušťce 100 nm, kde ostrůvky dosahovaly průměru až 250 nm a celková drsnost R_{RMS} byla rovna 0,95 nm. Porovnáním obou systémů bylo dokázáno, že vrstvy připravené na TU Wien byly tvořeny menšími ostrůvky než v uvedené publikaci, což se poté promítlo v nižší drsnosti paramagnetických vrstev Fe₇₈Ni₂₂.

K určení čistoty vrstev Cu(100)/H-Si(100) připravených za RT byla využita AES. Vzhledem k tomu, že kompletní depozice mědi probíhala v podmínkách UHV a její čistota dosahovala 99,9999 %, nebyla proto očekávána přítomnost nečistot lokalizovaných na měděném povrchu. Změřené spektrum Augerových elektronů z vrstev Cu(100) o tloušťce 130 nm je zobrazeno na obr. 5.17 b). Po detailním průzkumu pořízeného spektra jsou detekovány pouze píky mědi, a to Cu_{MNN} na pozici 60 eV a Cu_{LMM} na pozicích 776 eV, 840 eV, 920 eV a 940 eV. Jak bylo uvedeno na začátku této sekce, zásadními požadavky

na tvorbu měděné mezivrstvy byla její čistota a pravidelnost. S pravidelností vrstev do jisté míry souvisí i topografie systému, tj. zda ji vytváří velké či malé ostrůvky. Cílem tedy bylo dosáhnout co nejrovnějšího povrchu, který by se vlastnostmi alespoň trochu přiblížil monokrystalu Cu(100). Z toho důvodu byla depozice provedena za RT, kdy docházelo k tvorbě menších ostrůvků. V případě depozice za zvýšené teploty se zvyšuje difuzní délka deponovaných atomů, a je proto očekávána tvorba větších ostrůvků, které by významně zvyšovaly drsnost systému Cu(100)/H-Si(100). V sekci 3.2 bylo zmíněno, že měď patří mezi kovy, které při zvýšené teplotě reagují s křemíkem a vytváří sloučeniny - silicidy. V publikaci [34] bylo experimentálně dokázáno, že při žíhání Cu(100)/H-Si(100) v UHV na 200 °C dochází k přeměně systému na Cu₃Si, který je charakteristický velmi drsným povrchem. Bohužel v publikaci nebyla uvedena číselná hodnota této drsnosti pro porovnání s pravidelnými vrstvami Cu(100). Ve stejné publikaci při testování chování za nižší teploty, tj. 150 °C, byl navzdory tvorbě velkých ostrovů Cu pozorován pravidelně uspořádaný systém Cu(100)/H-Si(100) [34]. Proti výsledkům v [34] vystupuje [52], který naopak při stejné teplotě dokázal snížit drsnost R_{RMS} u 200 nm Cu(100) ze 7 nm na 1 nm.

Za účelem snížení drsnosti povrchu systému Cu(100)/H-Si(100) byla na TU Wien provedena termální úprava podle [52]. Postup spočíval v žíhání Cu(100)/H-Si(100) v UHV při teplotě 150 °C po dobu 4 hodin a poté následovalo mírné ochlazování. V našem případě však experiment neproběhl podle očekávání, protože při charakterizaci vrstev pomocí LEED nebyl na stínítku detekován jakýkoliv pravidelný difrakční obrazec. Navíc po provedení AES, které je zobrazeno na obr. 5.17 a), byly ve spektru kromě měděných píků Cu_{LMM} a Cu_{MNN} detekovány i uhlíkový C_{KLL} a křemíkový pík Si_{LMM} na pozicích 272 eV a 92 eV. Díky těmto datům, z AES a LEED, byla potvrzena tvorba silicidů Cu₃Si již při teplotě 150 °C oproti 200 °C v [34].

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

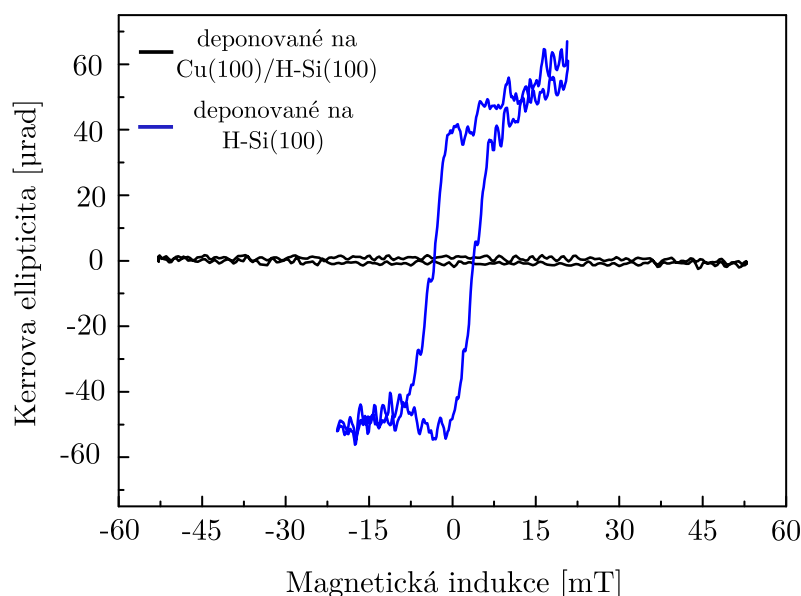


Obrázek 5.17: AES Cu-Si systému (a) 130 nm Cu₃Si, (b) 130 nm nadeponované Cu(100) na H-Si(100). (c) Spektrum Augerových elektronů dokazující 3D růst Cu(100) na H-Si(100), kde tloušťka měděných vrstev byla pomocí QCM vypočítána na 8 nm.

5.6. Depozice Fe₇₈Ni₂₂

Podle postupu vyznačeném ve schematu na obr. 5.1 následovala po přípravě epitaxních vrstev Cu(100)/H-Si(100) depozice slitiny železa a niklu, tj. Fe₇₈Ni₂₂. Cílem projektu byla tvorba systému Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100), který by se svým chováním a vlastnostmi přiblížil ideálnímu systému, tj. Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100). Důvody k tvorbě těchto vrstev na Si(100) jsou vysoké finanční nároky na čistý a vyleštěný monokrystal mědi, ale zásadním argumentem je velmi omezený počet aplikací, kde lze monokrystal Cu(100) využít. Proto začal být postupně zkoumán pravidelný růst Fe₇₈Ni₂₂ na křemíku.

Protože rozdíl mezi mřížkovými konstantami γ Fe a Si(100) činí přibližně 35 %, není proto očekáván epitaxní růst paramagnetických vrstev přímo na Si(100). Navíc tvorba pravidelných vrstev je významně potlačena chemickou interakcí obou kovů s křemíkem. V případě čistého Si(100) bez Si-H vazeb je pozorován vznik dvou druhů silicidů - silicid niklu (Ni_3Si) a silicid železa (Fe_5Si_3). Obě sloučeniny vytváří polykrystalické uspořádání [29], a proto pomocí LEED nebyl pořízen žádný pravidelný difrakční obrazec. Trochu jiná situace nastala v případě depozice na hydrogenovaný Si(100) s vazbami Si- H_2 , tj. H-Si(100)-(1 $\times$ 1). U železa dle [29] nebyl pozorován vznik silicidů, neboť přítomnost Si- H_2 vazeb zabraňuje vzniku silicidů železa. Naproti tomu však silicidy niklu vznikají na čistém i hydrogenovaném křemíku [29], což se opět promítlo v neuspořádanosti systému, tj. žádný pravidelný difrakční obrazec. Z měření AES však přítomnost silicidů nebyla potvrzena. Podle publikace [53] jsou silicidy niklu, Ni_3Si , charakteristické feromagnetickým chováním, a proto byla při měření magnetických vlastností pomocí techniky MOKE očekávána hysterezní smyčka. Její podoba je na obr. 5.18 vykreslena modrou křivkou, přičemž saturace dosáhla hodnoty něco málo přes 40 μrad .



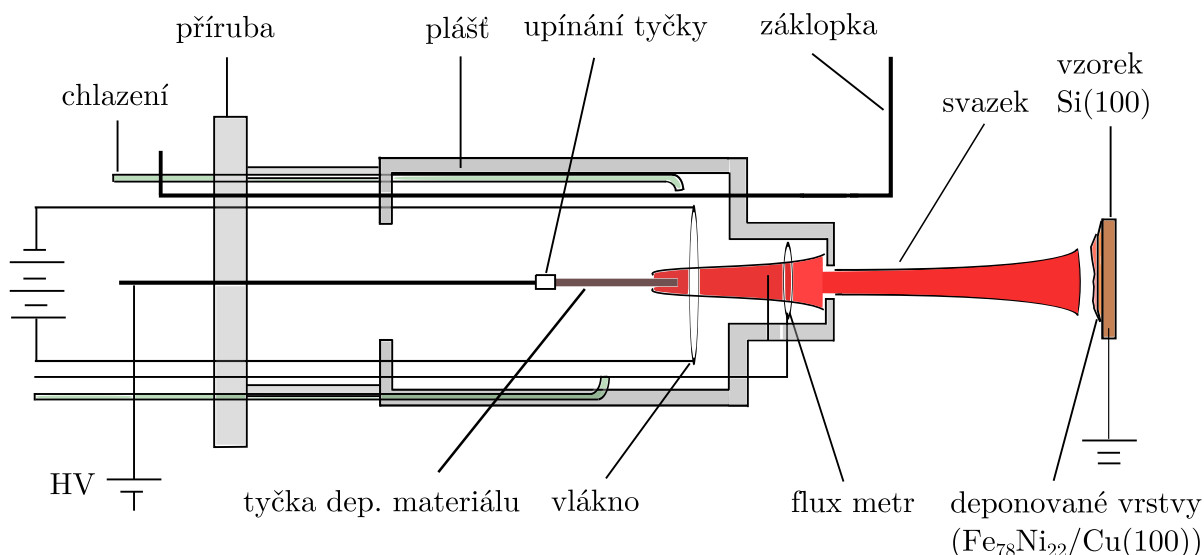
Obrázek 5.18: Výsledky měření magnetických vlastností pomocí metody MOKE, tj. závislost velikosti Kerrové ellipticity na vnějším magnetickém poli. Černou křivkou jsou vyznačeny paramagnetické vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na Cu(100)/H-Si(100) substrátu a modrou křivkou feromagnetické vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na H-Si(100).

Z předešlých výsledků bylo experimentálně potvrzeno, že paramagnetické vrstvy nelze připravit přímo na čistém, popř. hydrogenovaném křemíku. Naopak daleko dříve bylo dokázáno, že tyto vrstvy Fe, popř. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ lze epitaxně narůst na monokrystalu Cu(100) [1], [2], [40], [41] a [42] a pravděpodobně by bylo možné je připravit i na pravidelných vrstvách Cu(100) na H-Si(100). Měděné vrstvy Cu(100)/H-Si(100) byly připraveny podle sekce 5.5 a na nich byla provedena depozice $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$. Materiál byl deponován evaporátorem SPECS EFM 3T [viz obr. 5.19] ze slitiny $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$, ze které se po dopadu urychlených elektronů emitovaly páry železa a niklu a ty pak dopadaly na povrch Cu(100)/H-Si(100). Protože vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ jsou dopadem iontů transformovány, muselo být k zařízení fluxmeter (měří proud iontů ve svazku, který dopadá na povrch vzorku během depozice) připojeno vychylovací napětí 1 kV, čímž byly ionty ze svazku vyselektovány a na vzorek

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

poté dopadaly pouze neutrální atomy. Během depozice byl evaporátor provozován při následujících podmínkách:

- HV (potenciál na kalíšku) = 840 V,
- I_F (proud vlákna) = 1,4 - 1,44 A,
- I_E (emisní proud) = 13,2 - 14,4 mA,
- Φ (proud svazku) = 106 - 160 nA,
- p (tlak) = 5×10^{-8} - 2×10^{-7} Pa (CO atmosféra) (základní tlak 9×10^{-9} Pa),
- t (teplota substrátu) = RT,
- depoziční poměr (rychlost depozice) = 0,02 - 0,025 Å/s.



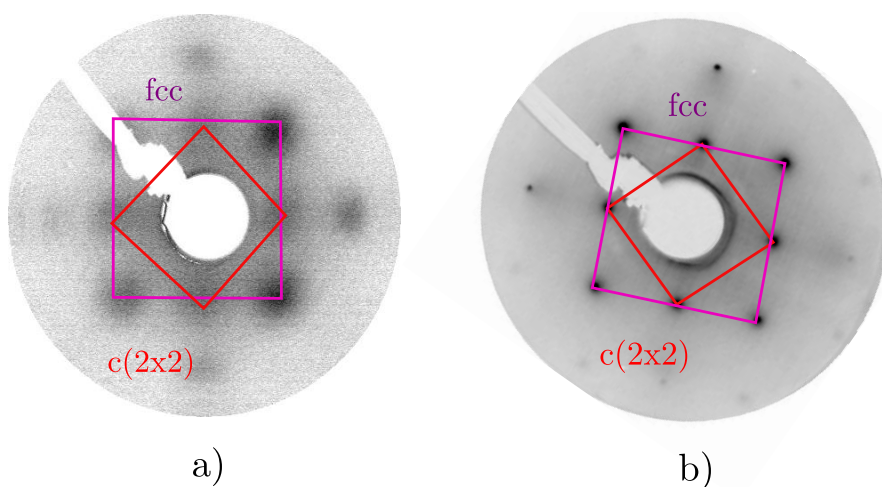
Obrázek 5.19: Zjednodušený náčrtek a popis evaporátoru používaného pro růst $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech na TU Wien.

Na obr. 4.6, který je použitý z publikace [2], se nachází fázový diagram systému $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}(100)$, pomocí něhož lze v závislosti na obsahu Ni a tlaku zbytkových plynů v aparatuře předpovídat krystalické uspořádání a magnetické vlastnosti deponovaných systémů. U slitiny $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ při tlaku 3×10^{-11} mbar ($\approx 3 \times 10^{-9}$ Pa) lze očekávat metastabilní systém, tj. transformovatelné fcc $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$. V našem případě však nebylo možné dosáhnout metastabilního stavu $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ bez využití CO, které slouží jako stabilizátor Fe-Ni vrstev [46], [45]. Proto byla vždy při depozici metastabilních vrstev využívána asistence CO. Dalším významným parametrem, který zásadně ovlivňoval vlastnosti deponovaných vrstev, byla rychlost růstu. Bylo vypořádováno, že při poklesu toku iontů ve svazku, kdy většinou dochází i ke snížení rychlosti depozice, materiál charakterizovalo fcc feromagnetické uspořádání. Stejně jako je zobrazeno ve fázovém diagramu na obr. 4.6, obsahovaly tyto vrstvy vyšší podíl niklu než v původní slitině $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$.

Podobný efekt byl sledován při rychlostech vyšších než 0,025 Å/s. V tomto případě byl ve vrstvách detekován nadbytek Fe, což způsobilo tvorbu bcc uspořádání charakterizované

feromagnetickými vlastnostmi. Z toho důvodu depozice probíhala v uvedeném intervalu depozičních poměrů, a tím bylo připraveno 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ stejně jako u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na monokrystalu $\text{Cu}(100)$ [2]. Po porovnání strukturních vlastností obou diskutovaných systémů byla v kapitole 7 otestována jejich strukturní transformace.

Poněvadž magnetické vlastnosti metastabilního systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ jsou významně ovlivněny krystalickou strukturou, ihned po ukončení depozice následovalo měření difrakce, které mělo prokázat typ pravidelného uspořádání vrstev. Zachycený invertovaný difrakční obrazec, který vytvořily elektrony s kinetickou energií 120 eV, je zobrazen na obr. 5.20 a). Pro srovnání je vedle [viz obr. 5.20 b)] zobrazen invertovaný difrakční obrazec rovněž 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$, který narostl na monokrystalu $\text{Cu}(100)$. Protože paramagnetické $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ stejně jako Fe [viz sekce 4.1] roste na měděném monokrystalu v režimu vrstva po vrstvě, je u systému na monokrystalu pozorován jasný obrazec s lokalizovanými difrakčními body. Protože během depozice za asistence CO docházelo k disociaci tohoto plynu, byla na povrchu systému prostřednictvím kyslíku vytvořena rekonstrukce $c(2\times 2)$ [46]. Naproti tomu difrakční obrazec $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ sice demonstruje fcc uspořádání, avšak vzhledem k velikosti difrakčních bodů a jejich nízkému kontrastu vůči pozadí obrazce je očekávána přítomnost ostrůvků. Ta je především způsobena poměrně zrnitým substrátem $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ [viz sekce 5.5], jehož podoba se odrazila právě v morfologii deponovaného systému. Proto je u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ předpokládána vyšší míra strukturních defektů. Kromě rozdílu v intenzitě a velikosti difrakčních bodů je zřetelné i vzájemné pootočení obou obrazců o téměř 12° . Jeho příčina však není známa.

