

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ANALÝZA A MODIFIKACE TENKÝCH VRSTEV POMOCÍ IONTOVÝCH SVAZKŮ

ANALYSIS AND MODIFICATION OF THIN LAYERS USING ION BEAMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. JAKUB JONNER
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. PETR BÁBOR, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jakub Jonner

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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:

Analýza a modifikace tenkých vrstev pomocí iontových svazků

v anglickém jazyce:

Analysis and modification of thin layers using ion beams

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem první části práce je provést analýzu MoSi vrstev metodami SIMS a TOF-LEIS v modu paralelního hloubkového profilování. Na těchto strukturách bude stanoveno mezní hloubkové rozlišení obou použitých metod. Budou diskutovány fyzikální limity jednotlivých metod z hlediska interakce iontů použitých při hloubkovém profilování. Cílem druhé části práce je provést depozici metastabilních Fe vrstev a sledovat transformaci krystalografické struktury Fe vrstvy vyvolanou iontovým svazkem metodami STM a LEED.

Cíle diplomové práce:

a) Proveďte rešeršní studii analýzy ultratenkých vrstev metodami SIMS a TOF-LEIS.
b) Porovnejte hloubkové rozlišení metod SIMS a TOF-LEIS v modu paralelního hloubkového profilování.
c) Proveďte depozici Fe vrstev na Cu(100) ve formě metastabilní fcc struktury a analyzujte je metodami STM a LEED.
d) Studujte možnosti transformace krystalografické struktury metastabilních Fe vrstev iontovým svazkem v závislosti na jejich složení a energii iontového svazku.

Seznam odborné literatury:

[1] L. Frank a J. Král: Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální techniky, Academia 2002
[2] A. Beninghoven: Secondary ion mass spectrometry – basics concepts, instrumental aspects, applications and trends, John Wiley & Sons, NY, volume 86, 1987.
[3] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee: Secondary Ion Mass Spectrometry – a practical handbook for depth profiling and bulk analysis, John Wiley, 1989.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Petr Bábor, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/2010.

V Brně, dne 27.11.2009

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. Ředitel ústavu	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc. Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá analýzou a modifikací tenkých vrstev pomocí iontových svazků. První část diplomové práce nabízí úvod do teorie interakce iontů s pevnou látkou. Druhá část diplomové práce se věnuje hmotnostní spektroskopii sekundárních iontů (SIMS) a spektroskopii rozptylu iontů nízkých energií (LEIS). Tato práce poskytuje nejen základní informace o těchto dvou metodách, ale zabývá se také výhodami plynoucími z jejich spojení v paralelním módu hloubkového profilování. Tyto výhody (lepší hloubkové rozlišení LEIS profilů, kvantifikace metody SIMS) jsou demonstrovány na příkladu měření MoSi multivrstev. V rámci této diplomové práce byl také navrhnut nový UHV manipulátor, vybavený precizním krokovým UHV motorkem, který umožňuje, díky svým kompaktním rozměrům, pohodlnější a přesnější manipulaci paletky se vzorkem v omezeném prostoru UHV komory.

Třetí část diplomové práce se zabývá možností transformace krystalové struktury metastabilních Fe vrstev na Cu(100) svazkem Ar^+ iontů. Fe vrstvy s metastabilní fcc strukturou byly připraveny napařováním Fe v atmosféře CO (u 22 monovrstev tlustých Fe vrstev) a napařováním Fe spolu s invarem - $Fe_{64}Ni_{36}$ (u 44 monovrstev tlustých Fe vrstev). Změny krystalové struktury jsou studovány pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu a pomocí difrakce pomalých elektronů. Tato práce se zaměřuje zejména na určení vlivu různých energií iontů a různých iontových dávek na tvorbu a růst bcc nanokrystalů, jejich konečný tvar a velikost. U Fe vrstev napařených spolu s invarem se pak tato práce zaměřuje na stanovení procentuálního množství Ni v Fe vrstvě potřebného pro depozici Fe vrstev s metastabilní fcc strukturou.

Klíčová slova

Analýza iontovými svazky, SIMS, LEIS, paralelní mód hloubkového profilování, modifikace iontovými svazky, Fe vrstvy na Cu(100), transformace tenkých Fe vrstev, Fe vrstvy napařené v atmosféře CO, Fe vrstvy napařené spolu s invarem.

Abstract

This diploma thesis deals with analysis and modification of thin layers using ion beams. The first part of this diploma thesis deals with phenomena accompanying ion beam bombardment of solid matter. The second part of this diploma thesis is concerned with Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) and Low Energy Ion Scattering (LAIS). This work convey some basic information about these two techniques and it also deals with some benefits result in their connection into parallel depth profiling mode (such as better depth resolution of the LEIS profile, quantification of the SIMS). These benefits are demonstrated on MoSi film measurement. Within the framework of this thesis a new UHV manipulator was designed. This new UHV manipulator is equipped with precise stepper UHV motor and since the proportions are smaller, the manipulation with a sample in a space limited UHV chamber is much more comfortable and more precise.

The third part of this diploma thesis deals with ion-beam induced transformation of epitaxially grown Fe films with thickness of 22 monolayer (ML) and 44 ML on Cu(100) single crystal at room temperature. Metastable Fe films of 22 ML thickness were prepared in CO pressure and 44 ML Fe films were prepared by co-evaporation of Fe with $Fe_{64}Ni_{36}$ (invar). Structural changes are analyzed by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction. The aim of this thesis is to discuss the influence of the sputtering parameters such as ion dose and ion energy on the nucleation of bcc nanocrystals, their growth, final shape and size. The influence of different Ni concentration on stability of 44 ML thick Fe films is also discussed.

Key words

Analysis and modification with ion beams, SIMS, LEIS, parallel depth profiling mode, Fe films on Cu(100), transformation of thin Fe films, Fe films prepared in CO pressure, Fe films prepared by co-evaporation of Fe with invar.

Bibliografická citace

Jonner, J.: *Analýza a modifikace tenkých vrstev pomocí iontových svazků.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 78 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Bábor, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Petra Bábora, Ph.D. a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 28. Května 2010.

Poděkování

Děkuji Ing. Petru Báborovi, Ph.D. za jeho vedení při vypracování této diplomové práce, za jeho cenné rady a dlouhý čas, který se mnou strávil při konzultacích.

V neposlední řadě patří velké díky mé rodině, která mi během celého studia poskytovala vynikající zázemí.

Obsah

Úvod **3**

I. Úvod do teorie interakce iontů s pevnou látkou 5

1. Bombardování pevné látky iontovým svazkem 7

1.1 Průchod iontů pevnou látkou 8
1.2 Iontová implantace a pozměněná vrstva 11
1.3 Iontové odprašování 13

II. Analýza tenkých vrstev iontovým svazkem 15

2. Metoda SIMS 17

2.1 Kvantitativní analýza naměřených dat 18
2.2 Experimentální uspořádání zařízení SIMS 19
2.3 Kvadrupólový hmotnostní filtr 20
2.3.1 Kvadrupól v programu Simion 6 21
2.4 Základní typy hmotnostních analýz 25

3. Metoda LEIS 27

3.1 Kvantitativní analýza naměřených dat 29
3.2 Experimentální uspořádání zařízení LEIS 30
3.3 Analyzátor doby letu (TOF) 30

4. Hloubkové profilování v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS 33

4.1 Experimentální uspořádání 34
4.1.1 SIMS 35
4.1.2 TOF-LEIS 35
4.1.2 UHV manipulátor 36
4.2 Měření MoSi multivrstvy 39

III. Modifikace tenkých vrstev iontovým svazkem 47

5. Úvod do tenkých Fe vrstev na Cu(100) 49

6. Experimentální uspořádání 51

7. 22 ML Fe na Cu(100) napařených v atmosféře CO 53

7.1 Příprava 53

7.2 Měření 56

7.2.1 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 0,5 keV 56

7.2.2 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 2,0 keV 58

7.2.3 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 2,5 keV 60

7.2.4 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 4,0 keV 61

7.3 Shrnutí 63

8. 44 ML Fe na Cu(100) napařených spolu s invarem 65

8.1 Příprava 65

8.2 Měření 67

8.2.1 Méně než 18 % Ni 68

8.2.2 Mezi 18 - 22 % Ni 69

8.2.1 Více než 22 % Ni 71

8.3 Shrnutí 73

Závěr 75

Literatura 77

Seznam příloh 79

Úvod

Iontové svazky představují v dynamicky se rozvíjejícím oboru nanotechnologií univerzální nástroj, který nachází stále širší možnosti uplatnění. Při bombardování pevné látky ionty dochází k celé řadě jevů, které mají původ v interakci dopadajících iontů s atomy a elektrony pevné látky (terče). Tyto jevy můžeme využít nejen k analýze vrstvy samotné, ale i k její modifikaci.

První část diplomové práce (kapitola 1) se věnuje jevům doprovázejícím bombardování pevné látky svazkem iontů. Popisuje průchod iontů pevnou látkou, princip iontového odprašování, implantace a vzniku bodových poruch (vakancí a intersticiálů).

Druhá část diplomové práce (kapitola 2 až 4) se věnuje metodám SIMS a TOF-LEIS využívajícím iontové svazky. Tato práce poskytuje nejen základní informace o těchto dvou metodách, ale zabývá se také výhodami plynoucími z jejich spojení v paralelním módu hloubkového profilování. Tyto metody mohou určit prvkové složení vzorku a každá z nich k tomu využívá jiný druh interakce dopadajících iontů s pevnou látkou. Zatímco metoda SIMS získává informaci o vzorku pomocí odprášených sekundárních iontů, metoda TOF-LEIS využívá rozptyl dopadajících iontů. Odprášené ionty pochází sice většinou z horní atomové vrstvy, ale hloubkové rozlišení metody SIMS obtížně dosahuje hodnot pod 1 nm. Z energie rozptýlených iontů při měření metodou TOF-LEIS je možné získat použitelnou informaci o složení vzorku až několik nm pod povrchem. Rovněž poskytuje informaci o složení horní atomové vrstvy a to se sub-monovrstevným rozlišením. Kombinací těchto metod je možné eliminovat některé jejich nevýhody a to je demonstrováno na příkladu měření MoSi multivrstev.

Třetí část diplomové práce (kapitola 5 až 8) se zabývá ionty indukovanou modifikací krystalové struktury tenkých vrstev a s tím související změnou magnetických vlastností. Tyto magnetické ultratenké vrstvy, plošně vzorované iontovým svazkem, jsou poslední desetiletí intenzivně studovány díky potenciálnímu technickému uplatnění v oblasti magnetických paměťových zařízeních s vysokou hustotou zápisu [1]. V rámci této diplomové práce byla během šestiměsíčního pobytu na technické univerzitě ve Vídni studována možnost transformace krystalové struktury metastabilních Fe vrstev na monokrystalu Cu(100) svazkem Ar^+ iontů. Magnetické vlastnosti těchto Fe vrstev jsou úzce spojeny s krystalovou strukturou. V místě ozáření iontovým svazkem se paramagnetické Fe vrstvy s fcc mřížkou transformují na ferromagnetické s bcc mřížkou, což umožňuje vytváření magnetických struktur nanometrových rozměrů. Změny krystalové struktury jsou studovány pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu a pomocí difrakce pomalých elektronů.