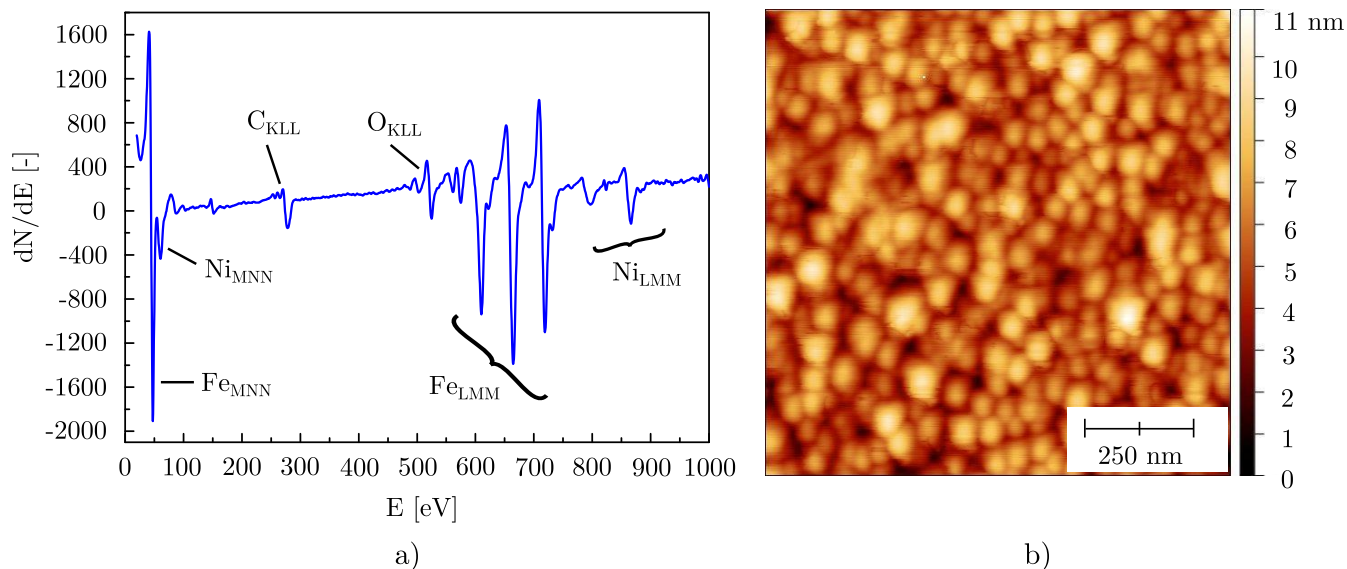


Obrázek 5.20: Invertované difrakční obrazce vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ o tloušťce 44 ML, které byly připraveny na (a) monokrystalu $\text{Cu}(100)$, (b) $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. U obou systémů je pozorována povrchová superstruktura kyslíku $c(2\times 2)$. Snímky byly pořízeny elektrony s kinetickou energií 120 eV.

Protože difrakční obrazec demonstroval fcc uspořádání vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátu, následovalo měření magnetických vlastností pomocí techniky SMOKE. Tato technika umožnila stanovení magnetických vlastností přímo v UHV aparatuře. Měřeními založenými na Kerrově jevu byly dokázány paramagnetické vlastnosti $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Závislost Kerrové ellipticity na vnějším magnetické poli je v grafu na obr. 5.18 vykreslena černou křivkou.

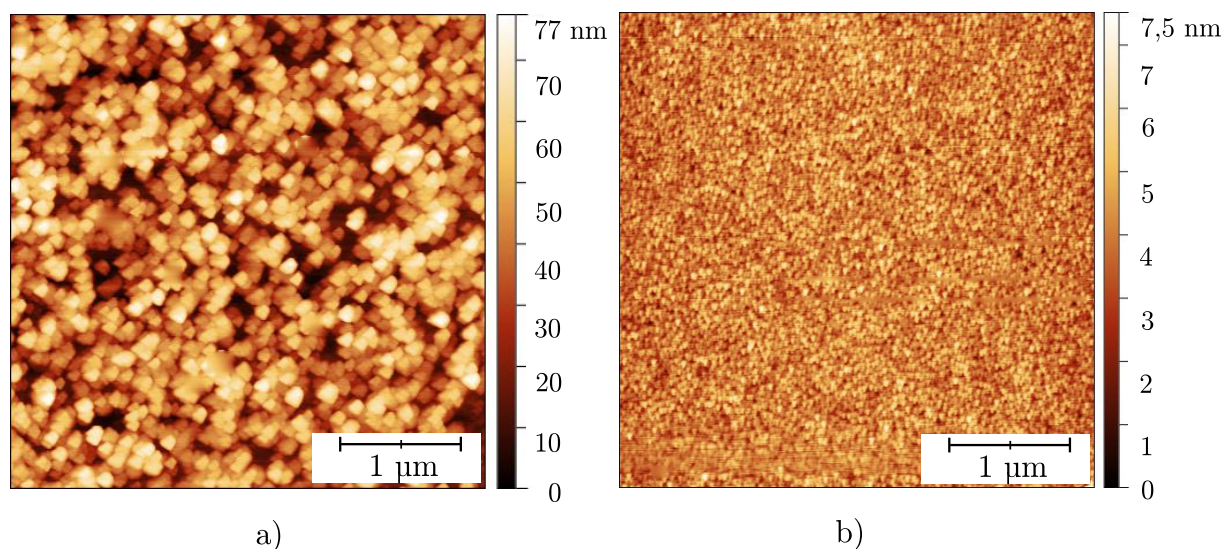
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při všech experimentech je důležitá chemická čistota připravených vrstev. Proto byla hned po změření magnetických vlastností provedena spektroskopie Augerových elektronů, jejíž změřené spektrum je vyneseno v grafu na obr. 5.21 a). Ve spektru jsou kromě píků Fe_{MNN} , Fe_{LMM} , Ni_{MNN} a Ni_{LMM} pozorovány i píky C_{KLL} a O_{KLL} , které jsou důsledkem použití stabilizátoru CO.



Obrázek 5.21: (a) Pořízené spektrum Augerových elektronů ze systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, na němž jsou detekovány píky Fe_{MNN} a Fe_{LMM} na pozicích 47 eV a 562 eV, 598 eV, 651 eV, 703 eV, 716 eV a píky Ni_{MNN} a Ni_{LMM} na pozicích 61 eV a 783 eV, 848 eV. Mimo Fe a Ni jsou ve spektru důsledkem disociace CO detekovány i píky C_{KLL} a O_{KLL} na pozicích 272 eV a 503 eV. (b) Záznam topografie oblasti $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ze 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ připraveného na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, která byla pořízena pomocí AFM Asylum Research Cypher. Obě měření byla provedena během stáže Erasmus+ na TU Wien.

Jedním z posledních měření, které bylo u tohoto paramagnetického systému provedeno, bylo určení topografie pomocí AFM. Velikost skenované oblasti ve tvaru čtverce byla záměrně zmenšena na $1 \mu\text{m}^2$, aby bylo možné snadné porovnání s topografií 130 nm $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ na snímku 5.16 b). Přítomné ostrůvky $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ dosahovaly průměru až 150 nm a výšky okolo 5 nm. Při porovnání drsností R_{RMS} obou systémů byl odhalen nárůst z 0,59 nm u $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ na 1,39 nm u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. V publikaci [47] Gloss demonstroval, že transferem $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ na vzduch dochází k poměrně významnému zoxidování vrstev, s čímž je spjata znatelná změna topografie vzorku. K demonstraci změn způsobených oxidací bylo provedeno měření systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ pomocí AFM. V případě silné oxidace by na osm měsíců starém vzorku byla prokázána významná změna topografie. Měření bylo realizováno na zařízení AFM Icon od společnosti Bruker ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano. Porovnání změřených topografií vzorku z TU Wien (pořízené okamžitě po depozici vrstev) a z Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano je zobrazeno na obr. 5.22 a) a 5.22 b). V případě zoxidovaného povrchu na obr. 5.22 a) tvořily topografii ostrůvky o průměru i 400 nm a výšce až 50 nm. Celková drsnost R_{RMS} proto dosahovala 14,82 nm oproti 1,39 nm u vzorku změřeném na TU Wien na obr. 5.22 b), čímž byl dokázán významný vliv oxidace.



Obrázek 5.22: Porovnání topografií vzorků pořízených pomocí AFM z (a) zoxidovaného a (b) nadeponovaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ o tloušťce 44 ML. Ve snímku (a) jsou zřetelné velké ostrůvky, díky nimž narostla drsnost povrchu z 1,39 nm na 14,82 nm.

Díky experimentům na TU Wien byla dokázána možnost růstu paramagnetických vrstev na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Alespoň stejného výsledku by však mělo být dosaženo i ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano, neboť v tomto novém technologickém centru se nachází UHV komplex, v němž se pro přípravu a analýzy substrátů a vrstev využívá modernějších a pokročilejších zařízení. Bohužel v průběhu přípravy substrátu $\text{H-Si}(100)$ ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano v sekci 5.4 došlo k porušení techniky LEED. Z toho důvodu musel být výzkum týkající se růstu vrstev proveden pouze na TU Wien a až teprve pokročilé modifikace a charakterizace vzorku byly prováděny ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

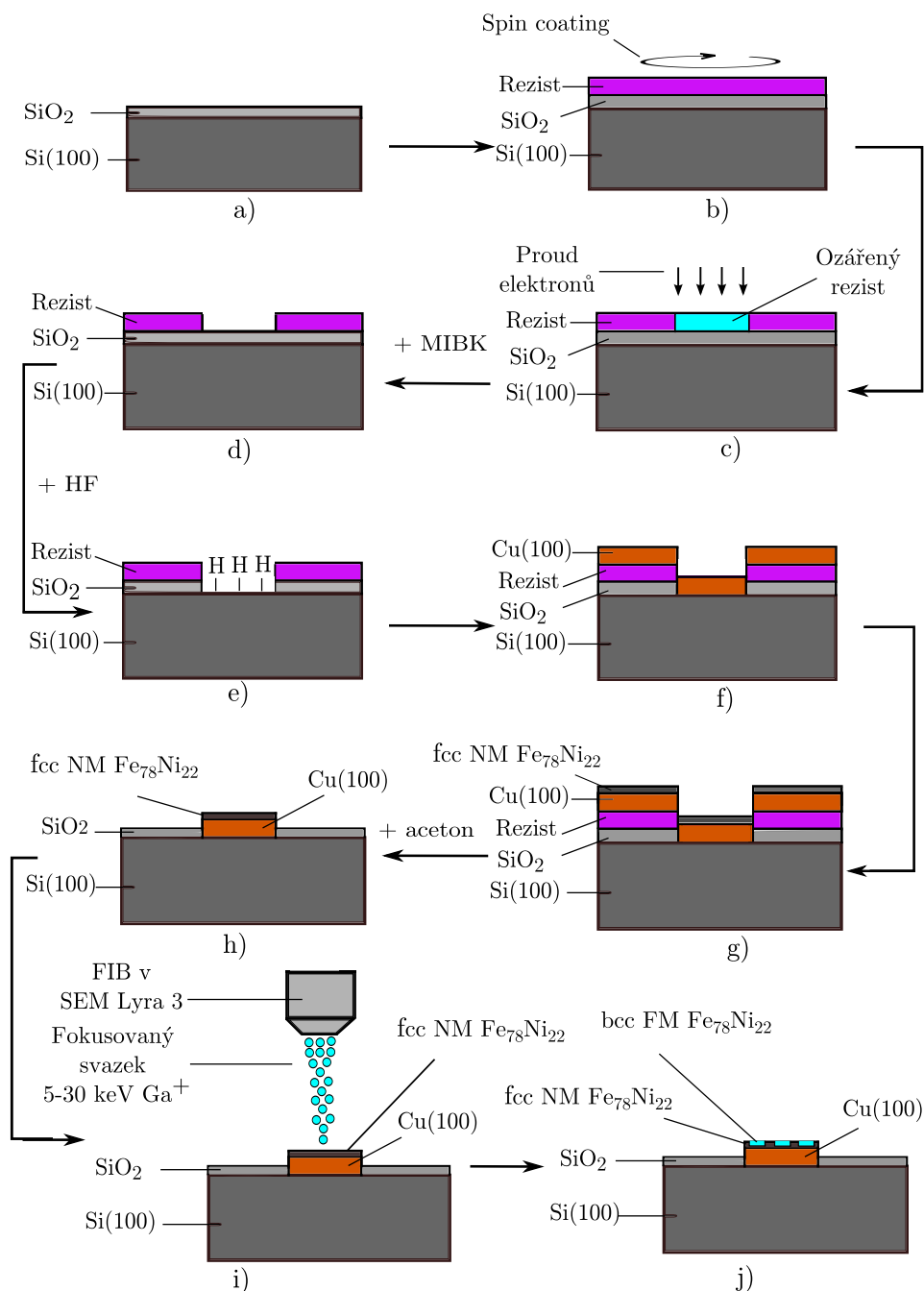
6. Seletivní růst paramagnetických struktur na Cu/Si

V rámci diplomové práce byl kromě studia růstu $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech zkoumán i selektivní růst $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na stejném substrátu. Cílem práce popsané v této kapitole, bylo provedení selektivního růstu transformovatelných vrstev, čímž by byla umožněna tvorba libovolně malých feromagnetických ostrůvků na $\text{Si}(100)$.

Vzorky byly připraveny na VUT v Brně (spin coating, elektronová litografie, transformace a analýza vlastností) a na TU Wien (růst vrstev v UHV podmínkách a post-depoziční charakterizace vrstev). Jejich příprava se skládala z kroků uvedených v následujícím seznamu a těmto krokům budou věnovány navazující sekce. Pro zjednodušení celého postupu je na obr. 6.1 uvedena grafická podoba jednotlivých kroků včetně popisu.

- a) Příprava vhodného substrátu ($\text{Si}(100)$).
- b) Tvorba vrstvy pozitivního rezistu na povrch $\text{Si}(100)$ (Spin coating).
- c) Elektronová litografie.
- d) Vyvolání vzorku vývojkou.
- e) Leptání v HF.
- f) Depozice $\text{Cu}(100)$ na $\text{H-Si}(100)$.
- g) Depozice fcc $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$.
- h) Odstranění zbylého rezistu.
- i) Transformace struktur fcc $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$.
- j) Charakterizace struktur a jejich vlastností.

6. SELETIVNÍ RŮST PARAMAGNETICKÝCH STRUKTUR NA CU/SI



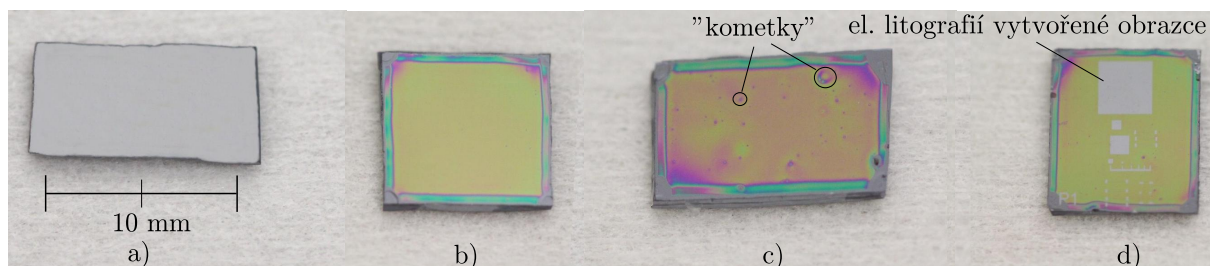
Obrázek 6.1: Postup přípravy selektivně narostlých vzorků určených k transformaci vyvolané ozářením iontovým svazkem. (a) Příprava substrátu, (b) spin coating rezistu, (c) elektronová litografie, (d) vyvolání vzorku, (e) leptání v HF, (f) depozice Cu(100) na H-Si(100), (g) depozice Fe₇₈Ni₂₂ na Cu(100)/H-Si(100), (h) odstranění rezistu, (i) transformace fcc vrstev, (j) charakterizace vrstev po transformaci. Pozn.: Obrázky nejsou v měřítku.

6.1. Příprava vzorků na VUT v Brně

Na začátku této kapitoly 6 bylo uvedeno, že příprava selektivně narostlých paramagnetických vzorků probíhala na dvou pracovištích - na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně a na Ústavu aplikované fyziky na TU Wien. Na VUT v Brně byly provedeny kroky ze schématu na obr. 6.1 a), b), c), d) a h), i), j).

6.1.1. Příprava vhodného substrátu

První krok přípravy [viz obr. 6.1a)] spočíval ve volbě vhodného substrátu a jeho úpravy na specifické rozměry. Byla zvolena křemíková deska mírně dopovaná fosforem s uspořádáním (100) a odporem $5\text{--}8\ \Omega\cdot\text{cm}$. Substrát byl pomocí diamantového hrotu nařezán na rozměry $8 \times 9\text{ mm}^2$ a následně ofouknut plynným dusíkem za účelem odstranění křemíkových odřezků z povrchu nařezaného vzorku. Takto připravený Si(100) je zobrazen na obr. 6.2 a). Povrch vzorku je pokryt nativním oxidem křemičitým (SiO_2) o tloušťce až 2 nm, na němž se dále nachází uhlíkové kontaminanty a nečistoty adsorbované z atmosféry.



Obrázek 6.2: Přípravené vzorky Si(100) určené k experimentům. (a) Čistý křemík, (b) homogenně nanosený rezist na povrchu křemíku, (c) nehomogenně nanosený rezist na povrchu křemíku s výraznými artefakty, (d) elektronovou litografií vytvořené obrazce na povrchu křemíku (vzorek je již po vyvolání v MIBK).

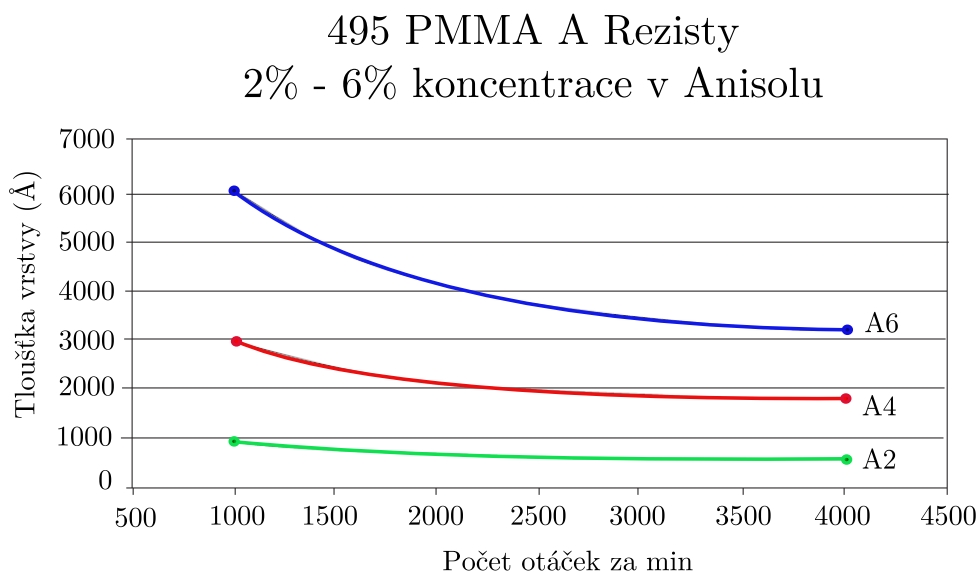
6.1.2. Tvorba vrstvy pozitivního rezistu na povrch Si(100)

V dalším kroku bylo nutné pokrýt povrch nařezaného Si(100) pozitivním rezistem, čímž by pak byl umožněn selektivní růst tenkých vrstev [obr. 6.1b)] na námi zvolených oblastech. Z nabídky pozitivních rezistů bylo zvoleno PMMA (polymethylmethakrylát) A5,5 495, protože maximální tloušťka připravených vrstev dosahovala 150 nm. Během experimentů na ÚFI bylo totiž otestováno, že tloušťka rezistu by měla být minimálně $2\times$ větší než tloušťka zamýšlených vrstev. Proto v případě vrstev o tloušťce 150 nm byla využita vrstva rezistu téměř 400 nm tlustá. K nanášení rezistů bylo využito zařízení spin coater Laurell, který je zobrazen na obr. 6.3 a). Zařízení má válcovitý tvar, v jehož vnitřní části se podle popisu nachází hlava otáčející se kolem zakreslené osy. Na tuto hlavu se umístí vzorek, který je vytvořeným podtlakem přisán. Na povrch vzorku je pak pomocí pipety přenesen specifický objem rezistu a kontrolerem je navolen odpovídající program. Parametry jako počet kroků, úhlová rychlost ω , doba otáčení a zrychlení na jmenovitou úhlovou rychlost značně ovlivňují tloušťku a kvalitu naneseného rezistu. Před nanášením rezistu na vzorek se zaklapne víko, čímž je zabráněno kontaminaci povrchu křemíku prachovými částicemi z místnosti. V případě nadbytečného množství rezistu jsou zbytky PMMA zachytávány na vnitřním plášti zařízení.