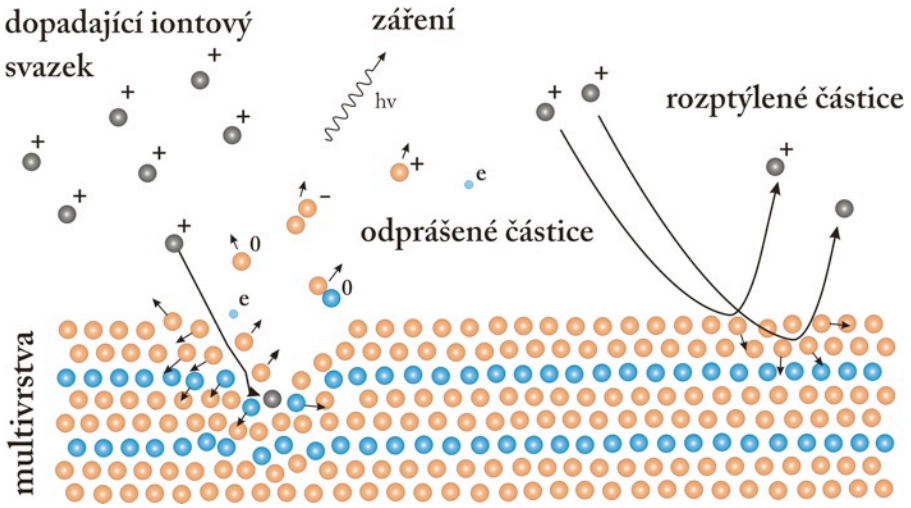
Část I

Úvod do teorie interakce iontů s pevnou látkou

Kapitola 1

Bombardování pevné látky iontovým svazkem

Při bombardování pevné látky ionty dochází k celé řadě jevů, které mají původ v interakci dopadajících iontů s atomy a elektrony pevné látky (terče). Můžeme pozorovat změny v povrchových vrstvách terče a produkty interakce iontů s látkou nad jejím povrchem. Jevy při bombardování pevné látky svazkem iontů jsou schématicky znázorněny na obrázku 1.1. Text této kapitoly byl vypracován s pomocí literatury [2].



Obrázek 1.1: Jevy při iontovém bombardování pevné látky.

Produkty interakce nad povrchem bombardované pevné látky, jako rozptýlené ionty, neutrální i ionizované částice pevné látky, elektrony a záření, můžou být využity k její analýze. Ionty pružně rozptýlené na atomech pevné látky, můžeme jednoduše popsat pomocí modelu binární (dvoučásticové) srážky. Známe-li energii rozptýlených iontů, můžeme určit energii předanou atomům pevné látky a tím charakterizovat její složení. Tento princip je využíván analytickou metodou LEIS (z angl. Low Energy Ion Scattering - spektroskopie rozptylu pomalých elektronů). Dopadající iont může také vyvolat celou kaskádu srážek s dalšími atomy pevné látky. Atomy terče, které se nacházejí v blízkosti povrchu (v prvních dvou monovrstvách), pak mohou být vyraženy ven z povrchu pevné látky a to dokonce v ionizovaném stavu. Vyletující ionty můžou být analyzovány hmotnostní spektroskopií, což je základem metody SIMS (z angl. Secondary Ion Mass Spectroscopy - hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů).

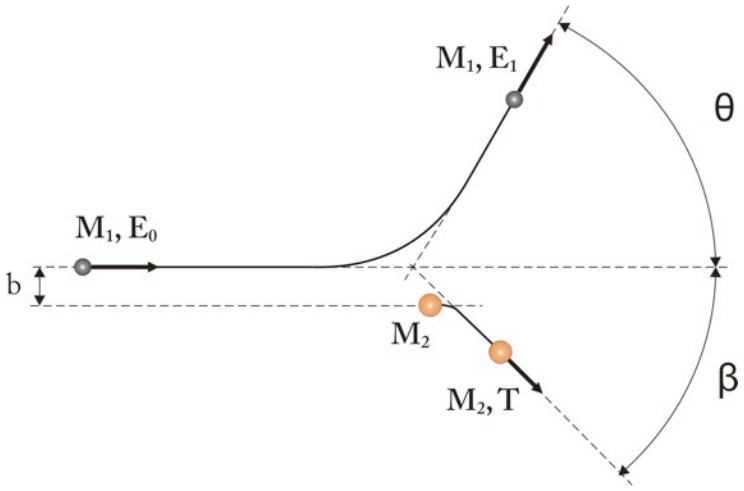
Metodám LEIS a SIMS, umožňujícím analýzu složení tenkých vrstev, se věnuje druhá část této diplomové práce.

Změny v povrchových vrstvách mohou sloužit řadě technologickým účelům. Modifikace tenkých vrstev iontovým odprašováním umožňuje například vytváření různých 3D struktur. V některých případech můžeme měnit krystalovou strukturu pevné látky v místě ozáření iontovým svazkem a tím ovlivňovat magnetické vlastnosti. Problematice transformace krystalové struktury iontovým svazkem se blíže věnuje třetí část této diplomové práce.

1.1 Průchod iontů pevnou látkou

Při pronikání iontu pevnou látkou dochází k jeho interakcím s elektrony a s jádry atomů. Během těchto interakcí je předávána energie a hybnost iontu atomům a elektronům terče. Důsledkem toho je pronikající iont v pevné látce brzděn. Toto brzdění můžeme rozdělit na jaderné a elektronové.

Energetický iont se při pronikání pevnou látkou může dostat do značné blízkosti atomových jader. V takovém případě můžeme zanedbat přitažlivé síly. Mezi částicemi působí pouze odpudivé síly, které můžeme popsat interakčním potenciálem. V případě vysokoenergetických iontů (řádu MeV) se jedná o klasický Coulombovský potenciál. Pro ionty s nižší energií však interakční potenciál klesá rychleji než $1/r$, což je dáno stíněním kladného jádra atomu elektrony z obalu [3]. Výsledkem silového působení částic je rozptyl (srážka). Proces jaderného brzdění pak můžeme zjednodušeně popsat jako sérii izolovaných binárních srážek iontu s atomy terče. Tyto srážky jsou pružné, kinetická energie a hybnost systému iont - atom tedy zůstává zachována. Schéma pružné binární srážky je znázorněno na obrázku 1.2.



Obrázek 1.2: Schéma pružné binární srážky.

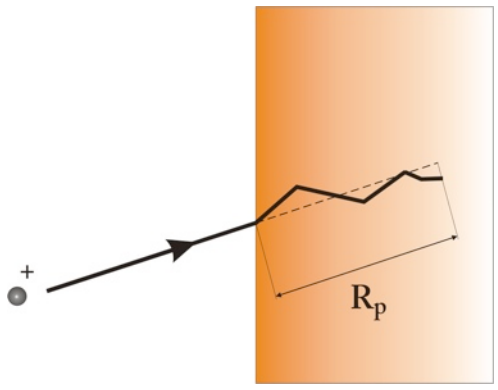
Vidíme, že je iont o hmotnost M_1 a energii E_0 rozptýlen pod úhlem θ na atomu terče o hmotnost M_2. Iont předá jádru atomu část své hybnosti a kinetické energie, což má za následek vyražení atomu terče z jeho původní polohy pod úhlem β (úhel odrazu). Energie pružně rozptýleného iontu E_1 pak může být vyjádřena vztahem [4]

$$E_1 = KE_0 = \left(\frac{\cos\theta + \sqrt{A^2 - \sin^2\theta}}{1 + A} \right)^2 E_0 , \tag{1.1}$$

kde K je takzvaný kinematický faktor a A je poměr hmotností terčového atomu ku hmotnosti iontu $A = M_2/M_1$. Tento vztah platí pro případ, kdy je $A > 1$. Energie předaná atomům pevné látky během jaderných srážek je využita zejména k vytváření srážkových kaskád a bodových poruch, jako jsou intersticiály a vakance.

Iont pronikající pevnou látkou není brzděn pouze pružnými srážkami s jádry atomů, ale i nepružnými srážkami s elektrony pevné látky. Energie a hybnost předaná elektronu během jedné interakce je jen malá a vychýlení iontu z jeho původního směru minimální. Energie předaná v srážkách s elektrony je využita zejména k excitaci elektronů v látce.

Dráhu iontu pronikajícího pevnou látkou s amorfní strukturou můžeme znázornit lomenou čarou, kde přímé úseky představují kvazispojité brzdění způsobené interakcí iontu s elektrony a místa zlomu jaderné srážky s atomy pevné látky (viz obr. 1.3).



Obrázek 1.3: Dráha iontu v pevné látce, kde R_p je promítnutý dolet.

Výsledné brzdění iontu je dáno superpozicí jaderného a elektronového brzdění a může být vyjádřeno jednoduchým vztahem

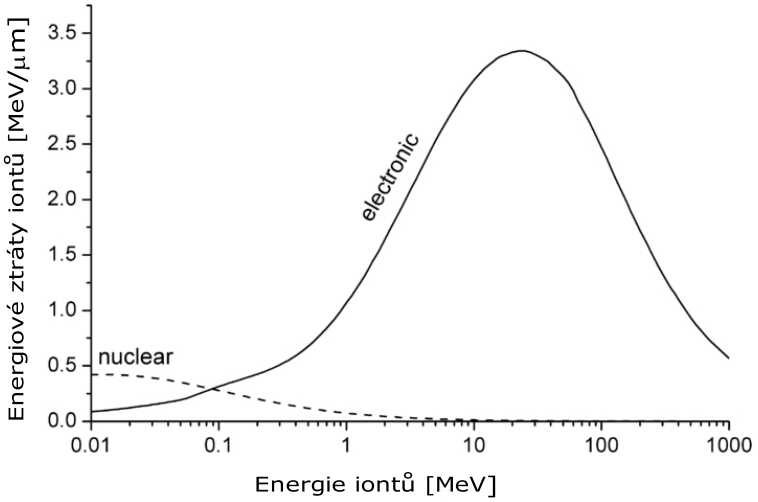
$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right) = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_n + \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_e , \tag{1.2}$$

kde $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_n$ představuje úbytek energie iontu na jednotce dráhy v důsledku jaderných srážek s atomy terče a složka $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_e$ představuje energii, kterou iont odevzdá na jednotce své dráhy při elektronových srážkách. Brzdnou schopností dané pevné látky

pro daný iont pak nazýváme veličinu $S = -(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)$. Dominance jednotlivých složek na brzdné schopnosti iontu v pevné látce je dána zejména energií dopadajícího iontu. Z obrázku 1.4 je patrné, že u nižších energií dopadajícího iontu přispívají k brzdění iontu zejména jaderné srážky a u vyšších energií dopadajícího iontu naopak přispívají k brzdění iontu zejména elektronové srážky. Výraz

$$\varepsilon = \frac{1}{N} S = -\frac{1}{N} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}, \tag{1.3}$$

kde N je hustota atomů pevné látky, pak vyjadřuje brzdný účinný průřez.

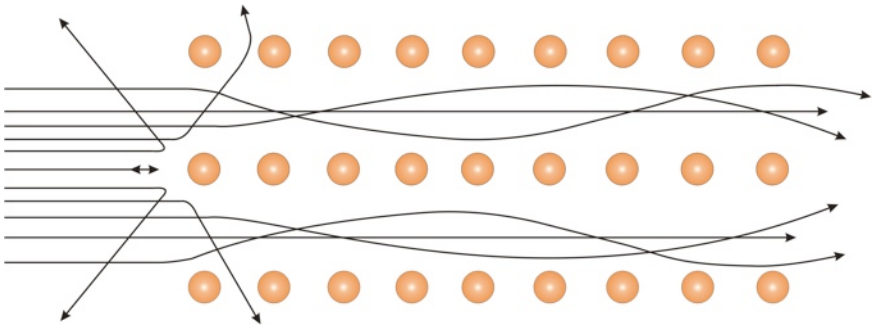


Obrázek 1.4: Elektronové a jaderné brzdění iontu v závislost na jeho energii, převzato z [5].