6. SELETIVNÍ RŮST PARAMAGNETICKÝCH STRUKTUR NA CU/SI



a)



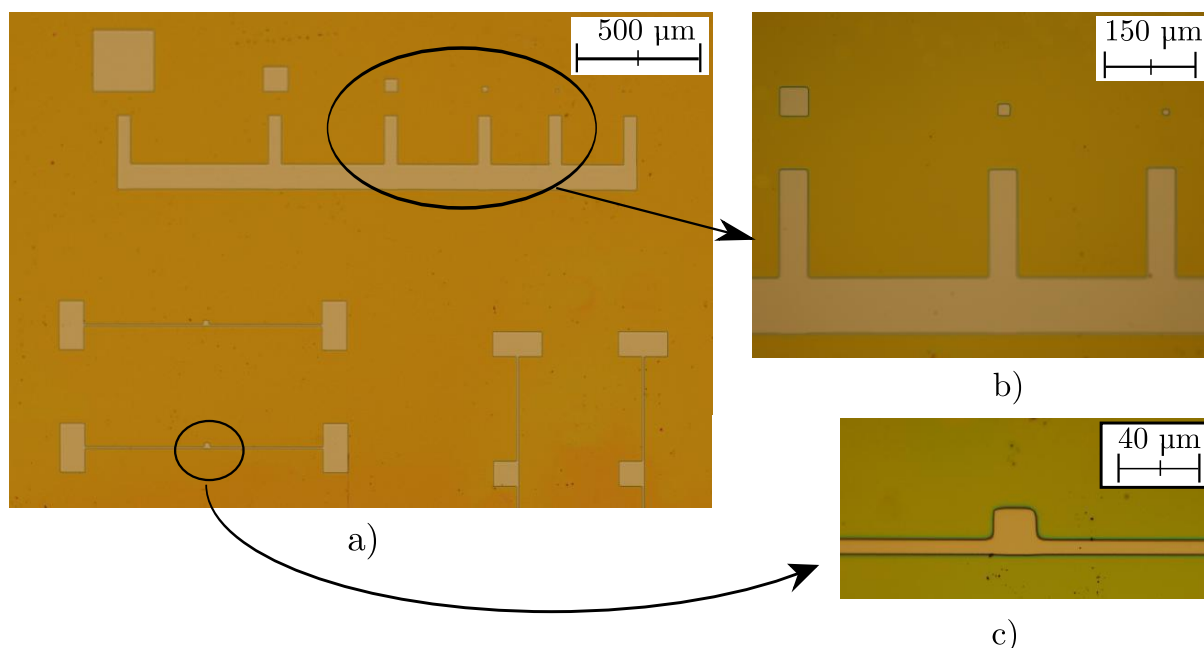
b)

Obrázek 6.3: (a) Spin coater Laurell s popisem, (b) závislost tloušťky vrstvy rezistu pokrývající povrch vzorku na rychlosti otáčení spincoateru pro jednotlivé koncentrace PMMA rozpuštěného v anisolu (převzato a upraveno z [54]).

Před nanesením vrstvy PMMA byly vzorky položeny na plotýnku o teplotě 180 °C a tam byly ponechány zhruba 20 minut. Během této doby se z povrchu Si(100) desorbovala voda, jejíž přítomnost obecně znesnadňuje rovnoměrné pokrytí povrchu vzorku vrstvou rezistu [55]. Poté byl vzorek vložen do spin coateru, přisán a ofouknut od případných prachových zrn. Pipetou bylo kápnuto 60 μ l příslušného rezistu na povrch vzorku a poté byl spin coater uveden do pohybu. Ten se z klidu roztočil během 5 sekund na rychlost 2000 otáček za minutu a poté se touto rychlostí pohyboval přesně 60 sekund. Během této doby PMMA rovnoměrně pokrylo povrch vzorku a vytvořilo tak souvislou vrstvu. Poté byl rezistem pokrytý vzorek uložen na vyhřátou pec ($t = 180$ °C) po dobu dvou minut, aby došlo k zapečení vrstvy PMMA na Si(100). Během zapékání dochází k odstranění až 40 % rozpouštědel obsažených v kapalném rezistu. O tyto rozpouštědla chudší vrstvy PMMA na Si jsou při RT mnohem stabilnější a mají vyšší vzájemnou přilnavost k substrátu. Dokonce bylo i zjištěno, že takové vrstvy rezistu jsou méně náchylné ke kontaminaci [55]. Vzorek připravený výše popsaným postupem je zobrazen na obr. 6.2b). Povrch byl rovnoměrně pokryt bez jakýchkoliv artefaktů souvislou vrstvou rezistu o tloušťce v rozmezí od 380 do 395 nm. Jako reference je na obr. 6.2c) připravený vzorek, který obsahuje poměrně velké množství nehomogenit („komety“). Tyto artefakty se nejčastěji vytváří v okolí prachových částic a odpadů z řezání Si nebo bublin vzduchu, které se do rezistu dostanou při přenášení rezistu z reservoáru na povrch vzorku [56]. Vytvořené „komety“ pak značně degradují kvalitu PMMA vrstev, což má velký vliv na přesnost tvorby pozdější litografické masky.

6.1.3. Elektronová litografie a vyvolání vzorku

Po vytvoření souvislé vrstvy pozitivním rezistem PMMA A5,5 495 na Si(100) následovala elektronová litografie za účelem vytvoření litografické masky. Ozáření pozitivního rezistu elektronovým svazkem dochází postupně k rozbíjení vazeb mezi molekulami rezistu. Tímto způsobem modifikované PMMA se tak stává rozpustné ve vývojce rezistů (např. MIBK) a ozářená místa jsou jejím působením odplavena. Ziskem popsaného procesu jsou oblasti tvořící kopii litografického vzoru exponovaného na waferu [57], která byla využita pro studium selektivního růstu paramagnetických vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na Cu(100)/H-Si(100) substrátech. Litografie byla provedená ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano na zařízení Lyra FIB-SEM od společnosti TESCAN. Protože byly požadovány vzorky o rozměrech od $3000 \times 3000 \mu\text{m}^2$ až po $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, byl aplikován speciální mód, při němž lze generovat svazek elektronů o proudu až 116 nA s energií 30 keV. Při standardním módu by totiž tvorba takto velkých útvarů trvala okolo 4 hodin, zatímco speciálním módem byly struktury připraveny během 20 minut. Pro osvit PMMA byla použita dávka $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, která zabezpečovala dostatečné množství elektronů k narušení vazeb rezistu. Po vytvoření vzorů následovalo ponoření do vývojky rezistu MIBK (methyloisobutylketon = 4-methylpentan-2-on) 1:3 IPA (isopropylalkohol = propan-2-ol). Celý vzorek byl v této vývojce ponořen po dobu 60 s, poté byl přenesen na 30 s do kádinky s IPA a nakonec opláchnut v Mili-Q vodě. Tím došlo k odplavení pouze ozářeného rezistu a na povrchu vzorku byly vytvořeny odpovídající vzory ohraničené vrstvami PMMA [viz obr. 6.2d)]. Ke klasifikaci provedené litografie byla použita na ÚFI optická mikroskopie (Olympus MX51), pomocí níž byla pořízena série snímků vyvolaného vzorku zobrazená na obr. 6.4. Na snímcích kromě série čtverců o rozměrech od $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ do $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ jsou zřetelné i vodící útvary sloužící k lokalizaci jednotlivých čtverců a vlnovody určené k plánovanému výzkumu Dr. Urbánka. Protože bylo zamýšleno na takto připraveném vzorku provádět epitaxní růst paramagnetických vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na Cu(100)/H-Si(100), bylo nutné vytvořit na Si(100) takový vzor, z něhož by bylo možné na TU Wien pořídit difrakční obrazec pomocí LEED. Jedině tak by byla umožněna kontrola správně provedeného leptání v HF a růstů tenkých vrstev. Z toho důvodu byl elektronovou litografií vyroben čtverec o rozměrech $3000 \times 3000 \mu\text{m}^2$.



Obrázek 6.4: Snímky vzorů zachycené optickým mikroskopem Olympus MX51 po vyvolání v MIBK. (a) Pohled na sérii čtverců vytvořených pomocí elektronové litografie (zvětšení $50\times$), (b) detaily vybraných čtverců o velikostech od $50\times 50\ \mu\text{m}^2$ do $10\times 10\ \mu\text{m}^2$ (zvětšení $200\times$), (c) detail středu jednoho z vlnovodů (zvětšení $500\times$).

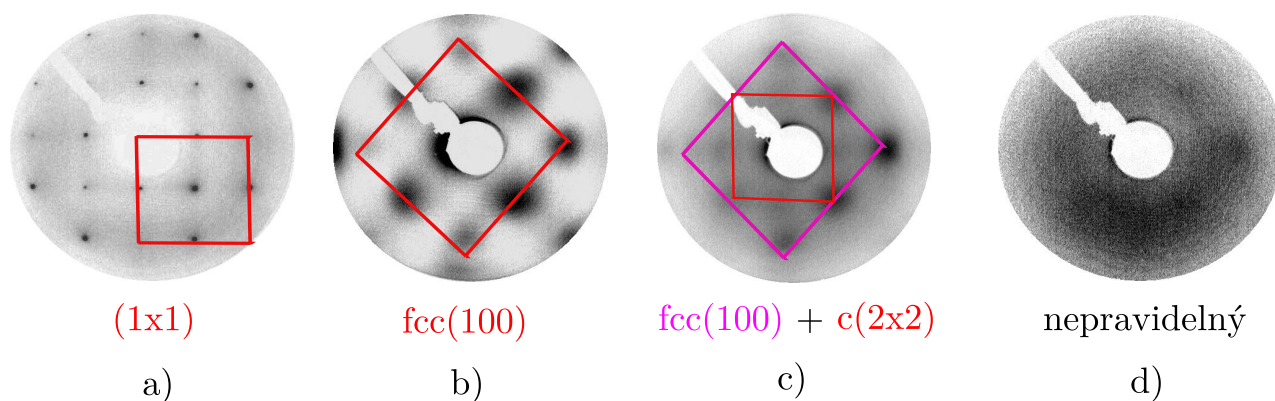
6.2. Depozice vrstev na TU Wien

U vzorků s litografickou maskou je stejně jako v případě standardního substrátu, kterým je pouze nařezaný Si(100), detekována vrstva nativního SiO_2 . Opět se zde nabízejí obě možnosti, jak tento oxid odstranit - chemicky nebo termálně. V současné fázi výzkumu lze aplikovat pouze chemickou cestu, tj. leptání ve vodném roztoku HF. Druhou variantu limitovaly následující faktory:

- Teplotní omezení manipulátoru (popsáno v sekci 5.2).
- Desorpce vrstev PMMA z povrchu Si(100) při teplotě přibližně $300\ ^\circ\text{C}$.

K leptání SiO_2 na povrchu Si byl proto použit ověřený postup ze sekce 5.2 - leptání v 10% roztoku HF po dobu 150 sekund. Po důkladném omytí a ofouknutí H-terminovaný křemík putoval do UHV aparatury. V případě Si(100) bez PMMA vrstev byl vzorek žíhán v UHV při teplotě $100\ ^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut. Došlo tím k desorpci kontaminantů, které na vzorek nasedaly z atmosféry během přenosu z HF do UHV aparatury, zatímco Si-H zůstaly stabilní. Naproti tomu u vzorovaného Si(100) nebylo provedeno žíhání, aby nedošlo k difuzi PMMA na povrchu křemíku. Růst epitaxních vrstev Cu(100) je totiž velmi citlivý na kontaminaci povrchu a přítomností nadměrného množství uhlíku a kyslíku by došlo k přeměně růstu v nežádoucí Cu(111). Depozice Cu(100) o tloušťce 100 nm probíhala za stejných podmínek jako v případě depozice na H-Si(100) bez PMMA (viz sekce 5.5). Protože se ve svazku kromě neutrálních atomů nachází i ionty, docházelo by jejich dopadem na vrstvy PMMA k destrukci vazeb, což by způsobilo výraznou modifikaci litografické masky. Z toho důvodu bylo k fluxmeteru připojeno vychylovací napětí 1,5 kV, které zabráňovalo dopadu iontů na vzorek. Po přípravě epitaxních vrstev Cu(100)/H-Si(100) následovala depozice 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$, která probíhala za stejných podmínek jako

v sekci 5.6. Protože kromě malých objektů byl pomocí elektronové litografie v laboratořích Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano vytvořen i vzor o rozměrech $3 \times 3 \text{ mm}^2$, bylo umožněno z této malé oblasti pořizovat difrakční obrazce. Zachycené invertované obrazce ze systémů H-Si(100), 100 nm Cu(100)/H-Si(100) a 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100)/H-Si(100) jsou postupně zobrazeny na obr. 6.5 a), b), c). Kromě těchto pravidelných difrakčních obrazců je na obr. 6.5 d) uveden snímek ze systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100), který byl připraven na vrstvách PMMA.

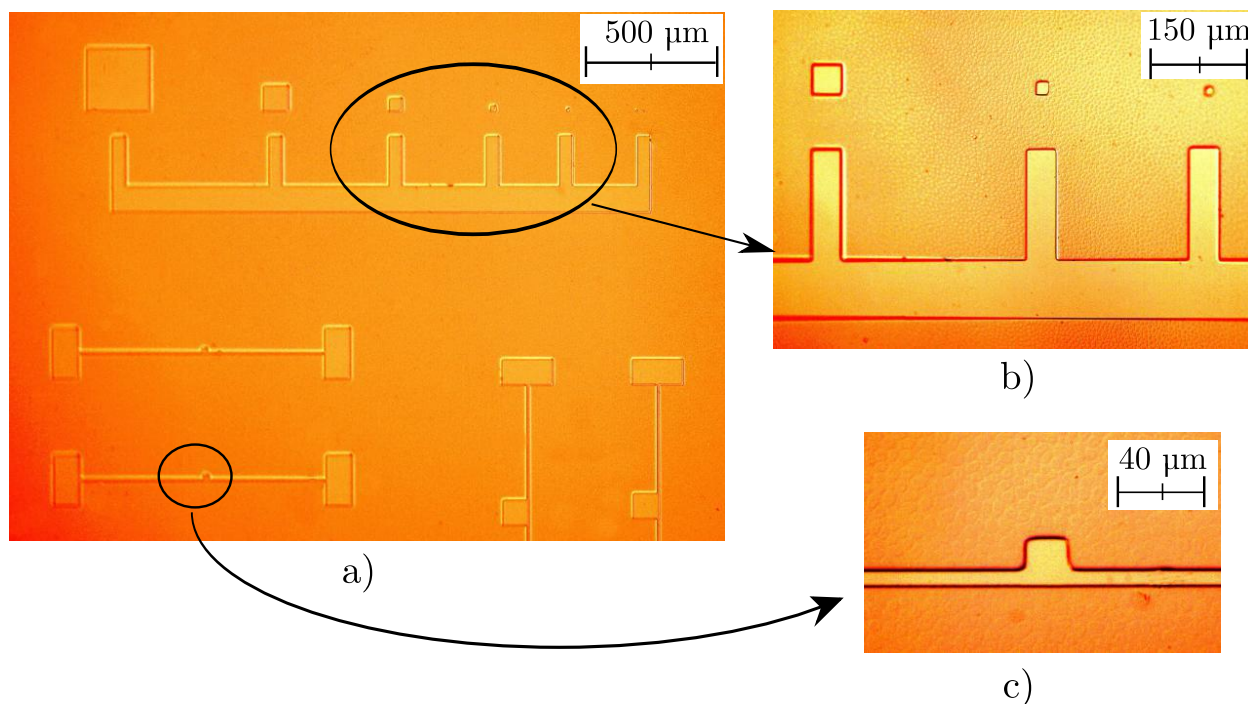


Obrázek 6.5: Soubor invertovaných difrakčních obrazců pořízených z (a) vyleptaného Si(100), tj. H-Si(100), (b) 100 nm Cu(100)/H-Si(100), (c) 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100)/H-Si(100) a (d) neuspořádaného systému 44 ML $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100)/PMMA/Si. Tyto obrazce byl pořízeny pomocí techniky LEED elektrony o energiích 120 eV, 130 eV, 120 eV a 130 eV.