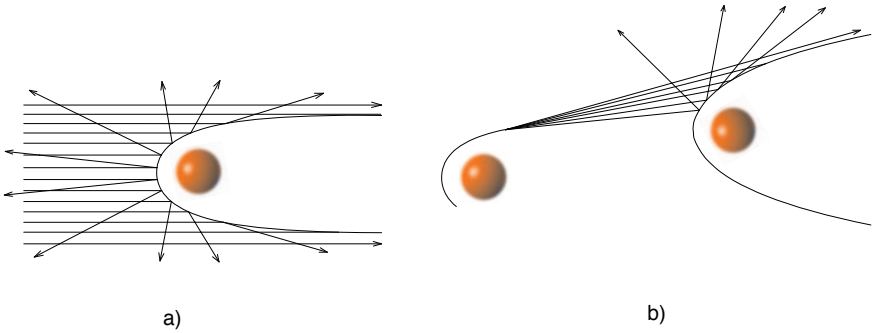
Jak bylo uvedeno výše, má trajektorie iontu v amorfní látce tvar lomené čáry. Je to dáno tím, že srážky probíhají na náhodně umístěných atomech a rozptyl při dvou po sobě jdoucích srážkách není nijak korelovaný. V případě krystalické látky však může za určitých podmínek docházet k jevu označovanému jako iontové kanálování. K tomuto jevu dochází v případě, že má dopadající iontový svazek směr podél řady atomů terče (viz obr. 1.5). V důsledku rozptylu vzniká za atomem na povrchu oblast, do které nemůže proniknout žádný iont. Této oblasti se říká stínící kužel (viz obr. 1.6a). U krystalů, které jsou tvořeny podélnými řadami atomů, může dojít k situaci, že jsou atomy dalších atomárních vrstev schovány ve stínícím kuželu atomu na povrchu. Tyto atomy pak neinteragují s pronikajícími ionty v blízkých srážkách. Pokud je energie příčné složky pohybu iontu dosti malá, stačí potenciálové valy řad atomů vracet iont ve vzdálených srážkách k ose kanálu. Pronikající ionty se pak za první atomární vrstvou pohybují po trajektoriích, oscilujících mezi řadami atomů. Pokud se oscilující iont příliš přiblíží k řadě atomů, dojde ke srážce s terčovým atomem a vychýlení iontu mimo kanál.

S pojmem stínící kužel také souvisí tzv. blokování. Ionty rozptýlené na atomu jsou na své trase blokovány sousedním atomem (viz. obr 1.6b). Blokovací kužel má oproti stínícímu kuželu větší poloměr, což je dáno nižší energií rozptýlených iontů, jejichž trajektorie vytvářejí obálku blokovacího kužele [6].

Jevu kanálování a blokování se s úspěchem využívá při strukturální analýze povrchu. Změnou úhlu dopadu iontového svazku na vzorek modifikujeme prostorové rozdělení hustoty toku iontů, vystupujících z krystalu. Ze získaných spekter se pak dá určit poloha hlavních os a rovin krystalu, periodicita atomů na povrchu a meziatomová vzdálenost.



Obrázek 1.5: Kanálování iontů mezi řadami atomů.



Obrázek 1.6: (a) Stínící a (b) blokovací kužel, převzato z [6].

1.2 Iontová implantace a pozměněná vrstva

Dopadající iont je v pevné látce brzděn. Jeho kinetická energie je postupně předávána atomům a elektronům pevné látky. V okamžiku, kdy je kinetická energie iontu nulová, je iont implantován, tj. zabudován v pevné látce. Na obrázku 1.3 je znázorněna trajektorie iontu v amorfní látce (bez vlivu iontového kanálování). Celkový dolet R_{tot} představuje dráhu, kterou iont urazí v pevné látce až do jeho úplného zastavení. Střední hodnotu celkového doletu iontu $\langle R_{tot} \rangle$ můžeme spočítat ze vztahu

$$\langle R_{tot} \rangle = \int_0^E \frac{\mathrm{d}E}{S(E)} \,, \tag{1.4}$$

kde *S(E)* je brzdná schopnost, jejíž hodnota se mění s energií pronikajícího iontu. Praktičtější význam má promítnutý dolet R_p, který představuje délku průmětu trajektorie iontu do původního směru letu iontu (viz obr 1.3). V případě bombardování iontovým svazkem orientovaným kolmo na vzorek, je promítnutý dolet zároveň roven hloubce implantace. Promítnutý dolet je přímo úměrný energii dopadajícího iontu. Závisí také na hmotnosti iontu a na vlastnostech materiálu terče. U krystalických materiálů je promítnutý dolet silně závislý na úhlu dopadu iontového svazku (kanálování).

Kinetická energie iontu předaná při jaderném brzdění je využita k vyražení atomů pevné látky z jejich původních míst. V blízkosti trajektorie iontu se tak vytváří oblast bohatá na bodové poruchy - intersticiály a vakance. Při bombardování pevné látky ionty může být předaná kinetická energie atomu terče relativně vysoká. Takový atom pak může vyvolat kaskádu srážek s dalšími atomy pevné látky. Srážkové kaskády můžeme podle jejich rozsahu dělit v zásadě do tří skupin:

- Malosrážkové kaskády - vznikají po dopadu nízkoenergetických lehčích iontů (jako například He^+), takové kaskády se účastní jen velmi malé množství atomů terče, což má za následek malý počet bodových poruch a menší destruktivnost způsobenou odprašováním (viz kapitola 1.3).

- Lineární kaskády - vznikají po dopadu energetických (řádově keV) středně těžkých iontů (jako například Ar^+), kaskády se účastní větší množství atomů terče, radiační poškození terče je větší a dochází k výraznější erozi povrchu (iontové odprašování).

- Husté nelineární kaskády - vznikají brzděním těžkého iontu s energií řádu desítek až stovek keV a dobře se rozvíjejí v terčích složených z těžkých prvků. Iont předá svou kinetickou energii v relativně malém objemu materiálu terče. Vysoká průměrná energie na atom má za následek lokální roztavení struktury pevné látky. Ke schlazení dochází v řádu pikosekund. Celý proces může vést ke strukturální změně pevné látky v místě dopadu iontu, a to jak směrem k amorfizaci, tak krystalizaci

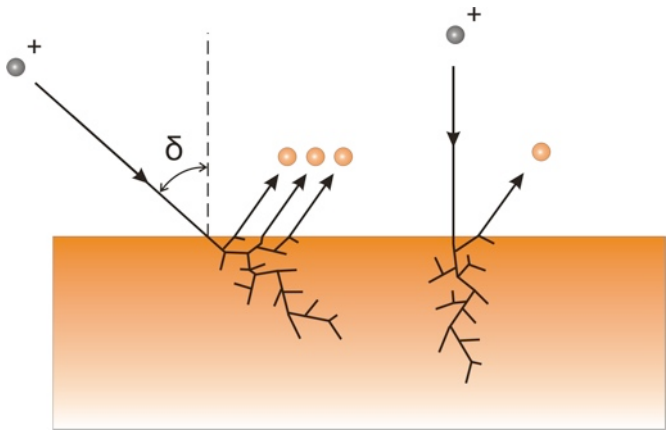
Srážkové kaskády tak výrazně přispívají ke vzniku pozměněné vrstvy, jejíž tloušťka bývá srovnatelná s promítnutým doletem. V případě terče, který je tvořen z více vrstev různých materiálů se navíc setkáváme s atomovým promícháváním. Tloušťka vrstvy postižené promícháváním je opět srovnatelná s promítnutým doletem. Může být však i větší, protože dochází k radiační difuzi, která je termálně aktivovaná pronikajícími ionty a zesílená přítomností bodových poruch. Promíchávání vrstev představuje hlavní faktor omezující hloubkové rozlišení metody SIMS.

1.3 Iontové odprašování

Další neméně důležitý jev doprovázející bombardování pevné látky je iontové odprašování. To jest eroze povrchu terče vyvolaná dopadem iontu s dostatečně vysokou energií. Iontové odprašování úzce souvisí se srážkovými kaskádami, které byly diskutovány v předchozí podkapitole. Atomy terče nacházející se v prvních dvou atomárních vrstvách mohou v důsledku srážkových kaskád získat energii dostatečně velkou k opuštění povrchu. Částice vyletují z povrchu terče jako atomy, molekuly, ale i jako celé klastry (tzn. shluky atomů). Malé procento těchto částic může být v ionizovaném stavu. Emisi sekundárních iontů se blíže věnuje kapitola 2, zabývající se metodou SIMS.

Iontové odprašování kvantitativně charakterizuje koeficient odprašování Y, který je definován jako počet odprášených atomů na jeden primární iont. Pohybuje se v rozmezí od nuly až do stovek. Hodnotu koeficientu odprašování Y ovlivňují zejména vlastnosti primárního iontu (hmotnost, energie), úhel dopadu iontového svazku na terč a vlastnosti odprašovaného terče (hmotnost atomů terče, struktura, vazebná energie). Koeficient odprašování je přímo úměrný velikosti jaderného brzdného účinného průřezu a je nepřímo úměrný povrchové vazebné energii atomů terče.

Úhel dopadu iontového svazku určuje, jak velká část srážkové kaskády bude v blízkosti povrchové vrstvy terče (viz obr. 1.7). Pro amorfní vzorek nastává maximum koeficientu odprašování Y pro úhly $\delta = 55° - 85°$, měřeno od kolmice. V případě vzorků s krystalickou strukturou sledujeme s měnícím se úhlem dopadu výrazná minima ve výtěžku v okamžiku, kdy se iontový svazek dostane do kanálovacího směru krystalu. Ukazuje se také, že vzorky s větší drsností povrchu mají obvykle vyšší koeficienty odprašovaní než vzorky hladké. Je to dáno přítomností mnoha šikmých plošek na povrchu vzorku.



Obrázek 1.7: Schématické zobrazení závislosti koeficientu odprašování Y na úhlu dopadu δ.

Při iontovém odprašování vícesložkového materiálu bývá často jedna složka odprašována více než jiná. Jedná se o preferenční odprašování. Preferenční odprašování závisí na hmotnosti složek a na velikosti povrchové vazebné energie složek. Lehčí materiál a materiál s nižší povrchovou vazební energií bývá často odprašován přednostně. Na povrchu tak vzniká oblast ochuzená o tuto preferenčně odprášenou složku. Tato pozměněná vrstva má oproti objemu vícesložkového materiálu jiné složení. Vlivem radiační difuze dochází k transportu složek a rozšíření pozměněné vrstvy až do hloubky rovnající se promítnutému doletu iontu.

Preferenční odprašování se vyskytuje také u polykrystalických materiálů, kde je každé krystalické zrno odprašováno jinou rychlostí. U takovýchto materiálů pak pozorujeme nárůst drsnosti, který může negativně ovlivnit některá analytická měření (např. hloubkové rozlišení SIMS) [7].