Z uvedených difrakčních obrazců je patrné, že $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100)/H-Si(100) vytváří pravidelné fcc uspořádání. Předpokládané problémy spojené s leptáním vzorku Si(100) pokrytého PMMA se naštěstí neprojeví. V případě pokrytí litografických vzorů pomocí PMMA by totiž nedocházelo k pravidelnému růstu vrstev. Následoval přesun vzorků do centra Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano, kde byly nejrůznějšími fyzikálními technikami tyto vzorky charakterizovány. K těmto technikám patřil Bruker Dimension Icon AFM, který sloužil ke změření topografie vzorku. Dalším byl SEM-FIB Lyra, kterým byly vytvářeny snímky vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ /Cu(100)/H-Si(100) a pomocí FIB byly tyto vrstvy transformovány. Posledním z těchto metod byla optická mikroskopie, kterou byly pořízeny snímky selektivně narostlých vrstev.

6.3. Charakterizace vzorků

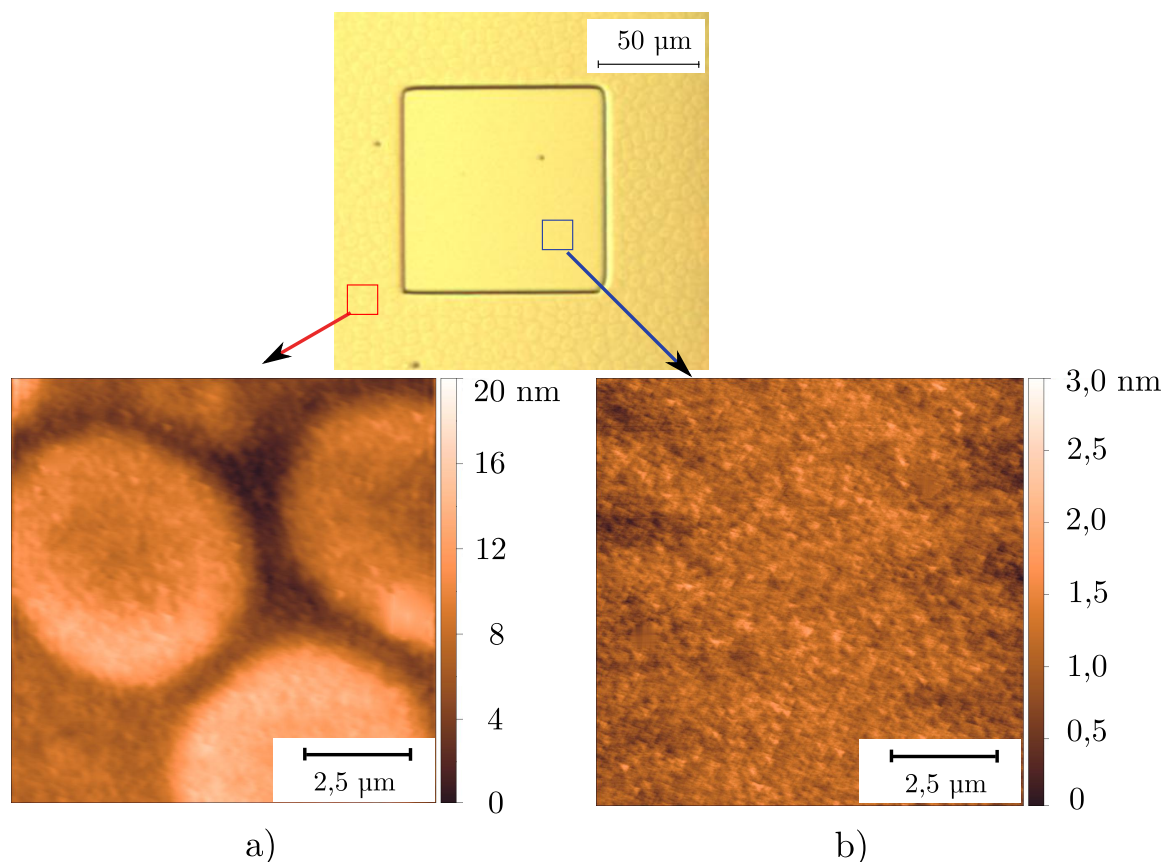
Nejprve byly pořízeny snímky pomocí optické mikroskopie (Olympus MX51) na Ústavu fyzikálního inženýrství. Fotografie zobrazující tyto selektivně připravené vrstvy se nachází na obr. 6.6. Vzhledem k nízké hladině kontrastu snímku musela být provedena úprava barev (nadeponované vrstvy jsou v odstínu mezi oranžovou a hnědou). Z fotografie jsou patrné vzory, které jsou charakterizovány pravidelně uspořádanými vrstvami. Po detailním průzkumu snímku pořízených optickým mikroskopem [viz obr. 6.6 c)] byla pozorována poměrně velká zrna nacházející se všude mimo litografii připravené vzory. Podle měřítka byly rozměry těchto zrn v řádech μm .



Obrázek 6.6: Snímky vzorů zachycené optickým mikroskopem Olympus MX51 po depozici vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. (a) Pohled na sérii čtverců vytvořených pomocí elektronové litografie (zvětšení $50\times$), (b) detaily vybraných čtverců o velikostech od $50\times 50\ \mu\text{m}^2$ do $10\times 10\ \mu\text{m}^2$ (zvětšení $200\times$), (c) detail středu jednoho z vlnovodů (zvětšení $500\times$).

Pro detailní pozorování těchto zrn bylo provedeno měření topografie pomocí AFM. Změřené záznamy ukázaly, že vzorek skutečně tvořily dva různé systémy - uspořádaného s malými zrny a neuspořádaného se zrny o mikrometrových rozměrech. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny na obr. 6.7. Velká zrna dosahovala průměru okolo $10\ \mu\text{m}$ a výšky až $14\ \text{nm}$, což se promítlo v drsnosti, která dosahovala $3,18\ \text{nm}$ oproti $1,39\ \text{nm}$. V případě malých zrn bylo velmi náročné určit jejich rozměry, poněvadž z uvedeného snímku nebyly snadno zřetelné okraje jednotlivých zrn. Ve srovnání se zrny mimo vzorky jsou však jejich rozměry téměř zanedbatelné. Výše bylo uvedeno, že největší z uměle vytvořených čtvercových vzorů na $\text{Si}(100)$ sloužil k pořizování difrakčních obrazců. Obrazec pořízený z vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ o tloušťce $44\ \text{ML}$ na obr. 6.5 c) demonstroval pravidelné fcc uspořádání, které vzhledem k výsledkům v sekci 5.6 naznačovalo paramagnetické chování těchto vrstev. Z toho důvodu bylo z několika míst vzorku provedeno měření magnetických vlastností technikou MOKE. Očekávalo se totiž, že neuspořádané

vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ budou charakterizovány feromagnetickým chováním. Výsledky pořízené MOKE z uvedených oblastí byly vyneseny do grafu na obr. 6.8.

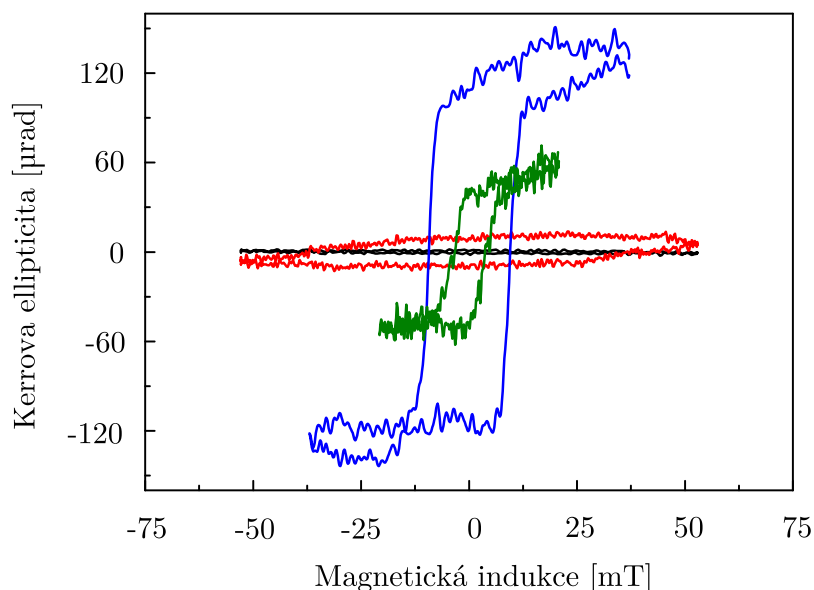


Obrázek 6.7: Soubor snímků pořízených pomocí Bruker Dimension Icon AFM ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano. Snímek úplně nahoře byl pořízen kamerou, kterou je tento mikroskop vybaven. (a) Zachycuje topografii z oblasti vzorku mimo elektronovou litografii vyrobený vzor. Tato oblast je charakteristická tvorbou zrn o průměru až 10 μm. (b) Snímek topografie pořízený přímo z litografického vzorku, v němž byl detekován pravidelný růst systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$.

Při pohledu na diskutovaný graf je zřetelné, že vrstvy připravené na litografické masce vytvářely paramagnetický systém (v grafu černě), zatímco neuspořádané vrstvy mimo vzory byly slabě feromagnetické a charakterizovala je velmi slabá saturace (cca 15 μrad). Pro porovnání vlastností byl do téhož grafu vložen i výsledek ze sekce 5.6, který zachycoval feromagnetické vlastnosti vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ nadeponovaných přímo na H-Si(100). Tato závislost je v grafu vykreslena zelenou křivkou a dosahovala saturace okolo 40 μrad. Poslední závislostí v tomto grafu na obr. 6.8 je záznam z transformovaných vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, které byly ozářeny dávkou $6,6 \times 10^{15}$ iontů/cm². Podle očekávání tato křivka dosahuje nejvyšší saturace (přibližně 150 μrad) z důvodu kompletní transformace vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$.

Po demonstraci magnetických vlastností byl vzorek postupně ponořen do kádinky s acetonem, v níž zůstal tři dny, a poté byl převeden do kádinky s IPA na 1 hodinu. Během uvedeného času se totiž působením acetonu kompletně odplavila vrstva rezistu, s níž byla odstraněna i všechna velká zrna nacházející se mimo litografické vzorky. Proto během vytahování vzorku z rozpouštědel bylo prováděno důkladné omývání povrchu acetonem a IPA proto, aby nedošlo k naschnutí odplavených vrstev na povrchu litografických vzorů.

6. SELETIVNÍ RŮST PARAMAGNETICKÝCH STRUKTUR NA CU/SI

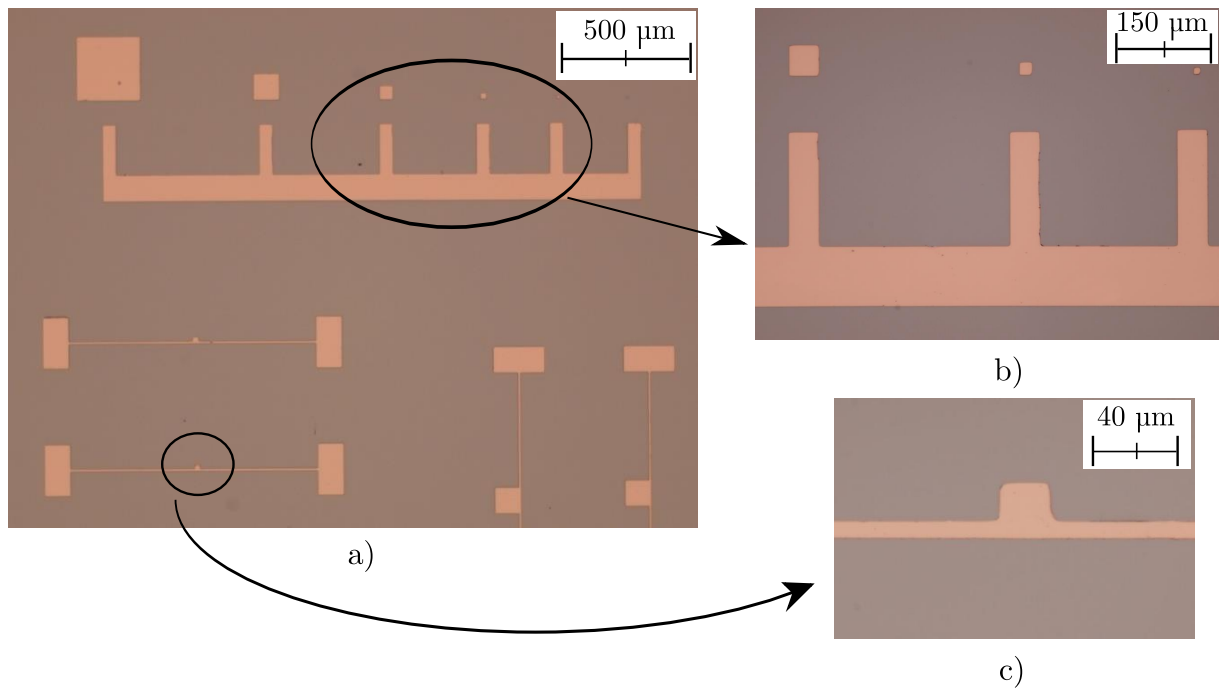


- Nadeponované vrstvy (lit. vzory) — Depozice Fe₇₈Ni₂₂ přímo na H-Si(100)
- Nadeponované vrstvy (mimo lit. vzory) — Dávka $6,6 \times 10^{15}$ iontů/cm²

Obrázek 6.8: Soubor závislostí Kerrovy ellipticity na druhu vzorku. Z tvaru křivky je pravidelný systém Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100) charakterizovaný paramagnetickými vlastnostmi (černá křivka), zatímco ostatní záznamy naznačují feromagnetické chování. Červená křivka přísluší záznamu ze zrnité oblasti mimo vzory, zelená patří vrstvám Fe₇₈Ni₂₂ deponovaných přímo na povrch H-Si(100) ze sekce 5.6 a modrou křivkou jsou vynesena data po transformaci vrstev Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100) z kapitoly 7.

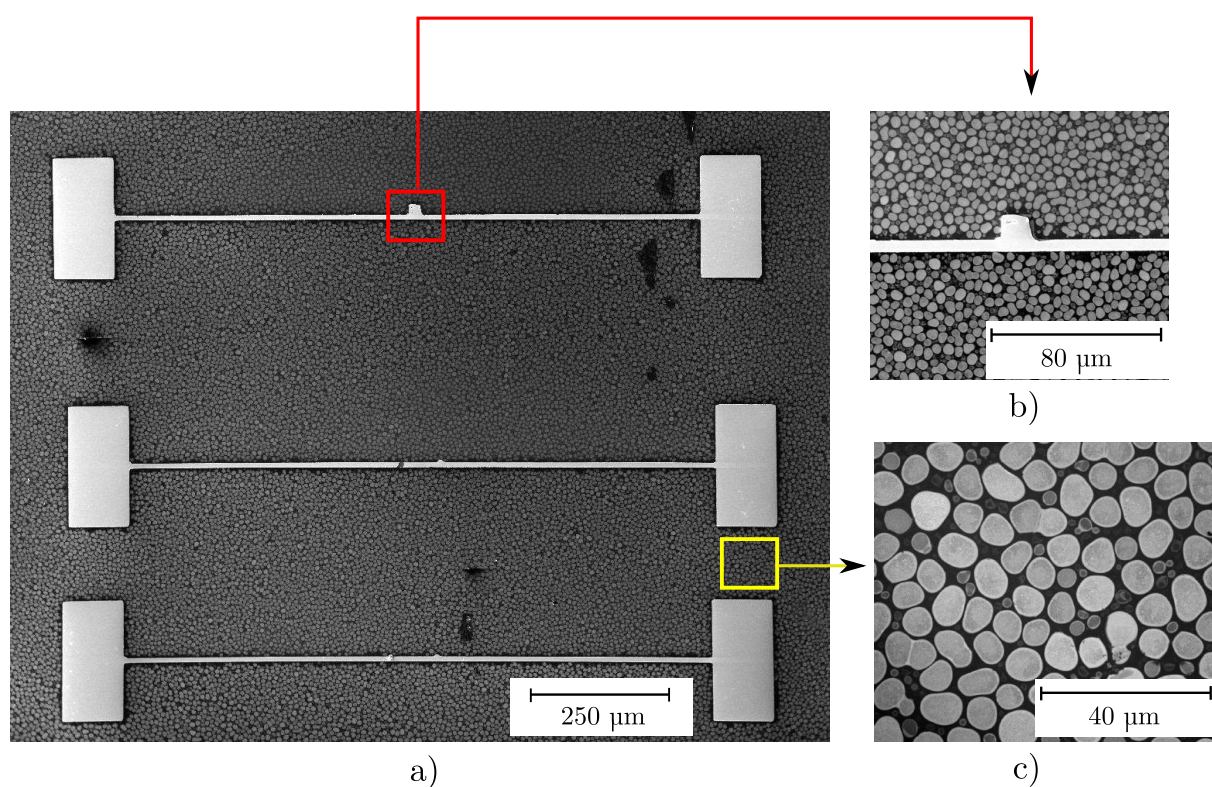
Pro kontrolu úspěšnosti odstranění vrstev rezistu byly pořízeny snímky optickým mikroskopem Olympus MX51 na Ústavu fyzikálního inženýrství. Tyto fotografie jsou zobrazeny na obr. 6.9, na němž jsou detekovány jednotlivé detaily vytvořených paramagnetických vrstev. Mimo tyto oblasti nebyla touto technikou zaznamenána přítomnost výše diskutovaných velkých zrn. Avšak při kontrolním měření změny drsnosti vzorku byla tato zrna detekována. Jednalo se sice o zrna stejných rozměrů jako v předchozím případě, jejich barva ale byla identická s barvou substrátu.

Protože optickým mikroskopem nebyla tato zrna viditelná, bylo provedeno pozorování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Při detailním zkoumání vrstev bylo urychlovací napětí elektronů nastaveno na 5 kV a elektrony tvořily svazek o proudu 500 pA. Detekcí sekundárních elektronů byly pořízeny snímky na obr. 6.10 a) a b). Zde se nachází detaily vlnovodů lokalizovaných na povrchu vzorku, které byly vyrobeny z Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100). Na snímku 6.10 c) je zobrazen detail zrn, jejichž složení dosud nebylo známo. Z toho důvodu bylo provedeno měření EDS a LEIS, které mělo stanovit chemické složení zrn. EDS bylo provedeno na zařízení FEI Verios 460L a sloužilo pro analýzu objemu vzorku, zatímco pomocí LEIS bylo určeno chemického složení na povrchu vzorku, popř. několik vrstev pod povrchem v případě využití odprášení povrchových vrstev. Výsledky ukázaly, že v celém objemu se nenacházely žádné píky Cu, Fe a Ni, ale pouze C, O a Si. Analýzou pomocí LEIS byl detekován pouze Si a O. Z obou měření bylo tedy prokázáno, že ostrůvky na povrchu Si(100) nejsou důsledkem depozice Cu na rezist, ale nejspíše vznikly již během leptání v HF. Depozicí Cu a Fe₇₈Ni₂₂ pak docházelo pouze ke kopírování zrnitého povrchu, čímž byla dosažena zrna na obr. 6.7 a).