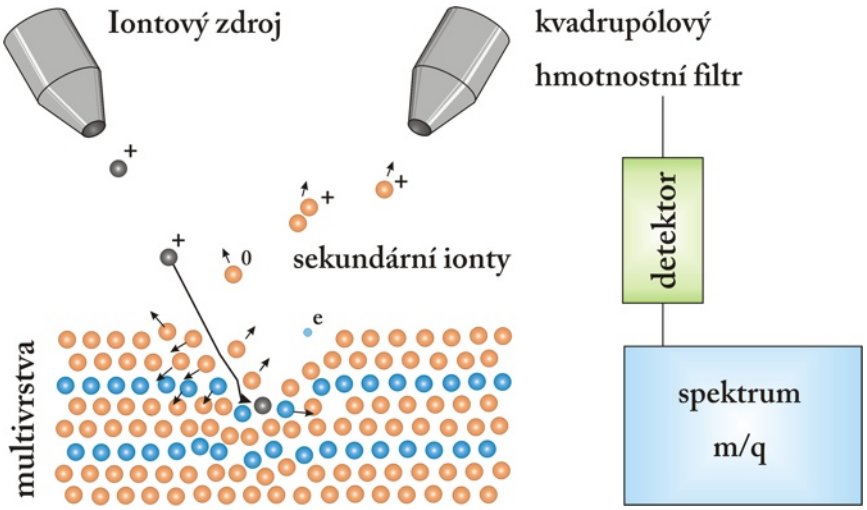
Část II

Analýza tenkých vrstev iontovým svazkem

Kapitola 2

Metoda SIMS

Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů - SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) využívá k analýze složení povrchu a tenké vrstvy pevné látky sekundární ionty vznikající odprašováním studovaného materiálu v důsledku bombardování svazkem iontů o energiích 0,1 keV - 20 keV. Sekundární ionty jsou analyzovány pomocí hmotnostního filtru a tím získáváme informaci o složení na povrchu vzorku. Princip metody SIMS je znázorněn na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Schématické znázornění principu metody SIMS.

Metoda SIMS má řadu výhod, které jsou jen stěží dosahovány jinými metodami. Mezi hlavní výhody této metody patří:

- Nízký detekční limit - metodou SIMS jsme schopni detekovat jednu částici z milionu. V určitých případech (např. použitím chemicky aktivního prvku, jako je kyslík) je možné citlivost zvýšit až o několik řádů [7].
- Detekce všech prvků - metoda principiálně umožňuje detekovat všechny prvky včetně jejich izotopů (pokud to dovoluje hmotnostní rozlišení analyzátoru).
- Povrchová citlivost - metoda SIMS umožňuje získat informaci o prvkovém složení povrchu studovaného vzorku, což je dáno tím, že většina sekundárních iontů (až 90 %) pochází z první monovrstvy.

- Dobré laterální rozlišení - teoreticky je dáno průměrem srážkové kaskády, prakticky laterální rozlišení limituje zejména velikost stopy primárního svazku.
- Hloubkové profilování - SIMS pracující v dynamickém módu (tzv. DSIMS), umožňuje hloubkové profilování. Hloubkové rozlišení může teoreticky dosahovat až 0,5 nm, bývá však výrazně degradováno promícháváním v důsledku bombardování iontovým svazkem.

Mezi nevýhody metody SIMS patří zejména její destruktivnost, plynoucí ze samotného principu metody - odprášení části studovaného materiálu. Na povrchu studovaného vzorku vzniká v místě ozáření iontovým svazkem pozměněná vrstva a oblast ochuzená o odprášený materiál - kráter. Z tohoto důvodu není možné provádět měření na stejném místě vzorku. Další nepříjemnou vlastností je obtížná kvantifikace naměřených dat.

2.1 Kvantitativní analýza naměřených dat

Základní snahou při kvantitativní analýze je získat informaci o koncentraci daného prvku na povrchu a v tenké vrstvě studovaného vzorku z naměřeného proudu sekundárních iontů $J_s^{\pm}$ (zahrnuje kladné i záporné ionty). Získat tuto informaci přináší nejedno úskalí.

Proud sekundárních iontů detekovaných hmotnostním spektrometrem je možné analyticky vyjádřit vztahem [7]

$$J_s^{\pm} = J_p c Y \beta^{\pm} f, \tag{2.1}$$

kde J_p je proud primárních iontů dopadajících na studovaný vzorek, c je hledaná koncentrace měřeného prvku ve vzorku, Y je koeficient odprašování, $\beta^{\pm}$ je iontový výtěžek pro kladné a záporné ionty a f je kolekční účinnost hmotnostního spektrometru. Proud primárních iontů J_p se dá snadno změřit například pomocí Faradayovy sondy a kolekční účinnost hmotnostního analyzátoru (transmise spektrometru a účinnost detektoru) bývá také známa. Proto tyto veličiny nepředstavují pro kvantitativní analýzu problém. Ten nastává v případě koeficientu odprašování Y, který byl diskutován v kapitole 1.3 (Iontové odprašování) a zejména u iontového výtěžku $\beta^{\pm}$.

Iontový výtěžek $\beta^{\pm}$ je definován jako poměr ionizovaných odprášených částic vůči celkovému počtu odprášených částic. Udává tedy pravděpodobnost ionizace odprášených částic a ta se pro jednotlivé prvky liší až o čtyři řády [8]. Iontový výtěžek β^{+} pro kladné ionty je nejvíce ovlivňován ionizačním potenciálem [7]. Kladné ionty se totiž z větší pravděpodobností generují z elektropozitivních prvků. Iontový výtěžek β^{+} kladných iontů může být zvýšen použitím primárních iontů O_2^{+}[8]. Iontový výtěžek β^{-} pro záporné ionty je nejvíce ovlivňován elektronovou afinitou [7]. Záporné ionty se

s větší pravděpodobností generují z elektronegativních prvků. Iontový výtěžek β^- záporných iontů může být zvýšen použitím elektropozitivních primárních iontů Cs^+ [8]. Pravděpodobnost ionizace daného prvku je také velmi silně závislá na okolí v kterém se ionizovaný prvek nachází. Jedná se o takzvaný matricový efekt. Adsorpcí elektronegativních prvků (např. O, Cl, N) se zvyšuje výtěžek kladných iontů (až o tři řády), zatímco adsorpce elektropozitivních prvků (např. Cs, Li, K) výrazně zesiluje emisi záporných iontů (až o čtyři řády) [7].

V praxi se kvantitativní analýza SIMS provádí pomocí přesných kalibračních standardů s využitím relativních citlivostních faktorů (RFS) [7].

2.2 Experimentální uspořádání zařízení SIMS

Zařízení pro měření chemického složení povrchů a tenkých vrstev pevných látek metodou SIMS se skládá z několika klíčových částí - iontový zdroj, manipulátor terče, hmotnostní filtr a detektor sekundárních iontů. Měření metodou SIMS je nutné provádět v ultravysokém vakuu - UHV (z angl. Ultra-High Vacuum) a to zejména kvůli omezení adsorpce částic zbytkové atmosféry na povrch měřeného vzorku. Zařízení metody SIMS je proto součástí UHV systému tvořeného z jedné i více vakuových komor se systémem vaku-ových vývěv. Tyto vývěvy mají za úkol vytvořit a udržet požadovanou úroveň vakua. Ta se může lišit v jednotlivých částech vakuového systému. V iontovém zdroji je potřeba nižší vakuum (cca 10^{-3} Pa) umožňující ionizaci daného plynu a v pracovní komoře se vzorkem je naopak potřeba vyšší vakuum (cca 10^{-7} Pa) z důvodů popsaných výše. Celý vakuový systém je tedy čerpán diferenciálně, tzn. že každá část vakuového systému je čerpána samostatně a jednotlivé části jsou odděleny přepážkami. Nejčastěji používanými vývěvami v dnešní době jsou turbomolekulární a iontové vývěvy, které bývají předčerpány rotačními vývěvami.

Zdroj primárních iontů slouží k vytvoření homogenního svazku iontů daného prvku (Ar, Cs, Ga, O) a k jeho urychlení na požadovanou energii směrem k měřenému vzorku. Svazek iontů je před dopadem na vzorek fokusován a vychylován systémem elektrostatických čoček a vychylovacích destiček, který je součástí iontového zdroje. Nejčastěji používané iontové zdroje se dělí na elektronově srážkové, plazmatické (např. duoplazmatron), zdroje s povrchovou ionizací a autoemisní iontové zdroje (např. s kapalným kovem). Podrobněji jsou iontové zdroje diskutovány například v [9].

Důležitou částí SIMS je hmotnostní analyzátor. Jeho funkce je získat informaci o hmotnosti sekundárních iontů, které jim prolétají. Sekundární ionty odlétávající z povrchu bombardovaného vzorku jsou před vstupem do analyzátoru urychleny (případně zpomaleny) a fokusovány elektrostatickými čočkami na vstupní clonu analyzátoru. Podle způsobu zjišťování hmotnosti (popřípadě poměru m/q) prolétávajícího iontu dělíme analyzátory na několik typů. Nejčastěji používaným analyzátorem je kvadrupólový hmotnostní filtr, který je podrobněji popsán v následující kapitole. Další alternativou je magnetický sektorový analyzátor, který hledaný poměr

m/q zjišťuje pomocí měření poloměru kruhové dráhy urychleného iontu v známém magnetickém poli. K měření hmotnostního spektra je možné využít i analyzátor doby letu - TOF (z angl. Time of Flight). Tento analyzátor využívá známého faktu, že částice urychlené na stejnou kinetickou energii E_k prolétnou daný úsek analyzátoru v různém čase, který se odvíjí od hmotnosti částice.

Ionty, které prolétnou hmotnostním filtrem jsou detekovány pomocí detektoru iontů. V případě slabých iontových proudů, a tedy i slabého signálu, se používá elektronový násobič (např. channeltron). Tyto násobiče mají zesílení až v řádu 10^8 a pracují v režimu sčítání pulzů. V případě silnějších iontových proudů se používá Faradayova sonda.

2.3 Kvadrupólový hmotnostní filtr

Kvadrupólový hmotnostní filtr (dále jen kvadrupól) je velmi podstatnou částí kvadrupólového hmotnostního spektrometru, který patří v současnosti mezi nejpoužívanější hmotnostní spektrometry. Kvadrupól filtruje ionty na základě jejich poměru hmotnosti ku náboji *m/q*.

Kvadrupól se skládá ze čtyř shodných kovových tyčí (elektrod) uspořádaných jako na obrázku 2.2. Dvě protější elektrody mají přiložený potenciál

$$\phi^+ = U + V \cdot \cos\left(2\pi ft\right) \tag{2.2}$$

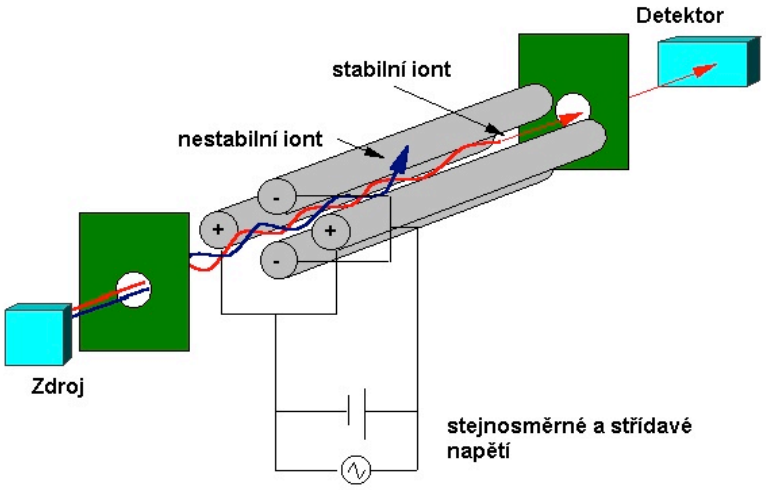
a druhé dvě elektrody jsou na potenciálu

$$\phi^- = -U - V \cdot \cos\left(2\pi ft\right), \tag{2.3}$$

kde U je stejnosměrné elektrické napětí a $V\cos(2\pi ft)$ je střídavé elektrické napětí. Tato napětí ovlivní trajektorie iontů letících středem mezi čtyřmi elektrodami od zdroje k detektoru. Trajektorie iontů jsou značně složité a vyznačují se určitými amplitudami kmitů. Pokud je amplituda kmitů větší, než je vzdálenost protilehlých elektrod, ionty dopadnou na kvadrupól. Pro daná napětí U a $V\cos(2\pi ft)$ proletí kvadrupólem pouze ionty určitého poměru hmotnosti ku náboji *m/q* (stabilní ionty). Všechny ostatní ionty dopadnou na jednu z elektrod kvadrupólu (nestabilní ionty). Tyto ionty se tedy nedostanou k detektoru.

Hmotnostní spektrum obdržíme monitorováním iontů procházejících skrz kvadrupólový filtr, zatímco napětí na elektrodách je měněno. Napětí na elektrodách můžeme měnit v zásadě dvěma způsoby :

- měnit frekvenci f a napětí U a V ponechat konstantní,
- měnit napětí U a V a frekvenci f ponechat konstantní.



Obrázek 2.2: Schéma kvadrupólového hmotnostního spektrometru [10].

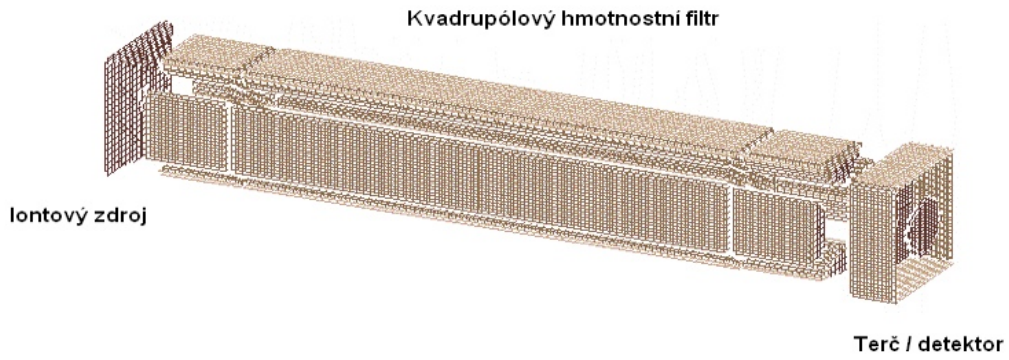
2.3.1 Kvadrupól v programu *Simion 6*

Základní vlastnosti a chování kvadrupólu byly studovány pomocí simulací provedených v programu *Simion 6*. Program *Simion 6* se primárně používá k simulování pohybu iontů skrz iontovou optiku. Tento program obsahuje relativně kompletní 3D model kvadrupólu, který slouží především jako startovní bod k modelování nějakého specifického kvadrupólu. Toto "demo" dobře poslouží k většímu pochopení, jak takový kvadrupól pracuje.

Po načtení souborů `quadout.pa#`, `quadin.pa#`, `quad.pa#` a zobrazení souboru `quad.iob` v programu *Simion 6*, se na monitoru objeví základní 3D model kvadrupólu (viz obr. 2.3). Ten se skládá z iontového zdroje, čtyř elektrod paraboloidního tvaru a terče (detektoru). Výchozí nastavení potenciálů a frekvence je následující:

$$U = 200 \text{ V},$$
$$V = -8 \text{ V},$$
$$f = 1{,}1 \text{ MHz},$$
$$U_z = 0 \text{ V},$$
$$U_t = -1500 \text{ V},$$

kde U je stejnosměrné napětí na elektrodách, V je amplituda střídavého napětí na elektrodách, f je frekvence střídavého napětí, U_z je napětí na zdroji a U_t je napětí na terči (detektoru). Všechny tyto hodnoty elektrického napětí a frekvence se dají měnit (v záložce PAs nebo přes okno *adjustable variable*).



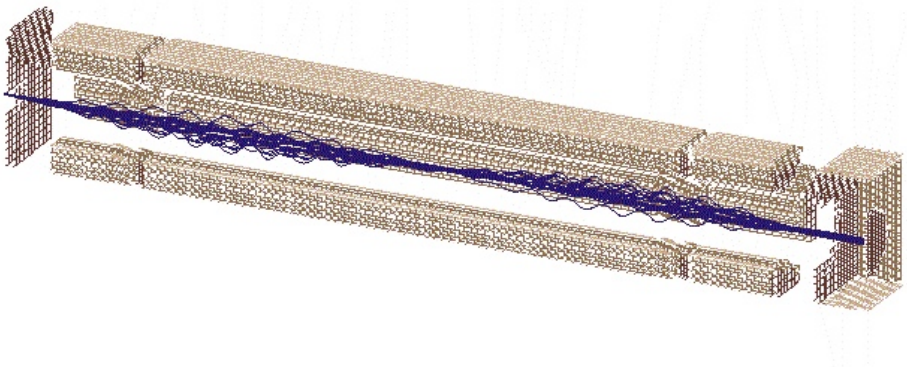
Obrázek 2.3: Kvadrupólový hmotnostní filtr v programu Simion 6.

Možnosti nastavení při generování iontů jsou velmi rozsáhlé a neomezují se jen na nastavení počtu, hmotnosti, velikosti náboje a energie iontů. Nastavit lze také úhel a plochu, z které budou ionty náhodně vylétávat.

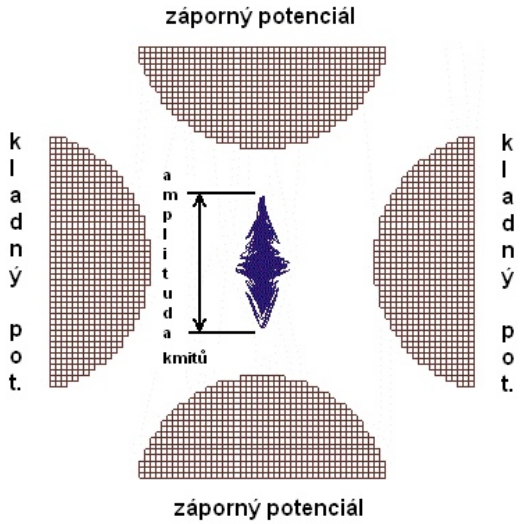
Obrázky 2.4 a 2.5 ukazují trajektorie stabilních iontů, které prošly středem kvadrupólu a dopadly na terč. Amplituda kmitů iontů tedy byla menší než vzdálenost protilehlých elektrod. Parametry tohoto svazku byly následující:

$N = 25$,
$m = 100$ amu,
$q = 1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ C,
$E = 2$ eV,
$\alpha = 5°$,

kde N je počet iontů, m je hmotnost iontu, q je jeho náboj, E je počáteční energie iontu a α je úhel, pod kterým ionty náhodně vylétají.



Obrázek 2.4: Průlet stabilních iontů kvadrupólem.

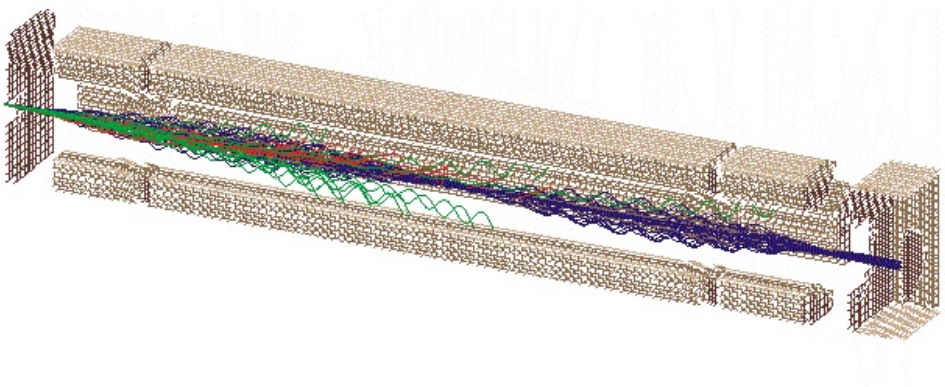


Obrázek 2.5: Pohled na kvadrupól se stabilními ionty v řezu.

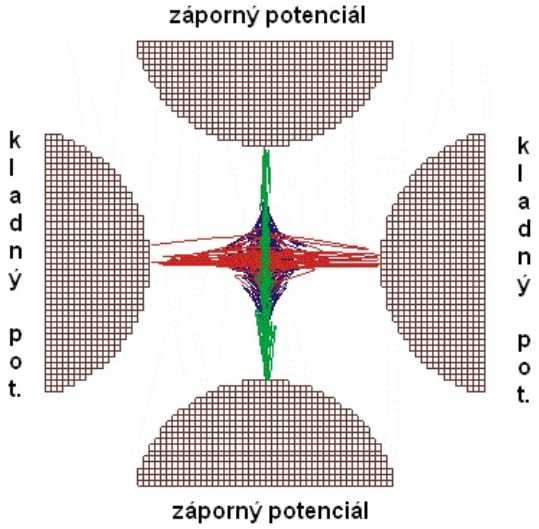
Obrázky 2.6 a 2.7 ukazují trajektorie jak stabilních (modrá), tak nestabilních (zelená, červená) iontů. Nestabilní ionty měly amplitudy kmitů větší, než je vzdálenost protilehlých elektrod a byly zadrženy kvadrupólem. Parametry jednotlivých iontových svazků se lišily pouze hmotností m a tedy i poměrem hmotnosti ku náboji m/q :

$N = 10$,
modrá : $m = 100$ amu,
zelená : $m = 105$ amu,
červená : $m = 95$ amu,
$q = 1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ C,
$E = 2$ eV,
$\alpha = 5°$.

Na obrázku 2.7 je pak zajímavé, že lehčí ionty kmitají mezi kladně nabitými elektrodami, zatímco těžší ionty kmitají mezi záporně nabitými elektrodami.

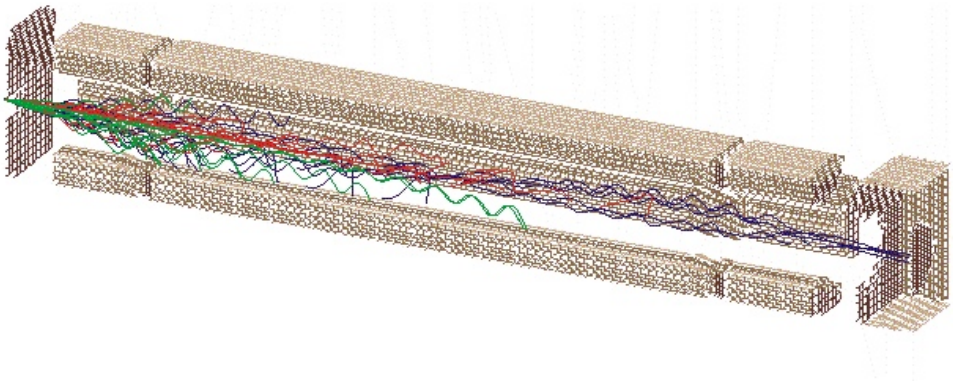


Obrázek 2.6: Průlet stabilních (modrá)
a nestabilních (zelená a červená) iontů kvadrupólem.



Obrázek 2.7 : Pohled na kvadrupól se stabilními a nestabilními ionty v řezu.