Obrázek 6.9: Snímky vzorů zachycené optickým mikroskopem Olympus MX51 po lift-off paramagnetických vrstev na Cu(100)/H-Si(100). (a) Pohled na sérii čtverců vytvořených pomocí elektronové litografie (zvětšení 50×), (b) detaily vybraných čtverců o velikostech od $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ do $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (zvětšení 200×), (c) detail středu jednoho z vlnovodů (zvětšení 500×).

Po analýze prvkového složení vzorku byla pomocí FIB provedena transformace selektivně připravených vrstev, jejíž výsledky jsou shrnuty v kapitole 7.



Obrázek 6.10: Snímky vzorků zbavených vrstev rezistu z elektronového mikroskopu. (a) Snímek vlnovodů, (b) detail středu jednoho z vlnovodů, (c) detail zrn, která mimo litografické vzory pokrývají povrch Si(100). Snímek (a) byl pořízený pomocí SEM-FIB Lyra, detaily (b) a (c) pomocí FEI Verios 460L ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.

7. Transformace a charakterizace vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

Transformace a charakterizace globálních i selektivních vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ byly posledními dvěma body ve schematu přípravy na obr. 5.1 a 6.1. Vývoji a transformaci systému $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$, resp. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ se v kapitole 4 věnuje celá sekce 4.1. Z ní vyplývá, že vrstvy Fe , resp. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ lze transformovat pomocí dopadu iontů, které přenosem velké energie rozpustí γ Fe , které poté v průběhu několika pikosekund rekrystalizuje v α Fe [42].

Výzkum přípravy a transformace $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ probíhal během stáže Erasmus+ na TU Wien a ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano byla studována transformace a následná charakterizace vrstev. Na TU Wien byly vrstvy transformovány přímo v UHV pomocí rastrovacího iontového zdroje SPECS PU IQE 12/3, zatímco ve Výzkumné infrastruktuře bylo využito fokusovaného iontového zdroje (angl. focused ion beam, tj. FIB), kterým je vybaven SEM-FIB Lyra od společnosti Tescan Orsay Holding.

V UHV podmínkách byly vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ transformovány ionty Ar^+ s kinetickou energií 2 keV při tlaku v aparatuře 2×10^{-5} Pa. Svazek iontů o proudu 235 nA rastroval plochu vzorku o rozměrech 10×10 mm², z čehož se snadno vypočítala dávka iontů použitá k transformaci vrstev. Vrstvy se podařilo transformovat pomocí specifických dávek iontů, avšak z důvodu vysoké hladiny šumu nemohlo být realizováno kvalitní měření pomocí SMOKE. Tím nemohla být provedená transformace důsledně popsána a navíc na pořizovaných difrakčních obrazcích nebyla pozorována zásadní změna v krystalické struktuře. Proto výzkum transformace probíhal ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano, aby bylo možné prozkoumat vlastnosti transformovaných vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ o tloušťce 44 ML.

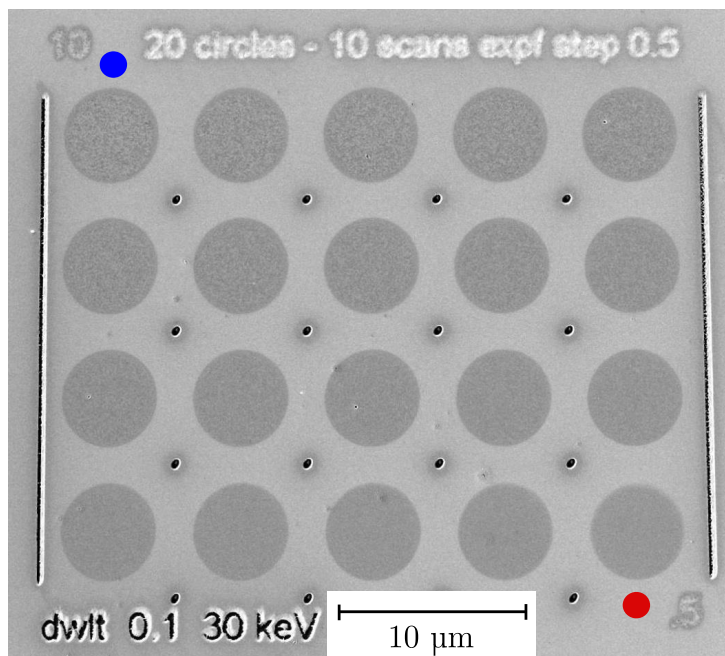
Ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano byly k transformaci vrstev použity ionty Ga^+ o energii 30 keV, které vytvářely svazek o velikosti stopy zhruba 20 nm. K výpočtu dávky D , která byla využívána k modifikaci vrstev v rastrovacím elektronovém mikroskopu, slouží následující vztah:

$$D = \frac{Ifc}{eA}d, \quad (7.1)$$

kde I označuje hodnotu proudu svazku, d dobu, jak dlouho svazek rastruje jedno místo, f expoziční faktor, c počet rastrů daného útvaru, e elementární náboj a A velikost stopy svazku. Použitím všech těchto parametrů byla vypočítána dávka iontů gallia Ga^+ , kterými byly následně vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ transformovány. Pro porovnání účinků různého množství iontů na $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ vrstvy byl vytvořen tzv. dávkový test. Jednalo se o tvorbu dvaceti kruhových vzorů o průměru 10 μm , které byly vytvořeny dopadem iontů. První vzor byl vytvořen dávkou 6×10^{14} iontů/cm² a každý následující se od předešlého lišil

7. TRANSFORMACE A CHARAKTERIZACE VRSTEV $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

o hodnotu 6×10^{14} iontů/ cm^2 . Poslední vzor byl vytvořen aplikací $1,2 \times 10^{16}$ iontů/ cm^2 . Protože fokusovaný iontový zdroj je součástí komory elektronového mikroskopu Lyra, tak ihned po modifikaci povrchu byla provedena kontrola vytvořených vzorů. Elektronový mikroskop byl provozován při urychlovacím napětí 5 kV a proudu elektronů 570 pA. Při těchto parametrech byl pořízen snímek kompletního dávkového testu na obr. 7.1, na němž jsou jasně patrné plochy ozářené svazkem iontů.

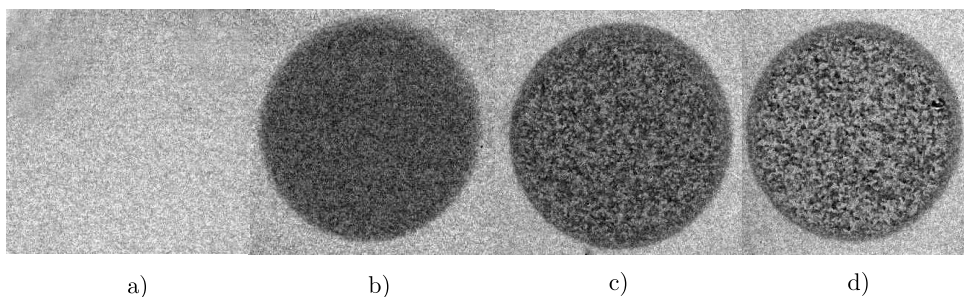


Obrázek 7.1: Snímek dávkového testu, jehož vzory byly vytvořeny ionty gallia Ga^+ s energií 30 keV. V pravém dolním rohu (nad červeným kruhem) se nachází vzor, který byl ozářen nejmenší dávkou iontů, zatímco levý horní kruh (pod modrým kruhem) největší dávkou. Snímek byl pořízen zařízením SEM-FIB Lyra ve Výzkumné infrastruktuře CEI-TEC Nano.

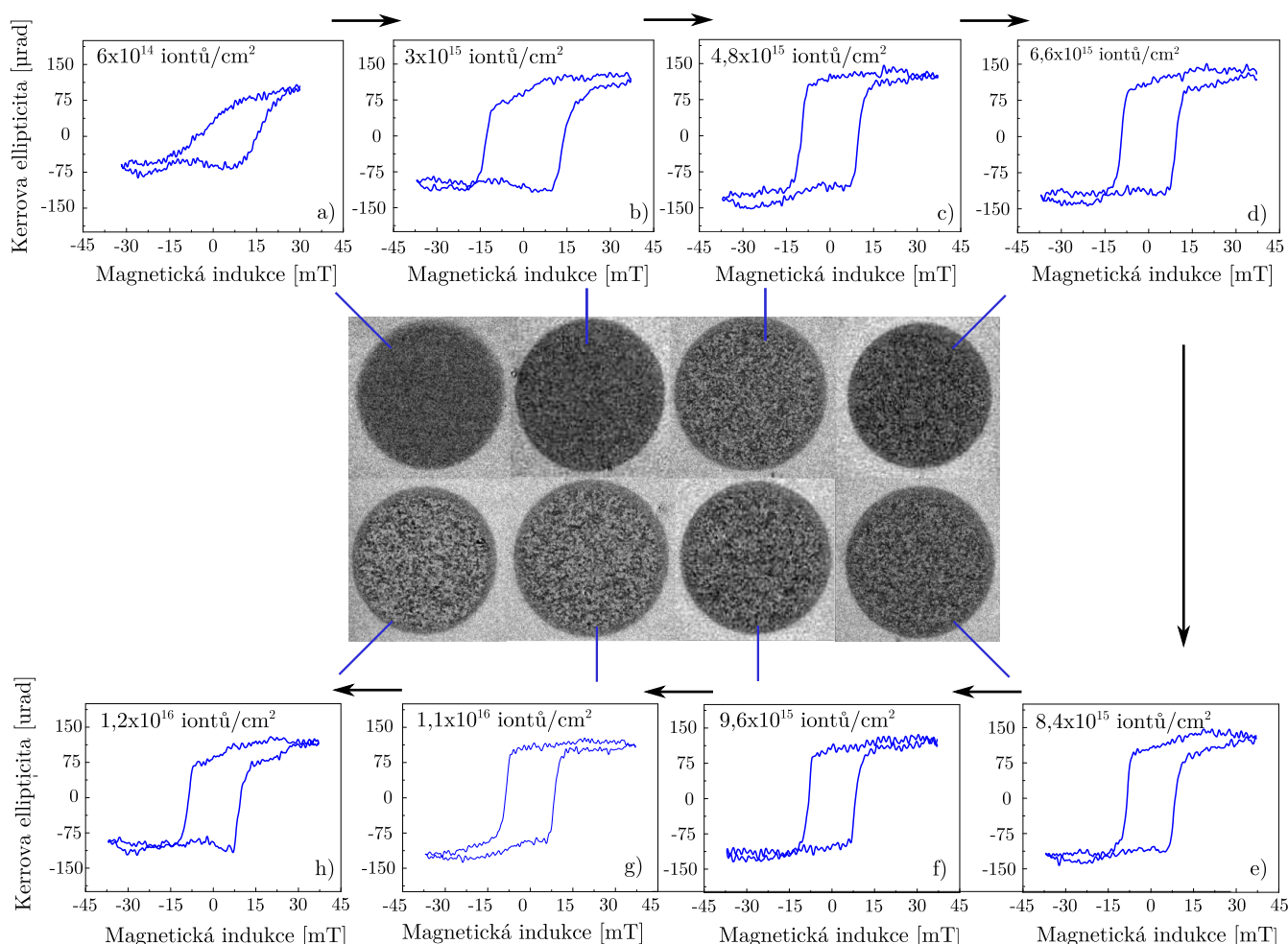
Detailnějším prozkoumáním jednotlivých kruhů si lze všimnout, že s rostoucí dávkou iontů se v kruzích vyskytuje více neuspořádaných kontrastních objektů. Vzhledem k tomu, že rozdíly mezi sousedními kruhy nejsou tak zřetelné, byla vytvořena rekonstrukce ze 4 kruhů, na níž je kontrast mezi různými dávkami patrnější. Pro tuto rekonstrukci, která je zobrazena na obr. 7.2, byly vybrány následující oblasti:

- Oblast bez dopadu iontů, tj. paramagnetické pozadí.
- Kruh ozářený dávkou 6×10^{14} iontů/ cm^2 .
- Kruh ozářený dávkou $8,6 \times 10^{15}$ iontů/ cm^2 .
- Kruh ozářený dávkou $1,2 \times 10^{16}$ iontů/ cm^2 .

Ze snímku je patrné, že s rostoucí dávkou iontů došlo k větší strukturní transformaci systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Povrch vzorku byl tak tvořen vyšším počtem zesíťovaných jehel [42], které by stejně jako v případě systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ měly přispívat k výraznějším feromagnetickým vlastnostem vrstev. Toto tvrzení bylo ověřováno měřením magnetických vlastností pomocí techniky MOKE ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.



Obrázek 7.2: Rekonstrukce vývoje morfologie ozářených vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ zachycená pomocí SEM-FIB Lyra ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano. (a) Ionty neozářená část vzorku, (b) kruh ozářený dávkou 6×10^{14} iontů/ cm^2 , (c) kruh ozářený $8,6 \times 10^{15}$ iontů/ cm^2 a (d) kruh modifikovaný dávkou $1,2 \times 10^{16}$ iontů/ cm^2 . S rostoucím počtem dopadených iontů na vrstvy $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ se zvyšoval počet zesíťovaných jehel na povrchu vzorku.



Obrázek 7.3: Rekonstrukce magnetických vlastností na použité dávce iontů a morfologii ozářených vrstev. Vykreslené závislosti nebyly záměrně extrapolovány. Změřeno na MOKE ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano.

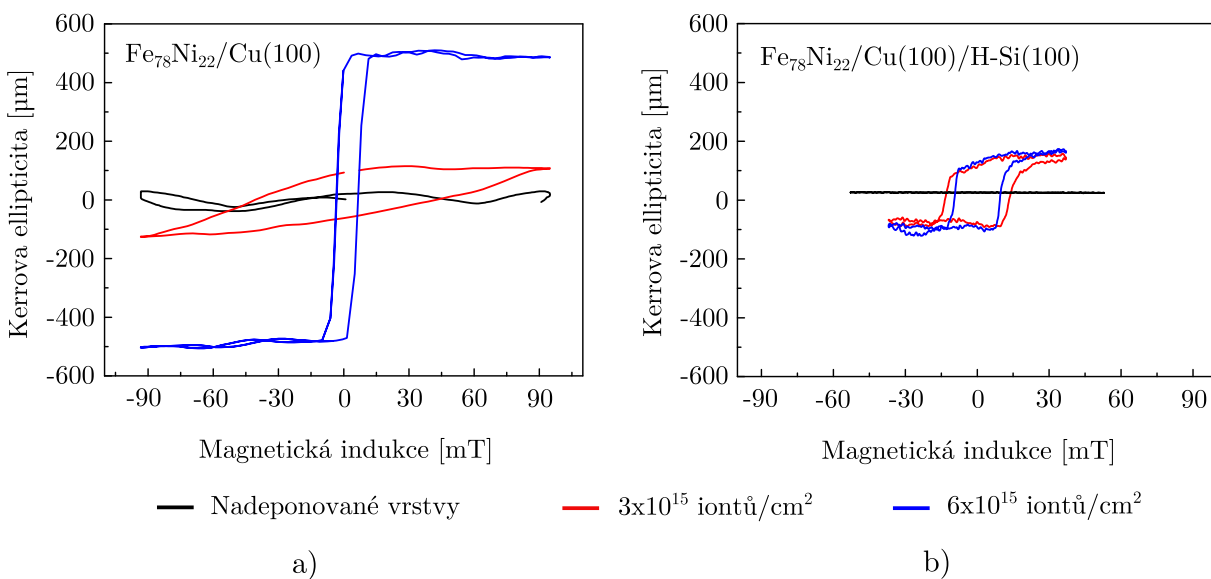
Ze změřených závislostí Kerrovy ellipticity na aplikované dávce iontů byla rovněž vytvořena rekonstrukce snímků, v níž jsou znázorněny kruhy vytvořené dopadem specifického množství iontů (pořízený pomocí SEM Lyra) včetně příslušného MOKE měření. Tato

7. TRANSFORMACE A CHARAKTERIZACE VRSTEV $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

rekonstrukce je znázorněna na obr. 7.3, přičemž výsledek měření se značně neshodoval se systémem $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$. Ukázalo se totiž, že k transformaci $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ došlo již při dávkách nižších než 6×10^{14} iontů/ cm^2 (dokonce již při dávkách 10^{13} iontů/ cm^2 , v grafech kvůli vysoké úrovni šumu nezobrazeno), což se u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ projevilo až při množství 3×10^{15} iontů/ cm^2 . Zajímavé chování nového systému bylo detekováno při použití vyšší dávky iontů. Důsledkem ozařování však nebyla pozorována zásadní změna v saturaci, která měla být vyvolána zvyšujícím se počtem bcc jehel [42] na povrchu $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Maximální saturace byla změřena u vzorku transformovaného dávkou $6,6 \times 10^{15}$ iontů/ cm^2 a dosahovala hodnoty 150 μrad .

Pro porovnání tvarů hysterezních smyček a vývoje vlastností obou diskutovaných systémů, tj. $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ a $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, jsou na obr. 7.4 a) a b) zobrazeny grafy závislosti Kerrovy ellipticity na aplikované dávce. Na obr. 7.4 a) se nachází systém vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ o tloušťce 44 ML. Tyto vrstvy jsou charakteristické výraznou změnou saturace až po ozáření ionty o hustotě 3×10^{15} iontů/ cm^2 . V této fázi se saturace zvýšila ze zanedbatelných velikostí až na hodnotu 100 μrad . Stejně jako se zvyšuje saturace systému, tak se vlivem vyšších dávek iontů zužují hysterezní smyčky, tj. koerticivita systému. Ta dosáhla minima 8 mT a nejvyšší saturace 500 μrad při dávce 6×10^{15} iontů/ cm^2 .