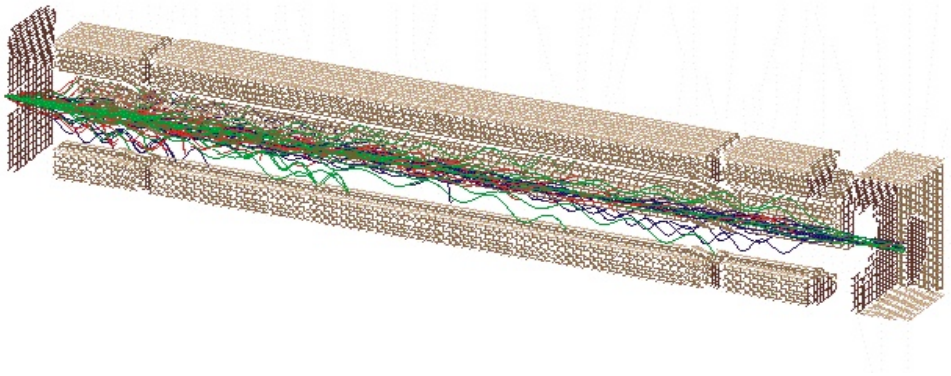
Následující obrázek (viz obr. 2.8) ilustruje vliv úhlu α (pod kterým ionty náhodně vylétají) na průběh iontového svazku. Úhel α byl v tomto případě nastaven na 15° (v předchozím případě byl tento úhel 5°) a ostatní nastavení zůstalo nezměněné. Z obrázku je patrné, že některé stabilní ionty, které v předchozím případě prošly kvadrupólem, byly tentokrát kvadrupólem zadrženy. Počet takto zadržených iontů roste s rostoucím úhlem α, což má za následek zeslabení signálu. Z tohoto důvodu jsou sekundární ionty před vstupem do kvadrupólu fokusovány elektrostatickými čočkami.



Obrázek 2.8: Vliv úhlu α na průběh iontového svazku.

Obrázek 2.9 ukazuje jiný problém. Tím je vliv počáteční energie iontů *E* na průběh iontového svazku. V předchozích případech byla tato energie nastavena na 2 eV. Nyní je o řád větší, tedy *E* = 20 eV. Je vidět, že větší počáteční energie *E* způsobila, že i některé nestabilní ionty prošly kvadrupólem. S rostoucí energií *E* roste počet nestabilních iontů, které by jinak kvadrupólem neprošly. Tento šum způsobený ionty s vyšší energií může být minimalizován použitím energiových filtrů umístěných před kvadrupól. V případě vysokoenergetických neutrálů bývá detektor chráněn

elektrostatickým sektorem (ionty jsou odkloněny k detektoru, zatímco neutrální částice nejsou elektrostatickým polem ovlivněny a detektor minou).



Obrázek 2.9: Vliv počáteční energie iontů *E* na průběh iontového svazku.

2.4 Základní typy hmotnostních analýz

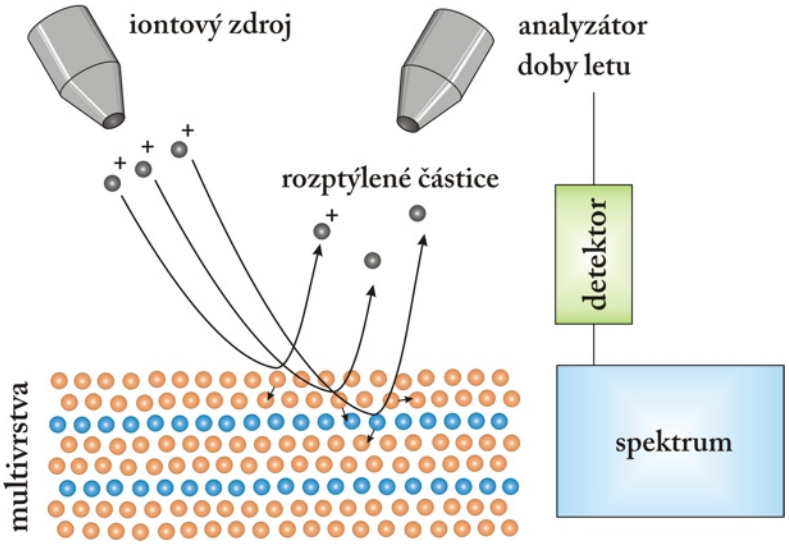
Metoda SIMS umožňuje několik režimů měření, které se liší v závislosti na typu informace, kterou chceme o studovaném vzorku zjistit. Základní typy analýz metodou SIMS jsou:

- Hmotnostní analýza - slouží k získání informace o prvkovém složení na povrchu měřeného vzorku. Získáváme závislost počtu detekovaných sekundárních iontů za sekundu na poměru hmotnosti ku náboji *m/q* (tzv. hmotnostní spektrum).
- Hloubkové profilování - určuje koncentraci daného prvku v závislosti na hloubce. Svazek iontů postupně vytváří kráter - sekundární ionty pak vylétají ze stále větších hloubek. Získáváme závislost počtu detekovaných iontů daného prvku za sekundu na době odprašování (tzv. hloubkový koncentrační profil prvku).
- 2D prvkové mapy - slouží k získání informace o oblasti výskytu daného prvku na povrchu vzorku.

Kapitola 3

Metoda LEIS

Spektroskopie rozptylu iontů nízkých energií - LEIS (Low Energy Ion Scattering) využívá k analýze složení povrchu a tenké vrstvy pevné látky ionty pružně rozptýlené na atomech této látky. Princip metody LEIS je znázorněn na obrázku 3.1.

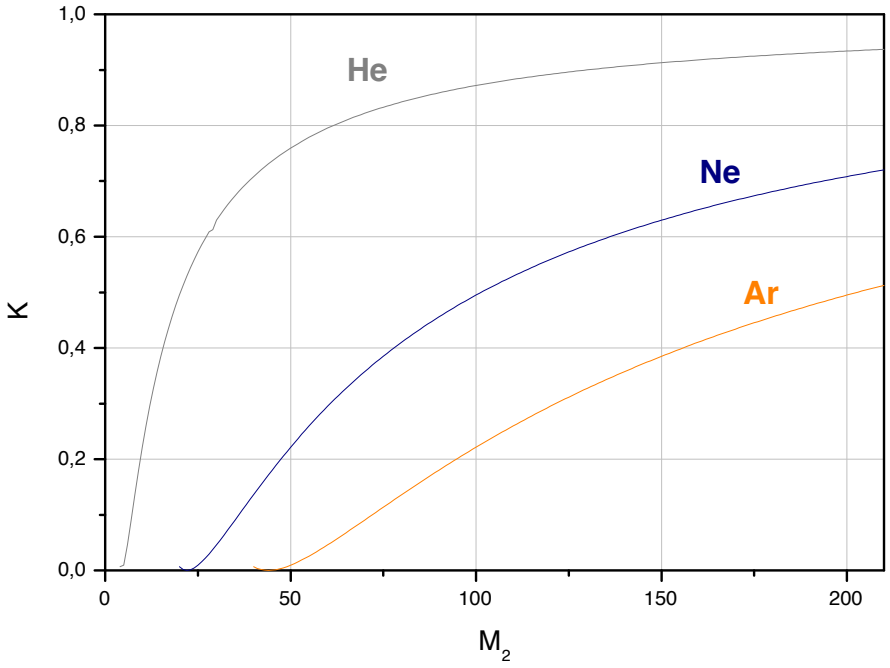


Obrázek 3.1: Schématické znázornění principu metody LEIS.

Primární iont o energii řádu stovek eV až jednotek keV je rozptýlen v důsledku jaderné srážky na atomu pevné látky. Tuto kolizi můžeme popsat pomocí modelu binární (dvoučásticové) srážky, která byla diskutována v první kapitole. Ze vztahu 1.1 vyplývá, že jsme schopni ze znalosti kinetické energie E_1 rozptýleného iontu určit hmotnost atomu terče M_2, na kterém byl primární iont o energii E_0 rozptýlen. Rozptylový úhel θ (viz schéma binární srážky, obr. 1.2) je dán pouze geometrií experimentálního sestavení, tj. polohou iontového zdroje, terče a detektoru. Hmotnost primárního iontu M_1 je dána ionizovaným prvkem (např. He, Ne, Ar) a jeho energie E_0 urychlovacím napětí v iontovém zdroji.

Obrázek 3.2 ukazuje grafy závislostí kinematického faktoru K na hmotnosti terčového atomu M_2 spočtené ze vztahu 1.1 pro rozptylový úhel $\theta = 135°$ a primární ionty He^+, Ne^+ a Ar^+. Kinematický faktor K je dán poměrem energie rozptýleného a primárního iontu $K = E_1/E_0$. Z obrázku je patrné, že s rostoucí hmotností terčového atomu M_2 klesá množství energie předané v binární srážce primárním iontem terčovému atomu (tzn. kinematický faktor K se blíží jedničce). Z obrázku 3.2 také vyplývá

skutečnost, že lehké ionty He^+ nejsou vhodné pro analýzu složení terče tvořeného z těžkých prvků. Lehké ionty rozptýlené na různě těžkých atomech terče mají totiž téměř stejnou energii a závisí tak na energiovém analyzátoru, zda je schopen je od sebe rozlišit. Rozlišení se dá zvýšit použitím větších rozptylových úhlů θ, ale za cenu nižší povrchové citlivosti metody [6].



Obrázek 3.2: Grafy závislostí kinematického faktoru K na hmotnosti terčového atomu M_2 pro rozptylový úhel $\theta = 135°$, převzato z [6].

Metoda LEIS je schopna prvkové analýzy složení povrchu a tenké vrstvy pevné látky. Má řadu vlastností, které ji činí jedinečnou. Mezi hlavní výhody této metody patří:

- Povrchová citlivost - tato metoda umožňuje v určitém experimentálním uspořádání získat kvantitativní informaci o složení nejvrchnější atomární vrstvy.
- „Vidí" i do hloubky - primární iontový svazek se zejména při vyšších energiích a větších rozptylových úhlech nerozptyluje jen na atomech na povrchu, ale i na atomech z hlubších vrstev. Částice rozptýlené na podpovrchových atomech již nebývají ionizované. Jejich energie musí být analyzována z doby letu.
- Malá destruktivnost - oproti metodě SIMS, LEIS nevyžaduje k analýze složení odprášení části studovaného materiálu. Při použití lehkých primárních iontů s nízkou energií a při malých proudech iontů je tato metoda prakticky nedestruktivní.

- Analýza struktury povrchu - v první kapitole, zabývající se jevy při bombardování pevné látky, byly zmíněny pojmy stínící a blokovací kužel. Metoda LEIS umožňuje využití stínění a blokování k analýze struktury povrchu pevné látky (úhel dopadu primárního svazku na vzorek je měněn a je sledována změna hustoty toku rozptýlených částic).

Mezi nevýhody metody LEIS můžeme zařadit malé rozlišení při měření těžkých prvků lehkými ionty.

3.1 Kvantitativní analýza naměřených dat

Cílem kvantitativní analýzy je získat z naměřené intenzity rozptýlených částic informaci o koncentraci daného prvku na povrchu studovaného vzorku. Základním vztahem kvantitativní analýzy metody LEIS je výraz [11]

$$Y = S(\theta)\Omega N_i N_s, \tag{3.1}$$

kde Y je množství částic rozptýlených na atomech jednoprvkového terče do prostorového úhlu Ω kolem rozptylového úhlu θ za čas t, N_i je počet primárních iontů dopadlých na terč za čas t a N_s je počet rozptylových atomů na jednotku plochy. $S(\theta)$ je střední diferenciální účinný průřez rozptylu a vyjadřuje míru účinnosti rozptylu pro daný typ dopadající částice (iontu) a atomu terče. Diferenciální účinný průřez rozptylu je závislý na energii dopadající částice a na rozptylovém úhlu θ. Může být vypočítán z interakce dopadající částice s atomem terče. To však vyžaduje znalost interakčního potenciálu, který je znám jen pro pár speciálních případů. Je ukázáno [3], že diferenciální účinný průřez klesá se čtvercem energie primárních iontů a také výrazně klesá s rostoucím úhlem rozptylu θ. Z toho vyplývá, že větší pravděpodobnost rozptylu na povrchových atomech mají dopadající částice s nižší energií rozptylované pod malými úhly θ.

Kvalitativní analýzu naměřených dat navíc komplikují další procesy, jako je neutralizace rozptýlených iontů a stínění pokud detekujeme rozptýlené ionty. Kvantitativní analýza se tak v praxi provádí, stejně jako u metody SIMS, použitím referenčních materiálů nebo kalibrací pomocí jiných analytických metod. V případě detekce rozptýlených neutrálů není kvantifikace složení povrchové vrstvy ovlivněna procesy neutralizace rozptýlených iontů. Z tohoto faktu těží metoda TOF-LEIS. Pokud je prováděna kvantifikace složení vrstev pod povrchem pomocí částic rozptýlených pod povrchem je komplikována přítomností vícenásobně rozptýlených iontů v měřeném energiovém spektru. S narůstající hloubkou, ve které došlo k rozptylu, narůstá i počet vícenásobně rozptýlených částic. Vícenásobně rozptýlené částice ztratí více energie a je pak obtížné stanovit na čem a v jaké hloubce byly rozptýleny.

3.2 Experimentální uspořádání zařízení LEIS

Stejně jako měření metodou SIMS se i měření složení povrchu pevné látky metodou LEIS provádí v ultravysokém vakuu (UHV). Důvodem je opět omezení adsorpce nežádoucích prvků na povrchu měřeného vzorku a zajištění dostatečně dlouhé střední volné dráhy letu rozptýlených částic. Zařízení LEIS je součástí UHV systému tvořeného vakuovými komorami se systémem vakuových vývěv, zajišťujících požadovanou úroveň vakua (cca 10^{-7} Pa). Základní části zařízení jsou, až na analyzátor, stejné se SIMS. Zařízení pro měření LEIS spekter je tvořeno zdrojem primárních iontů, manipulátorem terče, energiovým analyzátorem a detektorem částic.

Energiový analyzátor slouží k určení energie částic rozptýlených na povrchu a v povrchové vrstvě pevné látky. Podle způsobu, jakým je energie určena, dělíme analyzátory do dvou skupin :

- Elektrostatické analyzátory energie iontů - jedná se zejména o hemisférické analyzátory, které hledanou energii E_1 zjišťují měněním velikosti intenzity elektrostatického pole tak, aby rozptýlený iont proletěl danou kruhovou dráhou (často s poloměrem 50-100 mm) až k detektoru. Nevýhodou elektrostatických analyzátorů je, že jsou schopny určit energii pouze ionizovaných částic. Rozptýlené ionty, které byly při rozptylu neutralizovány, analyzovány nejsou. Což má za následek výrazné zmenšení detekovaného signálu.

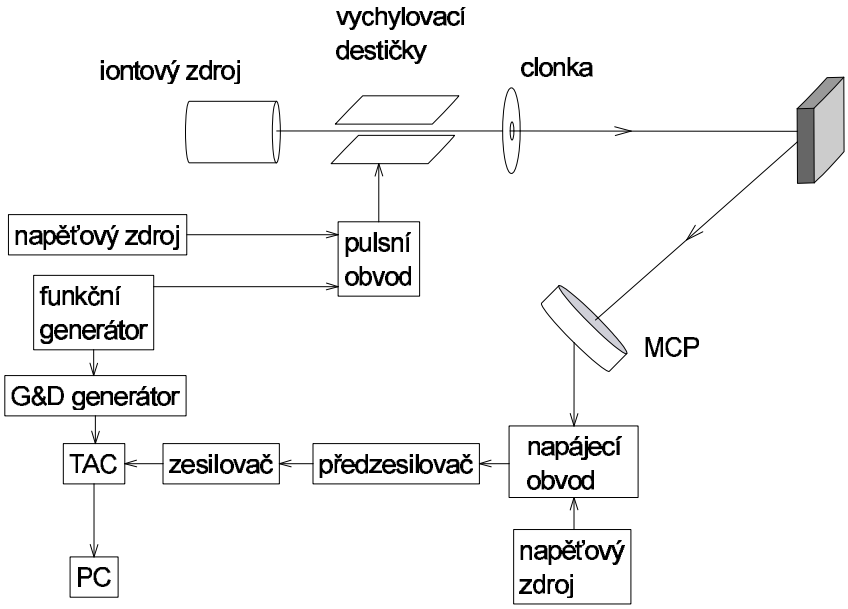
- Analyzátory doby letu částic - TOF (Time of Flight) - analyzátory tohoto typu využívají k analýze energie rozptýlených částic (iontů i neutrálů) skutečnosti, že daný úsek prolétnou částice se stejnou hmotností za různý čas, vlivem jejich rozdílné kinetické energie. Tento čas je změřen a přepočítán na energii. Výhodou TOF analyzátorů je schopnost určit energii jak ionizovaných, tak i neutrálních částic. Pro dostatečně velký signál pak plně postačují i slabší proudy primárních iontů - malá destruktivnost metody TOF-LEIS.

3.3 Analyzátor doby letu (TOF)

Zatímco princip určení energie rozptýlených částic z doby letu je více méně triviální, vlastní sestavení analyzátoru již nikoliv. Základem je vytvoření iontového pulzu (klubka). Ten vzniká rozmítáním kontinuálního svazku iontů přivedením periodického napětí na vychylovací destičky iontového zdroje. V okamžiku, kdy je na vychylovací destičky aplikováno napětí, je svazek iontů vlivem elektrostatického pole odkloněn z přímého směru na clonku. V krátkém časovém okamžiku - pulzu (desítky nanosekund), kdy není na destičky aplikováno žádné napětí, projde neodchýlený svazek iontů (tzv. iontového klubka) až na vzorek, kde se rozptýlí. Část rozptýlených iontů prochází driftovou trubicí, kde dochází k časové separaci iontů. Ionty rozptýlené na

těžších atomech prolétají driftovou trubicí vlivem větší kinetické energie v kratším čase. Separace (a tedy i rozlišení) je tím větší, čím je iontová trubice delší. S délkou trubice ale klesá detekovaný signál při stejné velikosti detektoru. Musí se tedy volit rozumný kompromis mezi rozlišením a citlivostí. Ionty dopadají na detektor s elektronovým násobičem (např. multikanálkový MCP detektor - Multichannel Plates), který zajistí zesílení signálu po dopadu iontu na takovou hodnotu, aby mohl být dále zpracován detekční elektronikou.

Schéma detekční elektroniky TOF analyzátoru je na obrázku 3.3. Základní část je tvořena jednotkou TAC (Time to Amplitude Convertor). V okamžiku, kdy funkční generátor vyšle signál iniciující vytvoření napěťového pulzu v pulzním obvodu, který vytváří okno pro průlet iontového klubka, jednotka TAC zapne elektronické stopky a vypne je až v okamžiku dopadu rozptýlených iontů prošlých driftovou trubicí na MCP detektor. TAC poté vyšle signál do karty v počítači, kde je zpracován do podoby časového spektra. Časové spektrum se poté dá převést na odpovídající energiové spektrum rozptýlených iontů.

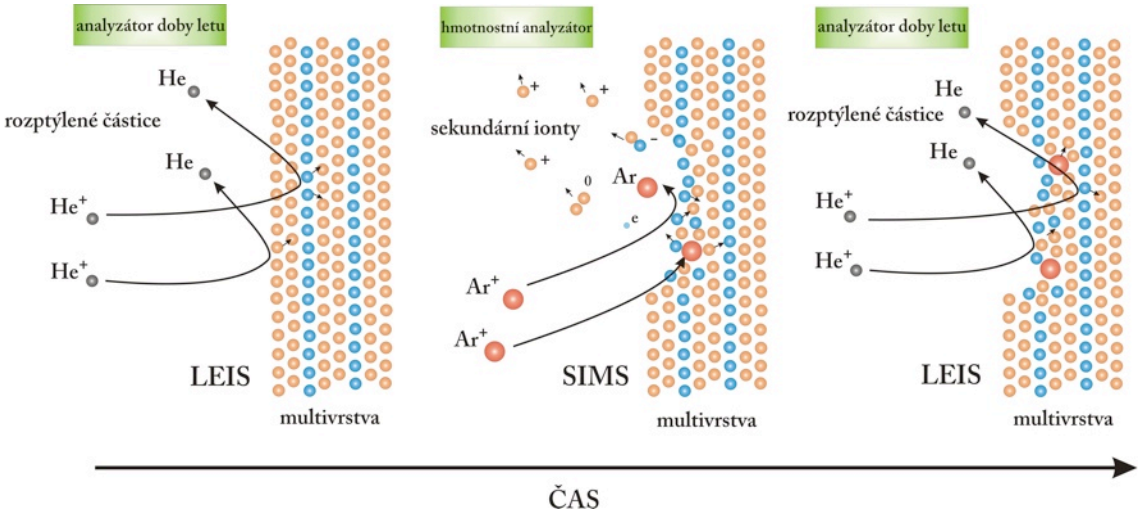


Obrázek 3.3: Blokové schéma detekční elektroniky TOF analyzátoru, převzato z [6].

Kapitola 4

Hloubkové profilování v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS

Hloubkové profilování v paralelním módu se snaží využít předností jednotlivých metod a pokud možno eliminovat jejich nedostatky. Rozdílný charakter informace, kterou přináší ze vzorku rozptýlené ionty a odprášené ionty, nabízí možnosti vzájemného doplňování těchto informací. Metoda TOF-LEIS je schopna měřit složení vzorku jen do hloubky několika nanometrů. V kombinaci s metodou SIMS (iontovým odprašováním) lze i s metodou TOF-LEIS měřit složení ve větších hloubkách. Metoda SIMS je považována obecně pouze za kvalitativní. V některých případech je možné data metody SIMS kvantifikovat pomocí dat získaných metodou TOF-LEIS. Níže bude představen princip paralelního profilování a experimentální uspořádání. Dále budou diskutovány hloubkové profily MoSi multivrstvy získané těmito metodami.



Obrázek 4.1: Princip hloubkového profilování v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS.

Princip hloubkového profilování v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS je znázorněn na obrázku 4.1. Metodou TOF-LEIS (He^+ ionty) je změřeno prvkové složení povrchu a povrchové vrstvy vzorku (primární ionty se rozptylují i na atomech z hlubších vrstev a tyto rozptýlené částice pak nesou informaci o jejím složení). Následuje měření metodou SIMS (Ar^+ ionty), při kterém je také měřeno prvkové složení povrchu vzorku. V důsledku měření SIMS je vytvořen kráter, jehož hloubka závisí na

proudu Ar^+ iontů a na době odprašování. V dalším cyklu se opakuje měření metodou TOF-LEIS. Svazek He^+ iontů dopadá doprostřed kráteru vytvořeného Ar^+ ionty a rozptyluje se na atomech na povrchu a v povrchové vrstvě, které předtím tvořily hlubší vrstvy měřeného vzorku. Při měření metodou SIMS, které následuje ihned po doměření LEIS spektra, dojde k opětovnému odprášení části materiálu vzorku a tedy i k prohloubení kráteru. He^+ ionty se tak rozptylují na stále hlubších atomech zkoumaného vzorku. Tento cyklus se opakuje řádově stokrát. Získáme tak dva hloubkové profily. Jeden z měření metodou SIMS a druhý z měření metodou TOF-LEIS.