Výrazný rozdíl byl pozorován u $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ na obr. 7.4 b). Původně se očekávalo, že systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ se bude projevovat podobně jako systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$, jen s tím rozdílem, že tvorba bcc jehel nastane již za nižších dávek iontů z důvodu častějších strukturních defektů. Ve skutečnosti se u systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ s rostoucí modifikací povrchu ionty saturace nezvyšovala a koerticivita se jen velmi pomalu snižovala na přibližně 25 mT. Technikou MOKE bylo změřeno, že nejvyšší hodnota saturace dosáhla pouze 150 μrad , což je vůči $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ méně než jedna třetina. Tento rozdíl v hodnotách saturací obou systémů však může být dán pouze vyšší drsností povrchu $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Zhoršením odrazivosti povrchu je poté detekován slabší signál, což je v případě magneto-optických měření dost zásadní.



Obrázek 7.4: Porovnání vývoje transformací u (a) $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ [2] a (b) $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$.

Výsledky práce dosažené na TU Wien a ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano znamenaly ohromný krok vpřed ve výzkumu paramagnetického Fe. Do této doby totiž transformovatelné vrstvy existovaly pouze na monokrystalu Cu(100) a díky přípravě na Si(100), resp. H-Si(100) je pravděpodobné i využití v mnoha jiných odvětvích.

7. TRANSFORMACE A CHARAKTERIZACE VRSTEV $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

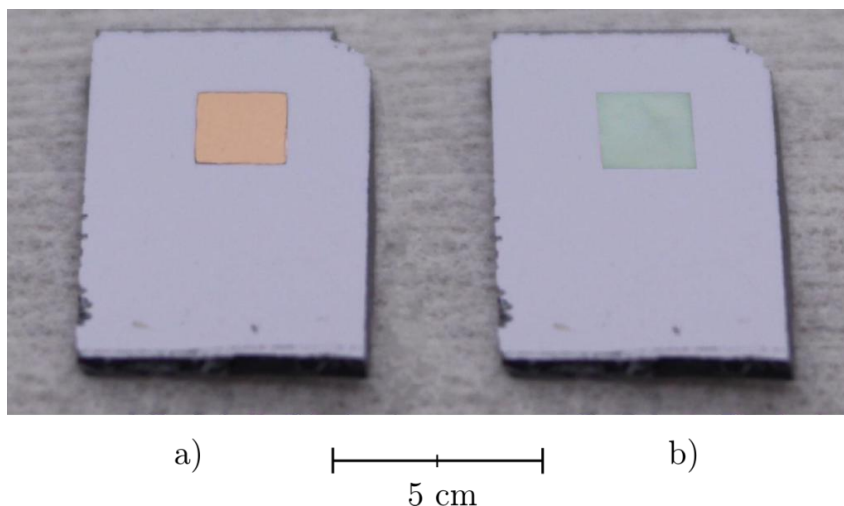
8. Termální stabilita systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

V předešlém textu diplomové práce byly popsány postup přípravy pravidelně uspořádaných paramagnetických vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech, vlastnosti vrstev a možnosti jejich transformace. Důležitým parametrem, který v budoucnu může omezovat širší uplatnění výše popsaného systému, je jeho teplotní stabilita. Podle výsledků zveřejněných v publikaci [34] je systém $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ teplotně nestabilní. Ke zhroucení dostačuje ohřev v UHV na teplotu 200 °C, kdy je detekována tvorba silicidů Cu_3Si , která je doprovázena změnami barvy vzorku a rovněž topografie povrchu. U vrstev připravených v UHV při RT tlustých 100 nm byla pomocí AFM změřena drsnost povrchu, která dosahovala 0,95 nm. Naproti tomu u vrstev zahřátých na hodnotu 175 °C, kdy stále nebyla dokázána přítomnost silicidů, byly naměřeny ostrůvky o výšce až 8 nm. V publikaci [34] bohužel nebyl proveden experiment, který by demonstroval rozdíl topografie mezi systémem silicidů a velkými ostrůvky mědi.

Obdobný experiment zabývající se termální stabilitou, byl proveden na selektivně narostlém systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ [viz obr. 5.22 a)] připraveném podle postupu v kapitole 5. Tloušťka mezivrstvy $\text{Cu}(100)$ dosahovala 50 nm a fcc uspořádané slitiny $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ 4 nm. Cílem tohoto experimentu bylo prokázat tvorbu silicidů Cu_3Si při zvýšené teplotě vzorku, jejichž existencí by pravděpodobně došlo ke zhroucení systému paramagnetických vrstev. Ještě před samotným experimentem bylo provedeno měření topografie termálně nemodifikovaného vzorku pomocí Microdimension AFM Icon od společnosti Bruker, které mělo sloužit jako reference vůči vzorku žíhaném v UHV. Snímek topografie tohoto nemodifikovaného vzorku je zobrazen na obr. 8.2 a).

Žíhání vzorku bylo realizováno v přípravné aparatuře, která je součástí UHV komplexu ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano. V UHV podmínkách byl vzorek z RT postupně zahříván pomocí elektronového ohřevu na teplotu okolo 320 °C a na této teplotě byl udržován po dobu jedné hodiny, kdy tlak v aparatuře vystoupal až na hodnotu 5×10^{-6} Pa. Oproti experimentu v [34], kde byl systém $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ ohříván na teplotu 200 °C, byla v našem případě použita vyšší teplota vzorku. Účelem této volby bylo dosažení dostatečně velké energie, která by tvorbu silicidů aktivovala. V případě teploty pod 200 °C by totiž pravděpodobně nedošlo ke změně chemického složení mezivrstvy $\text{Cu}(100)$. Po hodině žíhání byla teplota vzorku postupně snižována až na RT a poté byl vzorek vytažen z aparatury. Při vizuálním průzkumu byla zaznamenána změna barvy vzorku z oranžové na šedou, což velmi podpořilo teorii o vzniku silicidů. Výsledek popisované přeměny je zachycen na fotografii zobrazené na obr. 8.1.

8. TERMÁLNÍ STABILITA SYSTÉMU $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$



Obrázek 8.1: Vizuální porovnání termálně nemodifikovaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ se 4 nm tlustými vrstvami Fe-Ni (a). Tento mírně zoxidovaný vzorek si i přes stáří více než půl roku zachoval původní oranžovou barvu. (b) Snímek vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ žíhaných v UHV za teploty 320 °C po dobu jedné hodiny. Důsledkem zvýšené teploty byla pozorována přeměna barvy vzorku.

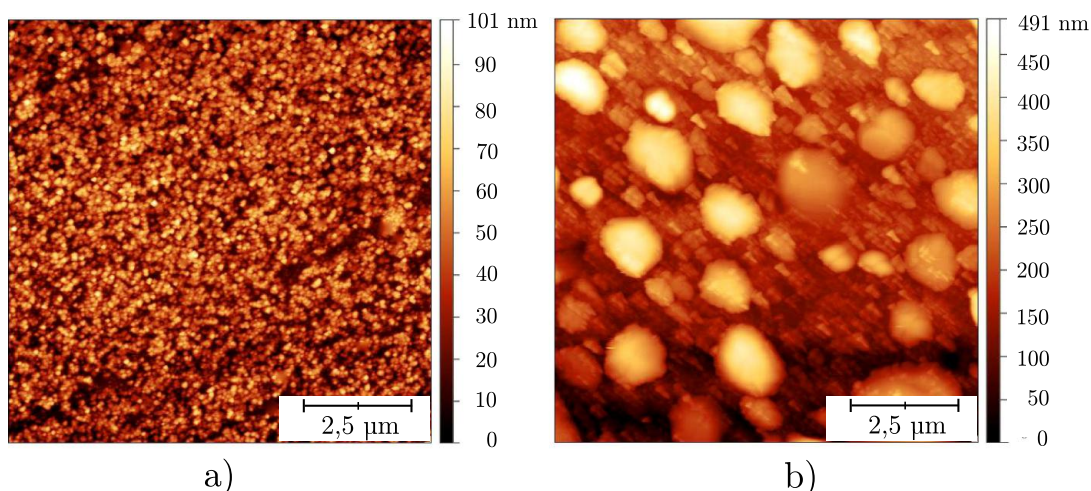
Kromě přeměny barvy systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, která byla předpokládána na základě výsledků publikovaných v práci [34], měly být detekovány zásadní změny v topografii vzorku, složení a dokonce i v magnetických vlastnostech.

Výsledky pořízené AFM

Nejprve bylo provedeno referenční měření topografie pomocí AFM a teprve poté byl vzorek žíhán v UHV. AFM bylo opět provozováno v režimu Scan Asyst in Air, kde k pozorování byly využity speciální hroty o rezonanční frekvenci okolo 81 kHz. Přístrojem byly pořízeny dva snímky o rozměrech $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, které zachytily topografii referenčního i upraveného vzorku. Oba snímky jsou umístěny na obr. 8.2 a) a b). Topografie původního vzorku na obr. 8.2 a) byla charakterizována přibližně stejně velkými zrny, která dosahovala průměru 400 nm a výšky až 50 nm. Drsnost povrchu R_{RMS} byla rovna hodnotě 14,82 nm. Z naměřených dat byl stejně jako na obr. 5.22 b) prokázán poměrně významný vliv oxidace, která měla za následek existenci zrn o uvedených rozměrech.

Porovná-li se topografie žíhaného vzorku s topografií referenčního vzorku, lze pozorovat prakticky odlišné výsledky. Žíhaný vzorek byl tvořen dvěma druhy zrn - z menších zrn a velkých ostrovů, přičemž poměrné zastoupení obou komponent v pozorovaném snímku bylo rovnocenné. Menší zrna protáhlého tvaru dosahovala šířky maximálně 1 μm a výšky až 100 nm, zatímco velké ostrovy měřily na výšku i přes 250 nm a jejich průměr se pohyboval v rozmezí od 1,2 μm do 3 μm . Výskyt zaznamenaných útvarů svými rozměry přispěl k zásadnímu zvýšení drsnosti povrchu ze 14,82 nm na 85,80 nm.

Z vyhodnocení snímků pořízených mikroskopem atomárních sil vyplývá, že velké ostrovy nevznikly pouze důsledkem zvýšené teploty, ale zásadní rozdíl mezi topografiemi obou vzorků je přisuzován předpokládané změně chemického složení, tj. tvorbě silicidů Cu_3Si . Z důvodu velké difuzivity mědi v křemíku, kdy aktivační energie mědi dosahuje pouze 0,18 eV [58], bylo pomocí AFM ověřeno enormní ztenčení multivrstevného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Z původní tloušťky vrstev 54 nm bylo dokonce místy naměřeno pouze 5 nm, což se shodovalo se zaznamenanou enormní difuzivitou mědi do křemíku



Obrázek 8.2: Snímky topografií pořízených pomocí Bruker Dimension Icon AFM. Mikroskopem byly získány záznamy o velikosti $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, na nichž bylo zaznamenáno naprosto odlišné chování nadeponovaného a termálně modifikovaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. (a) Systém nadeponovaných vrstev dosahoval drsnosti R_{RMS} 14,82 nm. (b) Topografie termálně modifikovaných vrstev charakterizovaných ostrovy o velikostech až $3 \mu\text{m}$. Drsnost tohoto systému R_{RMS} byla rovna 85,80 nm.

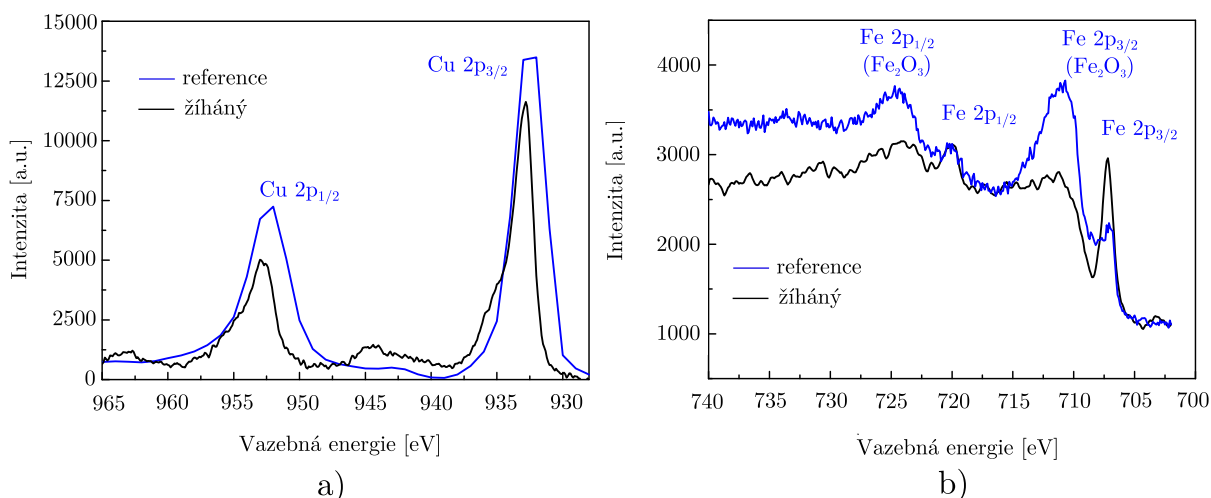
[33]. I když dosud provedená měření poukázala na věrohodnost tvrzení o tvorbě neuspořádaných silicidů, jejich přítomnost dosud nebyla na žíhaném vzorku potvrzena. Proto byla změřena rentgenová fotoelektronová spektroskopie pomocí zařízení Kratos Analytical Axis Supra, která měla potvrdit výskyt Cu_3Si v modifikovaných vrstvách.

XPS

Zařízení XPS Supra od společnosti Kratos, které není součástí UHV komplexu, je vybavené kromě precizní optické soustavy také monochromátorem. Kombinací této optické soustavy a monochromátoru lze získat velmi přesná měření z oblastí o velikostech až 3 mm^2 . Měření referenčního i žíhaného vzorku probíhalo při podmínkách tlaku $p = 6,2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ a byla použita Mg anoda emitující fotony o energii 1253,6 eV odpovídající emisní čáře $\text{K}\alpha$. V obou případech byla proměřena celková spektra od 1200 eV do 2 eV s mezikrokem $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ a energií elektronů pohybujících se analyzátozem $E_p = 20 \text{ eV}$. Následně byly změřeny vybrané oblasti spektra, tj. Si 2p, Fe 2p, Cu 2p a Ni 2p. Všechna naměřená XPS spektra jsou zobrazena v grafech a) a b) na obr. 8.3 a a) a b) na obr. 8.4, kde modrá barva křivek přísluší referenčnímu a černá žíhanému vzorku.

V případě referenčního měření mědi, které bylo provedeno na XPS bez monochromátoru, musela být změřena měděná páska oproti měření na termálně nemodifikovaném vzorku. K tomuto rozhodnutí vedla nemožná detekce Cu píků na metastabilním nemodifikovaném systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$, protože tloušťka vrstev 54 nm je nad detekční schopností XPS. Ve vykresleném grafu na obr. 8.3 a) jsou modrou barvou zaznamenána spektra čisté mědi, kde $2p_{1/2}$ odpovídá ve spektru vazebné energie pozici 953,0 eV a $2p_{3/2}$ 933,0 eV jako v příručce XPS spekter [49]. Při pohledu na vykreslená data žíhaného vzorku nebyl detekován větší energiový posuv $2p_{3/2}$ píku. Ten byl sice roven pouze 0,2 eV ve směru vyšší vazebné energie avšak detailním porovnáním s referenčním měřením si lze všimnout poměrně rozšířené základny a náběhu tohoto píku. Jeho tvar vyvolal diskuzi o možné existenci nějakého menšího peaku v oblasti mezi 938 eV a 934 eV, který by tento

8. TERMÁLNÍ STABILITA SYSTÉMU $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

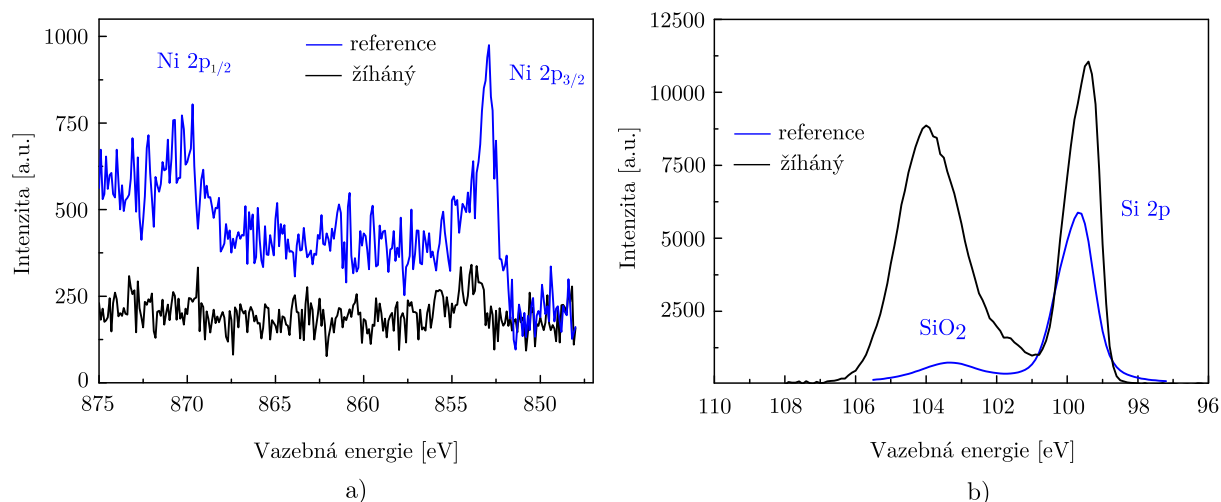


Obrázek 8.3: XPS spektra pořízená pomocí Kratos Analytical Axis Supra z referenčního a termálně modifikovaného vzorku z oblastí (a) Cu 2p a (b) Fe 2p. (a) Spektrum žíhaného vzorku bylo oproti referenčnímu charakterizované pravděpodobnou tvorbou Cu_3Si na pozici 934,2 eV a Cu(II) v oxidu na pozici 933,6 eV. Rozdíl mezi oběma různými sloučeninami však nebyl dostatečně patrný. (b) Ve spektru žíhaného vzorku oproti referenčnímu měření výrazně vzrostla intenzita čistého Fe $2p_{3/2}$ lokalizovaného na místě 707 eV a značně poklesla intenzita obou píků oxidu železitého Fe $2p_{1/2}$ na pozici 724,4 eV a $2p_{3/2}$ na 710,7 eV.

příspěvek způsobil. V dizertační práci [59] jsou změřena spektra čisté Cu a Cu_3Si , kde je u silicidu patrný posun $2p_{3/2}$ o zhruba 1,2 eV k vyšší vazebné energii. V případě námi naměřeného spektra však tento efekt nebyl tak snadno prokazatelný, neboť posun o 0,6 eV ve stejném směru osy odpovídá $2p_{3/2}$ píku Cu(II) oxidu, v jehož spektru se nachází poměrně intenzivní Cu shake-up satelitní píky (jeden z nich je u modifikovaného spektra na pozici 944,5 eV). Proto z měření oblasti Cu 2p pomocí fotoelektronové spektroskopie nelze jednoznačně určit přítomnost silicidů.

Kromě mědi byly změřeny ještě nejintenzivnější regiony Fe, Ni a Si. Ve všech případech byla použita opět hořčíková anoda a stejné požadavky na elektrony prolétávající analyzátozem. Ve spektru železa byly nejintenzivnější píky oxidu železitého - Fe $2p_{1/2}$ na pozici 724,4 eV a Fe $2p_{3/2}$ 710,7 eV (oproti 710,9 eV v [49]), zatímco intenzita čistého železa byla v porovnání s oxidy poměrně nízká. Po žíhání došlo k opačné situaci, kdy intenzita oxidových píků rapidně poklesla a výrazně stoupl pík čistého železa Fe $2p_{3/2}$ na hodnotě 707 eV. Z demonstrovaných výsledků bylo proto vyvozeno, že během žíhání došlo k redukci oxidu železa z Fe(III) na neutrální železo.

V případě niklu, jehož spektra jsou zobrazena v grafu na obr. 8.4 a), byly u referenčního vzorku detekovány píky $2p_{1/2}$ a $2p_{3/2}$ na pozicích 870,3 eV a 853,0 eV. Oproti mědi, kdy rozšířený $2p_{3/2}$ pík byl pozorován až u vyžíhaného vzorku, byl u Ni odhalen tento příspěvek ještě před ohřevem v UHV. Pozice příspěvku odpovídala vazebné energii 853,8 eV, což podle [49] přísluší $2p_{3/2}$ píku niklu ve sloučenině NiO. Po provedení spektroskopie žíhaného vzorku byla ve srovnání s nemodifikovaným vzorkem prokázána znatelně nižší koncentrace niklu, zatímco pík $2p_{3/2}$ čistého Ni úplně vymizel. Protože Cu má větší difuzivitu než nikl, nepředpokládalo se, že by nikl prodifundoval k substrátu a vytvořil tak silicidy niklu [29]. Pro popis experimentu nebyla data záměrně extrapolována z důvodů tvorby zdánlivých píků v naměřeném spektru.



Obrázek 8.4: XPS spektra pořízená pomocí Kratos Analytical Axis Supra z referenčního a termálně modifikovaného vzorku z oblastí (a) niklu a (b) křemíku.

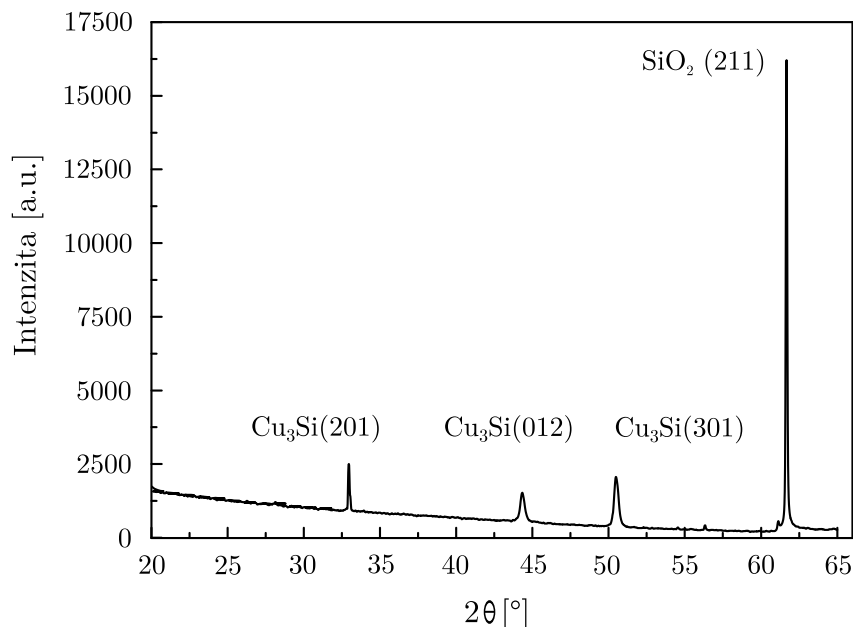
Poslední měřenou oblastí vzorku pomocí zařízení XPS Supra byla oblast 2p píku křemíku. Zaznamenané spektrum referenčního i žihaného vzorku je vykresleno na obr. 8.4 b). Vzhledem k tloušťce systému, tj. 54 nm, nemohl být z principu detekován jakýkoliv signál ze substrátu. Z toho důvodu byl za referenci zvolen nemodifikovaný Si(100) pokrytý vrstvami nativního oxidu křemičitého. Z referenčního spektra je zřetelný poměrně malý SiO₂ 2p pík na pozici 103,4 eV (103,3 eV [49]) a Si 2p 99,3 eV (99,0 eV [49]) v případě čistého Si. Po proměření modifikovaného vzorku se ukázal podstatně velký rozdíl mezi oběma spektry. Zatímco u píku čistého křemíku Si 2p došlo pouze ke zvýšení intenzity, tak v případě původně menšího píku, který odpovídal SiO₂, byl po detailnější analýze pozorován pík siloxanu na pozici 103,9 eV. Na základě dat pořízených z XPS měření vyplynulo, že kyslík, který byl vázaný v Fe₂O₃, se při redukcí železa navázal na Si a vytvořil sloučeninu O-Si-O, tj. siloxan a v menší míře i SiO₂. Tento efekt byl potvrzen porovnáním hodnot entalpie pro tvorbu oxidů, která v případě železa dosahuje okolo -270 kJ/mol oxidu, naproti tomu křemík je charakterizován hodnotou okolo -470 kJ/mol oxidu [60]. Protože entalpie u křemíku dosahuje vyšší záporné hodnoty, dochází proto k redukcí železa a navázání kyslíku na křemík. Podle publikace [61] je pozice píku siloxanu (O-Si-O) 103,8 eV na ose vazebné energie a nelze ji určit pomocí běžného XPS bez monochromátoru. Obdobného výsledku bylo dosaženo i v publikaci [62], kde přímo žihali 200 až 300 nm tlustou vrstvu mědi na Si waferu při teplotě až 500 °C. Výsledkem experimentu byla tvorba Cu₃Si nanodrátů a detekce siloxanu na pozici 103,5 eV.

Rentgenová difrakce

Protože spektra získaná zařízením XPS Supra neodhalila s určitostí přítomnost Cu₃Si, byla proto využita metoda rentgenové difrakce. Žiháný vzorek byl změřen rentgenovým difraktometrem Rigaku SmartLab 3kW, který je umístěn Laboratoři strukturní analýzy Core Facility. Difraktometr je vybaven měděnou rentgenkou, ze které je emitováno K α záření sloužící k ozáření žihaného vzorku. V závislosti na materiálu vzorku a jeho orientaci je poté toto záření pod specifickými úhly difraktováno a na detektoru jsou zaznamenány příslušné píky. V případě měření žihaného vzorku byla očekávána přítomnost Si, C, O, Cu, Fe, Ni, Cu₃Si a popř. další druhy silicidů. Ve skutečnosti byly v rozmezí 20° až

8. TERMÁLNÍ STABILITA SYSTÉMU $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

65° detekovány pouze 4 píky, a to na pozicích $32,96^\circ$, $44,32^\circ$, $50,46^\circ$, $61,47^\circ$, z čehož byl potvrzen výskyt $\text{Cu}_3\text{Si}(201)$, $\text{Cu}_3\text{Si}(012)$, $\text{Cu}_3\text{Si}(301)$ a SiO_2 v daném pořadí stejně jako v publikaci [62]. Prostřednictvím techniky rentgenové difrakce byla prokázána přítomnost silicidů, které měly za následek zásadní změnu topografie.



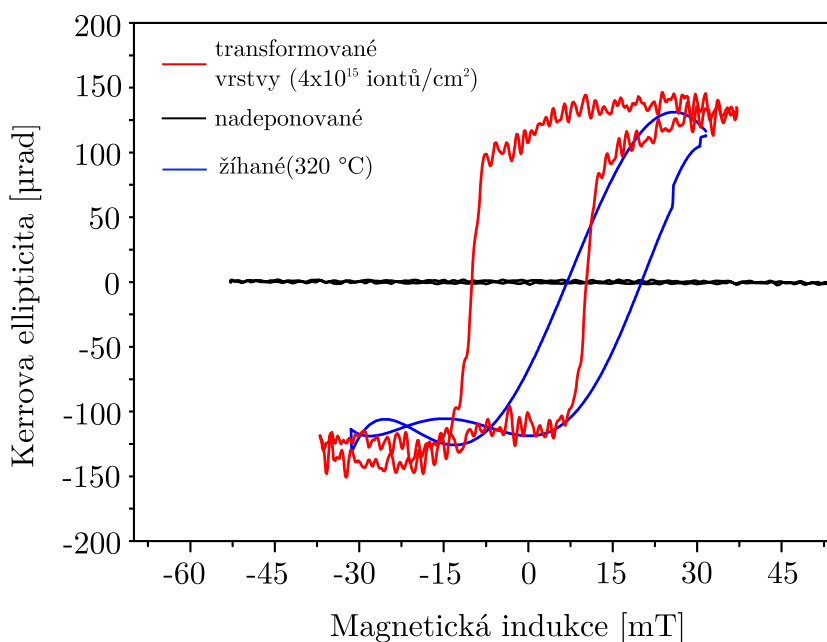
Obrázek 8.5: Záznam rentgenové difrakce pořízený z termálně modifikovaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ pomocí rentgenového difraktometru Rigaku SmartLab 3kW. Ve spektru byly nalezeny tři peaky Cu_3Si na pozicích $32,96^\circ$, $44,32^\circ$, $50,46^\circ$ a SiO_2 na $61,47^\circ$.

Termální transformace

Z výsledků měření topografie pomocí AFM, chemického složení pomocí XPS a XRD bylo ukázáno, že během ohřevu vzorku došlo ke strukturní i chemické konverzi systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$. Protože nastala přeměna epitaxní mezivrstvy $\text{Cu}(100)$ v neuspořádané Cu_3Si , byla předpokládána samovolná přeměna z fcc uspořádaných Fe-Ni vrstev na bcc uspořádání, popř. tvorby jiných druhů silicidů. Vlastnosti vrstev před ohřevem a po ohřevu byly změřeny pomocí zařízení MOKE, které je využíváno v laboratořích Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano. Ukázalo se, že žháním vzorku v UHV při teplotě 320°C po dobu jedné hodiny skutečně došlo k transformaci metastabilního paramagnetického systému na feromagnetický. V grafu na obr. 8.6 jsou vyznačeny tři různé závislosti Kerrovy ellipticity na vnějším magnetickém poli. Černou barvou je vyznačena křivka příslušející nadeponovaným vrstvám, které se vyznačují paramagnetickými vlastnostmi. Červená křivka popisuje hysterezní smyčku, která odpovídá transformovaným vrstvám modifikovaných ionty o dávce 4×10^{15} iontů/ cm^2 . Transformace proběhla v SEM-FIB Lyra pomocí FIB, kde byly využity ionty gallia o energii 30 keV. Takto modifikované vrstvy se vyznačují feromagnetickými vlastnostmi s maximální hodnotou Kerrovy ellipticity přibližně 150 μrad a koercitivitou 10 mT. V případě modré křivky je znázorněn průběh Kerrovy ellipticity termálně transformovaného vzorku na vnějším magnetickém poli. Protože drsnost povrchu R_{RMS} tohoto systému dosahovala až 85,80 nm, bylo obtížné změřit vlastnosti tohoto vzorku. Z důvodu velké heterogenity systému nebyla pozorová-

na pravidelná hysterezní smyčka jako v případě modifikace ionty. Kerrova ellipticity zde dosahovala maximální hodnoty 140 μrad a koercitivita 7,5 mT.

V této kapitole bylo prokázáno, že systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ lze transformovat nejen ozářením povrchu vzorku ionty, ale i pomocí ohřevu v UHV aparatuře. Experimentálně byla potvrzena konverze při teplotě 320 °C, avšak je očekáváno, že paramagnetický systém podstoupí přeměnu i při nižších teplotách, tj. okolo 200 °C. Z tohoto důvodu se očekává, že další vývoj systému vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ bude směřován k dosažení vyšší teplotní stability.



Obrázek 8.6: Záznam magnetických vlastností studovaného systému $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ pořízený pomocí MOKE. Z tvaru černé křivky bylo odhaleno paramagnetické chování nadeponovaných vrstev, zatímco u červené a modré křivky bylo dokázáno feromagnetické chování. V případě červené křivky se jednalo o ionty transformované vrstvy dávkou 4×10^{15} iontů/ cm^2 a u modré proběhla termální transformace. V případě žíhaného vzorku se ve skutečnosti nejednalo o pravidelně uspořádané feromagnetické útvary, nýbrž o kombinaci vrstev silicidů, siloxanů a Fe-Ni, což mělo za následek zisk uvedeného tvaru modré křivky.

8. TERMÁLNÍ STABILITA SYSTÉMU $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$

Závěr

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi růstu a modifikacemi metastabilních vrstev $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ na $\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ substrátech. Text je členěn na teoretickou a praktickou část. V teoretické části je rozebrána problematika růstu tenkých vrstev a jejich charakterizace. V kapitole 2 jsou popsány různé typy příprav křemíkového substrátu a také možnosti hydrogenace povrchu Si a jejich dopady na růst tenkých vrstev. Dále se práce zabývá systémem Cu-Si a tvorbou epitaxních vrstev Cu(100) na H-Si(100). V kapitole 4 (uzavírající teoretickou část předložené práce) jsou popisovány vlastnosti železa a historický vývoj metastabilního γ Fe na monokrystalu Cu(100). Vlastnosti této fáze železa mohou být modifikovány dopadem iontů, jejichž množství určuje míru transformace z γ Fe (nemagnetické) na α Fe (magnetické). Z důvodu transformace systému ionty o vyšších energiích následoval vývoj paramagnetických vrstev na monokrystalu Cu(100) depozicí ze slitiny Fe-Ni, čímž bylo dosaženo tloušťky 44 ML [1], [2].

Na teoretickou část navazuje část experimentální. Protože objekt výzkumu je společným cílem řešení týmů univerzit VUT v Brně (Výzkumné infrastruktury CEITEC Nano) a TU Wien, probíhala experimentální činnost na obou vědeckých institucích. Vzhledem k vysokým finančním nárokům na monokrystal mědi používaný v předešlém výzkumu [1], [2], [42] byl jako vhodný substrát zvolen Si(100). Křemík se kromě širokého průmyslového uplatnění využívá i pro tvorbu lokálních útvarů, které lze vytvářet pomocí litografií.

Z důvodu tvorby epitaxních vrstev byly využity oba způsoby odstraňování SiO_2 popsané v kapitole 2: leptání v 10% HF po dobu 150 sekund (experimentálně potvrzeno na TU Wien) a žíhání (flešování) v UHV (Výzkumná infrastruktura CEITEC Nano). Takto modifikovaný substrát byl ve Výzkumné infrastruktuře CEITEC Nano hydrogenován zdrojem atomárního vodíku vlastní konstrukce, zatímco na TU Wien byl leptáním získán již hydrogenovaný křemík. Z důvodu čistoty povrchu bylo dosaženo mnohem lepších výsledků v Brně, avšak kvůli technickým problémům probíhal další výzkum na univerzitě ve Vídni.

Dosažením H-Si(100) byl vytvořen vhodný substrát, na němž byl proveden růst epitaxních vrstev Cu(100). Analýzou difrakčních obrazců a záznamu topografie povrchu byl potvrzen ostrůvkový růst vrstev Cu(100) na H-Si(100), které substituovaly dosud využívaný monokrystal Cu(100) určený pro tvorbu metastabilního fcc železa (γ Fe). Kvalita deponovaných vrstev Cu(100) nebyla z hlediska množství strukturních defektů srovnatelná s monokrystalem Cu, avšak bylo dosaženo mnohem vhodnější (levnější) varianty substrátu pro růst transformovatelného $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$ (γ Fe).

V dalším kroku bylo na tento systém Cu(100)/H-Si(100) o tloušťce 130 nm nadeponováno 44 ML metastabilního $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}$, čímž bylo dosaženo nebývalého pokroku. Protože systém $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)$ podléhá po ozáření ionty přeměně z γ Fe na α Fe, tj. z paramagnetického na feromagnetické, byla tato transformace provedena i na vrstvách $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{Cu}(100)/\text{H-Si}(100)$ v zařízení SEM-FIB Lyra. Důsledným pozorováním byla ověřena změna magnetických vlastností. Aplikovaná dávka iontů se liší od dávek potřebných

ZÁVĚR

k transformaci vrstev na monokrystalu Cu(100). K transformaci vrstev Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100) začalo docházet při dávce 3×10^{15} iontů/cm² a největších změn bylo dosaženo aplikací 6×10^{15} iontů/cm². Naproti tomu transformace systému Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100) byla pozorována již při dávkách nižších než 6×10^{14} iontů/cm² a s vyšším množstvím iontů (o 1,5 řádu) se vlastnosti výrazně nezměnily. Mimo transformaci vyvolanou ionty byla testována i termální stabilita (transformace) vrstev Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100). Ohřevem těchto paramagnetických vrstev v UHV na teplotu 320 °C po dobu jedné hodiny byla demonstrována přeměna mezivrstvy Cu(100) v Cu₃Si, což způsobilo přeměnu v neuspořádaný feromagnetický systém. Kromě zásadního výsledku v podobě růstu a transformace Fe₇₈Ni₂₂ na Cu(100)/H-Si(100) bylo dosaženo i tvorby selektivních struktur stejného systému, jejichž využití má do budoucna velký potenciál. Pro další výzkum růstů a transformací bude využita technika LEEM, jejímž pozorováním bude objasněno chování celého systému Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100).

V diplomové práci se podařilo narůst systém metastabilního fcc železa na Si(100) substrátu, které lze použitím techniky FIB transformovat a vytvářet tak libovolně velké feromagnetické vzory na paramagnetickém pozadí. Tyto vzory byly již pozorovány u vrstev připravených na monokrystalu Cu(100) [2], avšak díky výrazně nižším finančním nákladům na výrobu a možnostem lokálních růstů systému Fe₇₈Ni₂₂/Cu(100)/H-Si(100) se tyto materiály mohou rozšířit do průmyslové výroby a prosadit se tak v rozsáhlém poli aplikací.

Literatura

- [1] SHAH ZAMAN, Sameena, Hinnerk OßMER, Jakub JONNER, Zbyněk NOVOTNÝ, Andreas BUCHSBAUM, Michael SCHMID a Peter VARGA. Ion-beam-induced magnetic transformation of CO-stabilized fcc Fe films on Cu(100). *Physical Review B*. 2010, vol. 82, no. 23. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.82.235401.
- [2] GLOSS, J., S. S. ZAMAN, J. JONNER, Z. NOVOTNY, M. SCHMID, P. VARGA a M. URBANEK. Ion-beam-induced magnetic and structural phase transformation of Ni-stabilized face-centered-cubic Fe films on Cu(100). *Applied Physics Letters*. 2013, vol. 103, s. 262405–1–262405–4. Dostupné z: doi:10.1063/1.4856775.
- [3] CHUMAK, A. V., V. I. VASYUCHKA, A. A. SERGA a B. HILLEBRANDS. Magnon spintronics. *Nature Physics*. 2015, vol. 11, no. 6, s. 453–461. ISSN 1745-2473, 1745-2481. Dostupné z: doi:10.1038/nphys3347.
- [4] OURA, K., V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V ZOTOV a K. KATAYAMA. *Surface Science - An Introduction*. New York: Verlag Berlin Heidelberg New York Springer, 2003. 451 s. ISBN 1439-2674.
- [5] LÜTH, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Jülich: Verlag Berlin Heidelberg Springer, 2010. 586 s. ISBN 1868-4513.
- [6] ROTH, Alexander. *Vacuum technology*. 3., updated and enlarged ed., 3. impr. Amsterdam: Elsevier [u.a.], 1996. 554 s. ISBN 9780444880109.
- [7] Surface tension. [online]. 2016. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension.
- [8] VENABLES, John. *Introduction to surface and thin film processes*. Cambrige, UK ; New York: Cambridge University Press, 2000. 372 s. ISBN 978-0-521-62460-2 978-0-521-78500-6.
- [9] *The Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*. Amsterdam ; New York : New York: Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier North-Holland, 1981. ISBN 978-0-444-41971-2 978-0-444-81924-6 978-0-444-82768-5 978-0-444-50745-7.
- [10] *The Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*. Amsterdam ; New York : New York: Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier North-Holland, 1997. ISBN 978-0-444-41971-2 978-0-444-81924-6.
- [11] REDHEAD, P. A. History of ultrahigh vacuum pressure measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1994, vol. 12, no. 4, s. 904. ISSN 07342101. Dostupné z: doi:10.1116/1.579067.

LITERATURA

- [12] *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. Norwich, N.Y: Noyes Publications, 2002. ISBN 9780815514428.
- [13] GMBH, Scienta Omicron. *EFM 3 - Full Range of Electron Beam Evaporators for all Kind of Deposition* [online]. 12. 2. 2016. Dostupné z: <http://www.scientaomicron.com/en/products/efm-3-/instrument-concept>.
- [14] *Handbook of thin-film technology*. Berlin: Springer, 2015. ISBN 9783642054297.
- [15] FARROW, R. F. C. *Molecular Beam Epitaxy - Applications to Key Materials*. San Jose: New Jersey Noyes Publications, 1995. 791 s. ISBN 0815513712.
- [16] VAN HOVE, M. A, W. H WEINBERG a C.-M CHAN. *Low-energy electron diffraction: experiment, theory, and surface structure determination*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1986. ISBN 978-0-387-16262-1 978-3-540-16262-9 978-3-642-82723-5.
- [17] KOSTELNÍK, Petr. *Studium struktury povrchů metodou LEED*. Brno, 2009. 103 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [18] THISSEN, Peter, Oliver SEITZ a Yves.J. CHABAL. *Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon*.
- [19] MIURA, Taka-aki, Michio NIWANO, Daisei SHOJI a Nobuo MIYAMOTO. Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air. *Journal of Applied Physics*. 1996, vol. 79, no. 8, s. 4373. ISSN 00218979. Dostupné z: doi:10.1063/1.362670.
- [20] KOLÍBAL, M., J. ČECHAL, M. BARTOŠÍK, J. MACH a T. ŠIKOLA. Stability of hydrogen-terminated vicinal Si(111) surface under ambient atmosphere. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, no. 11, s. 3423–3426. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.045.
- [21] DEMCZYK, B. G., R. NAIK, G. AUNER, C. KOTA a U. RAO. Growth of Cu films on hydrogen terminated Si(100) and Si(111). *Journal of Applied Physics*. 1993, vol. 75, s. 1956–1961.
- [22] HENRION, W., M. REBIEN, H. ANGERMANN a A. RÖSELER. Spectroscopic investigations of hydrogen termination, oxide coverage, roughness, and surface state density of silicon during native oxidation in air. *Applied Surface Science*. 2002, vol. 202, no. 3-4, s. 199–205. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(02)00923-6.
- [23] CHANG, Liu. Effects of Adsorbate-Defect or Adsorbate Interactions on Surface Resistivity for Adsorbed Cu(100) Films. 2006.
- [24] GRÄF, D. Reaction of NH₄F/HF solutions on Si(100) and Si(111) surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1993, vol. 11, no. 4, s. 940. ISSN 07342101. Dostupné z: doi:10.1116/1.578572.
- [25] SCHWARTZENTRUBER, B. S., Y.-W. MO, M. B. WEBB a M. G. LAGALLY. Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1989, vol. 7, s. 2901–2905.
- [26] TAO, F. a S. L. BERNASEK. *Functionalization of Semiconductor Surfaces*. USA: New Jersey John Wiley & Sons, 2012. 431 s. ISBN 9780470562949.
- [27] LUCAS, C B. *Atomic and Molecular Beams*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2014. 374 s. ISBN 9781466561069.

- [28] OHDOMARI, I., M. OSHIMA a A. HIRAKI. *Functionalization of Semiconductor Surfaces*. Japan: Amsterdam, Elsevier Science B.V., 1994. 568 s. ISBN 0444818898.
- [29] OURA, K., V. G. LIFSHITS, SARANIN, A. A., A. V ZOTOV a KATAYAMA, M. *Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces*. New York: Elsevier, New York, 1999. 69 s. ISBN 0815513712.
- [30] THANH, Vinh Le, D. BOUCHIER a G. HINCELIN. Low-temperature formation of Si(001) 2×1 surfaces from wet chemical cleaning in NH_4F solution. *Journal of Applied Physics*. 2000, vol. 87, no. 8, s. 3700. ISSN 00218979. Dostupné z: doi:10.1063/1.372403.
- [31] SCHMID, Michael. *The Surface Structure, Deposition & Adsorption Calculator* [online]. 2002 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/surfcryst>.
- [32] LIU, C.S. a L.J. CHEN. Effects of substrate cleaning and film thickness on the epitaxial growth of ultrahigh vacuum deposited Cu thin films on (001)Si. *Applied Surface Science*. 1996, vol. 92, s. 84–88. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/0169-4332(95)00208-1.
- [33] CHROMIK, R. R., W. K. NEILS a E. J. COTTS. Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu–Si system. *Journal of Applied Physics*. 1999, vol. 86, no. 8, s. 4273. ISSN 00218979. Dostupné z: doi:10.1063/1.371357.
- [34] KRASTEV, E. T., L. D. VOICE a R. G. TOBIN. Surface morphology and electric conductivity of epitaxial Cu(100) films grown on H-terminated Si(100). *Journal of Applied Physics*. 1996, vol. 79, s. 6865–6871.
- [35] HASHIM, I., B. PARK a H. A. ATWATER. Epitaxial growth of Cu(001) on Si(001): Mechanisms of orientation development and defect morphology. *Applied Physics Letters*. 1993, vol. 63, s. 2833–2835.
- [36] BO, Cao, Jia YAN-HUI, Li GONG-PING a Chen XI-MENG. Atomic diffusion in annealed $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) system prepared by magnetron sputtering. *Chinese Physics B*. 2010, vol. 19, no. 2, s. 026601. ISSN 1674-1056. Dostupné z: doi:10.1088/1674-1056/19/2/026601.
- [37] CLARKE, A., P.J. ROUS, M. ARNOTT, G. JENNINGS a R.F. WILLIS. Thickness dependent relaxations in fcc Fe films on Cu(001): A LEED structural study. *Surface Science*. 1987, vol. 192, no. 1, s. L843–L848. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-6028(87)81155-X.
- [38] BLAND, J. A. C., D. PESCIA a R. F. WILLIS. Ferromagnetic moments in metastable magnetic films by spin-polarized – neutron reflection. *Physical Review Letters*. 1987, vol. 58, no. 12, s. 1244–1247. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.58.1244.
- [39] THOMASSEN, J., F. MAY, B. FELDMANN, M. WUTTIG a H. IBACH. Magnetic live surface layers in Fe/Cu(100). 1992, vol. 69, s. 3831.
- [40] BIEDERMANN, Albert, Rupert TSCHELIEßNIG, Michael SCHMID a Peter VARGA. Crystallographic Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(100). *Physical Review Letters*. 2001, vol. 87, no. 8. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.87.086103.

- [41] BIEDERMANN, ALBERT, SCHMID, MICHAEL a VARGA, PETER. Nucleation of bcc Iron in Ultrathin fcc Films. 2001. Dostupné z: doi:10.17877/DE290R-12076.
- [42] RUPP, W., A. BIEDERMANN, B. KAMENIK, R. RITTER, Ch. KLEIN, E. PLATZGUMMER, M. SCHMID a P. VARGA. Ion-beam induced fcc-bcc transition in ultrathin Fe films for ferromagnetic patterning. *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, no. 6, s. 063102. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2969795.
- [43] RUPP, Werner. *Ionenstrahl induzierter Ferromagnetismus von dünnen Fe-Schichten auf Cu(100)*. Wien, 2009. 166 s. Dizertační práce. Technische Universität Wien.
- [44] BUSSE, Carsten, Henri HANSEN, Udo LINKE a Thomas MICHELY. Atomic Layer Growth on Al(111) by Ion Bombardment. *Physical Review Letters*. 2000, vol. 85, no. 2, s. 326–329. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.85.326.
- [45] KIRILYUK, A., J. GIERGIEL, J. SHEN, M. STRAUB a J. KIRSCHNER. Growth of stabilized γ -Fe films and their magnetic properties. *Physical Review B*. 1996, vol. 54, no. 2, s. 1050–1063. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.54.1050.
- [46] ZAMAN, Sameena Shah. *Ion-beam induced magnetic nano-structures of Fe grown on Cu(100)*. 2011. 129 s. Dizertační práce. Technische Universität Wien.
- [47] GLOSS, Jonáš. *Magnetická transformace metastabilních vrstev fcc Fe/Cu(100) pomocí fokusovaného iontového svazku*. Brno, 2014. 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [48] KATO, K., T. IDE, S. MIURA, A. TAMURA a T. ICHINOKAWA. Si(100) $2 \times n$ structures induced by Ni contamination. *Surface Science*. 1988, vol. 194, no. 1-2, s. L87–L94. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(94)91238-6.
- [49] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 9780962702624.
- [50] *XPS tables*. [online]. 2016. Dostupné z: <http://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>.
- [51] GMBH, Dr. Eberl MBE-Komponenten. *Hydrogen Atom Beam Source* [online]. 2016. Dostupné z: <http://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/gas-sources/habs.php>.
- [52] LUKASZEW, R. A., Y. SHENG, C. UHER a R. CLARKE. Smoothing of Cu films grown on Si(001). *Applied Physics Letters*. 2000, vol. 76, no. 6, s. 724. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.125874.
- [53] LUTSKAYA, L.F. Magnetic properties of lower nickel silicide. Vol. 1989, no. 24.
- [54] CORP, MicroChem. MicroChem PMMA - Data Sheet. [online]. 2001 [cit. 2016-03-12]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [55] MACK, C. A. Semiconductor Lithography (Photolithography) - The Basic Process. [online]. 2006 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://www.lithoguru.com/scientist/lithobasics.html>.
- [56] MICROCHEMICALS. Spin Coating of Photoresists. [online]. 2013 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: http://www.microchemicals.com/technical_information/spin_coating_photoresist.pdf.

- [57] ETSU, Shin. The Difference Between Positive and Negative Photoresist. [online]. 2013 [cit. 2016-03-11]. Dostupné z: <https://www.microsi.com/the-difference-between-positive-and-negative-photoresist/>.
- [58] LYSÁČEK, David. *Tenké vrstvy polykrystalického křemíku*. 2010. 119 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [59] PARDITKA, Bence. *Investigation of diffusion and solid state reactions on the nanoscale in silicon based systems of high industrial potential: Experiments and simulations*. 2014. 104 s. Dizertační práce. University of Aix-Marseille and University of Debrecen.
- [60] ČECHAL, Jan. *Self-ordering and self-assembly at surfaces*. 2014. 81 s. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství.
- [61] SIMONSEN, Morten E., Camilla SØNDERBY, Zheshen LI a Erik G. SØGAARD. XPS and FT-IR investigation of silicate polymers. *Journal of Materials Science*. 2009, vol. 44, no. 8, s. 2079–2088. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-009-3270-9.
- [62] YUAN, Fang-Wei, Chiu-Yen WANG, Guo-An LI, Shu-Hao CHANG, Li-Wei CHU, Lih-Juann CHEN a Hsing-Yu TUAN. Solution-phase synthesis of single-crystal Cu₃Si nanowire arrays on diverse substrates with dual functions as high-performance field emitters and efficient anti-reflective layers. *Nanoscale*. 2013, vol. 5, no. 20, s. 9875. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/c3nr03045h.
- [63] C B LUCAS. *Atomic and Molecular Beams: Production and Collimation* [online]. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC. 374 s. Dostupné z: http://zotero.org/support/quick_start_guide.
- [64] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER. *Fyzika*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2013. 1248 s. ISBN 9788021441231.
- [65] CHANG, A. C. Formation of copper silicides from Cu(100)/Si(100) and Cu(111)/Si(111) structures. *Journal of Applied Physics*. 1989, vol. 67, s. 566–569.
- [66] BAUER, E. *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*. Tempe: New York Springer Science+Business Media, 2014. 513 s. ISBN 9781493909346.
- [67] KING, D. A. a D. P. WOODRUFF. *The Chemical Physics of Solid Surfaces-Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*. Amsterdam Elsevier Science B.V., 1997. 673 s. ISBN 0444827684.
- [68] HERMAN, M. A. a H. SITTE. *Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*. Linz: Verlag Berlin Heidelberg Springer, 1996. 464 s. ISBN 978-1-642-80062-7.
- [69] Wikipedia. [online]. 2016 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma-activated_bonding.
- [70] [online]. Dostupné z: <http://www.scientaomicron.com/en/products/efm-3-/instrument-concept>.
- [71] RHEED. [online]. 2004. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/rheed.html>.

LITERATURA

- [72] LI, Jian, J.W. MAYER, L.J. MATIENZO a F. EMMI. Room temperature oxidation of silicon induced by UV irradiation of Cu₃Si. *Materials Chemistry and Physics*. 1992, vol. 32, no. 4, s. 390–393. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/0254-0584(92)90186-C.
- [73] LIU, C.S. a L.J. CHEN. Room-temperature oxidation of silicon in the presence of Cu₃Si. *Thin Solid Films*. 1995, vol. 262, no. 1-2, s. 187–198. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6090(95)05814-1.

Seznam použitých zkratk a symbolů

MBE	molecular beam epitaxy (Molekulární svazková epitaxe)
UHV	ultra high vacuum (Ultra vysoké vakuum)
LEED	low energy electron diffraction (Difrakce nízkoenergetických elektronů)
LEEM	low energy electron microscopy (Mikroskopie nízkoenergetických elektronů)
PVD	physical vapour deposition (Fyzikální depozice z plynné fáze)
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy (Rentgenová spektroskopie)
AES	auger electron spectroscopy (Spektroskopie augerovských elektronů)
SMOKE	surface magneto-optical Kerr effect (Povrchový magnetooptický Kerrův efekt)
MOKE	magneto-optical Kerr effect (Magnetooptický Kerrův efekt)
STM	scanning tunneling microscope (rastrovací tunelovací mikroskop)
SEM	scanning electron microscope (rastrovací elektronový mikroskop)
FIB	focused ion beam (fokusovaný iontový svazek)
AFM	atomic force microscope (mikroskop atomárních sil)
NM látka	nemagnetická látka
FM látka	feromagnetická látka
p_B	base pressure (základní tlak) [Pa/mbar]
p	tlak [Pa/mbar]
t	čas [s]
T	teplota [K/°C]
I	intenzita [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
k	vlnové číslo [m^{-1}]
R_{RMS}	roughness (root mean square) (drsnost)

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

λ	vlnová délka [m]
E	energie [J/eV]
Cu	měď
Fe	železo
Ni	nikl
Si	křemík
a	mřížková konstanta [pm/nm/Å]