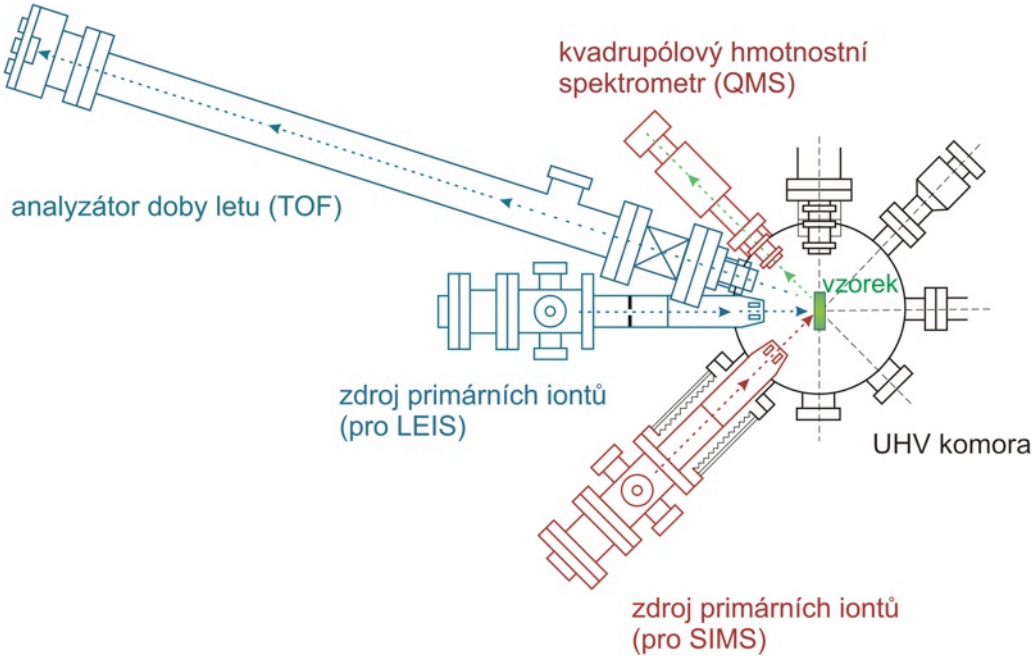
Základním faktorem omezujícím hloubkové rozlišení metody SIMS je promíchávání v důsledku bombardování vrstvy těžkými ionty. Tato pozměněná vrstva může mít tloušťku rovnající se promítnutému doletu. Hloubkové profily metody TOF-LEIS nenesou informaci jen z povrchové vrstvy postižené promícháváním, ale i z hlubších vrstev, které tímto fenoménem postiženy již nejsou. Dá se tedy očekávat, že budou mít hloubkové profily metody TOF-LEIS oproti SIMS profilům lepší hloubkové rozlišení. Srovnání hloubkových profilů obou metod může být navíc přínosem pro kvantitativní analýzu metody SIMS, zejména jedná-li se o určení koeficientu odprašování Y a iontového výtěžku $\beta^{\pm}$.

4.1 Experimentální uspořádání

Experimentální zařízení SIMS a TOF-LEIS je součástí komplexního UHV systému, který je umístěn v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství, Fakulty strojního inženýrství, Vysokého učení technického v Brně. Schéma experimentálního uspořádání pro měření hloubkových profilů v paralelním modu metod SIMS a TOF-LEIS je znázorněno na obrázku 4.2. Zařízení je tvořeno dvěma iontovými zdroji, analyzátorem doby letu, kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem a manipulátorem vzorku, který umožňuje manuální změnu náklonu a rotaci vzorku kolem jeho osy. Tyto jednotlivé části jsou přírubami připojeny k UHV komoře, o jejíž čerpání se stará dvojice rotačních výměv, turbomolekulární výměva a iontová výměva. Pracovní tlak v komoře běžně dosahuje hodnot v řádu 10^{-7} Pa. Vzorek je do komory dopravován přes další UHV komory oddělené ventily pomocí magnetické přepravní tyče.

Iontové zdroje jsou ovládány prostřednictvím programu *IonImage* [8], který umožňuje zobrazování vzorku pomocí obou zdrojů. Tento program je využíván pro zaměření iontových svazků ze zdrojů pro SIMS a LEIS do stejného místa.

Vlastní měření je díky programu *IonProfile* plně automatizované. Tento program se stará o automatické řízení jednotlivých cyklů. Zapíná a vypíná patřičný iontový zdroj a analytické zařízení pro danou metodu v jednotlivém cyklu. Délku SIMS a TOF-LEIS měření a počet cyklů nastavuje uživatel.



Obrázek 4.2: Schéma experimentálního uspořádání.

4.1.1 SIMS

Současné zařízení pro měření SIMS bylo vyvinuto Ing. Petrem Báborem, Ph.D. v průběhu jeho diplomové a disertační práce [8]. Základní část je tvořena iontovým zdrojem firmy Omicron typ ISE 100 a hmotnostním analyzátorem Balzers QMS 421.

- Iontový zdroj ISE 100 - jedná se o zdroj elektron srážkového typu. Díky diferenciálnímu čerpání může být tlak v ionizační komoře až o čtyři řády vyšší než v pracovní komoře. Umožňuje produkovat ionty různých prvků o energiích (0,1 - 5,0) keV. Minimální průměr stopy svazku je 0,2 mm. Maximální proudy dosahují řádu μA. Iontový svazek může být vychylován v rozsahu (0 - 30) mm.

- Hmotnostní analyzátor Balzers QMS 421 - základní částí analyzátoru je hmotnostní filtr, který je tvořen čtyřmi válcovými elektrodami (průměr: 8 mm, délka: 20 mm), na které je přivedeno střídavé napětí o frekvenci 2,25 MHz. Analyzátor detekuje částice v hmotnostním rozsahu (0,5 - 512) amu. Hmotnostní rozlišení je přibližně 1 amu.

4.1.2 TOF-LEIS

Zařízení pro měření TOF-LEIS je tvořeno iontovým zdrojem NTI 1403 a analyzátorem doby letu (TOF), který byl vyvinutý Ing. Stanislavem Průšou, Ph.D. v rámci jeho diplomové práce[12]. Poloha iontového zdroje a TOF spektrometru definuje rozptylový úhel θ. Ten ve stávajícím uspořádání činí 157°. Iontový svazek ze zdroje NTI 1403

dopadá kolmo na měřený vzorek. To je důležité především z hlediska porovnání měřených dat se simulovanými. Simulace spekter odražených iontů pro nekolmé úhly v některých programech nejsou možné nebo jsou časově neúnosné.

- Iontový zdroj NTI 1403 - jedná se o zdroj elektron srážkového typu, který je optimalizován pro metody založené na měření doby letu (TOF). Iontový svazek má v oblasti vychylovací elektrody (používané pro vypínání svazku) křižiště a to lépe definuje parametry iontového pulzu (klubka). Zdroj umožňuje eliminaci neutrálních částic ve svazku zakřivením osy svazku. Maximální energie iontů ve svazku je 5 keV. Minimální dosahovaný průměr stopy svazku je 25 μm. Iontový zdroj dosahuje oproti zdroji ISE 100 minimálně o řád větších proudů ve svazku.

- TOF analyzátor - základní část je tvořena letovou trubicí délky 1,23 m a mikrokanálkovým MCP detektorem firmy Hamamatsu F2221-31S, který má zesílení řádově 10^7. Blokové schéma detekční elektroniky TOF analyzátoru je zobrazeno na obrázku 3.3.

- Pulzní jednotka AVRL-3-PS - jednotka od firmy Avtech nahrazuje pulzní obvod ve schématu na obrázku 3.3. Tato jednotka slouží ke generování ostrých pulzů s napětím 200 V a s délkou (10 - 200) ns. S kratší dobou napěťového pulzu klesá počet iontů v klubku a roste rozlišení metody LEIS. Zapojením jednotky AVRL-3-PS se výrazně snížil šum v měřených spekter, který byl pravděpodobně způsobován původním pulzním obvodem a jeho zapojením do systému.

4.1.2 UHV manipulátor

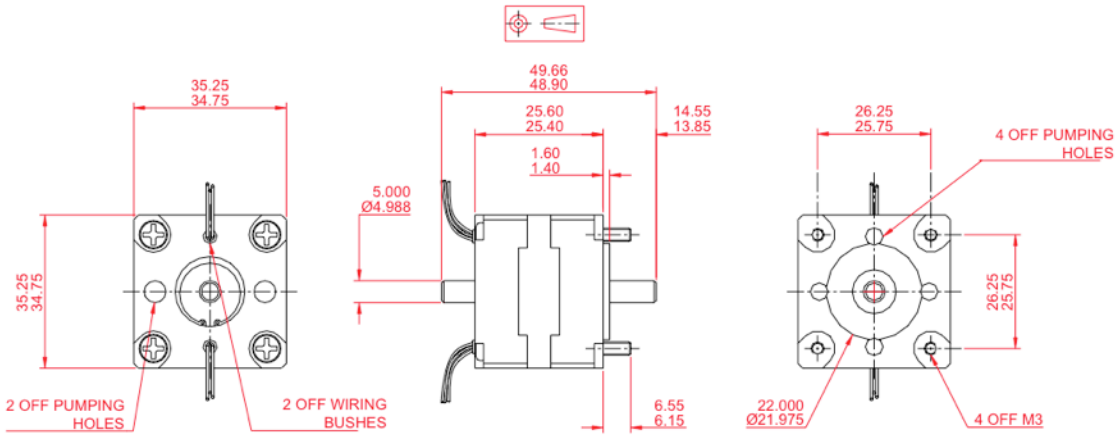
Současný manipulátor umožňuje pouze hrubé manuální nastavení polohy, náklonu a rotace paletky se vzorkem. Manipulátor také svými rozměry (zasahuje více jak 65 mm od osy UHV komory) neumožňuje v současném experimentálním uspořádání pohodlnou a bezpečnou manipulaci paletky se vzorkem. Z těchto důvodů byl v rámci této diplomové práce navrhnut nový UHV manipulátor vzorku. Požadavky na nový UHV manipulátor byly následující:

- Rozměry manipulátoru musí být zvoleny tak, aby byla zajištěna pohodlná a přesná manipulace paletky se vzorkem. Manipulátor nesmí zasahovat víc jak 60 mm od osy UHV komory.

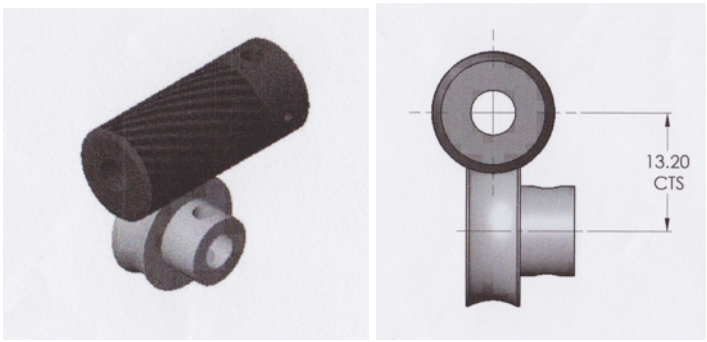
- Návrh nového UHV manipulátoru musí počítat s využitím precizního krokového UHV motorku firmy Arun Microelectronic Ltd. (viz obr. 4.3). Tento motorek je navrhnut pro práci v UHV prostředí za teplot v rozsahu -196°C až 175°C. Jeden krok motorku představuje rotaci o úhel 1,8° s přesností 5 %.

- Návrh nového UHV manipulátoru musí počítat s využitím šnekového převodu od firmy Arun Microelectronic Ltd. (viz obr 4.4), který díky převodu 1:18 zpřesňuje rotaci paletky se vzorkem na desetiny stupně.

- Manipulátor musí být plně kompatibilní s používaným systémem paletek.



Obrázek 4.3: Krokový UHV motorek firmy Arun Microelectronic Ltd., převzato z [13].

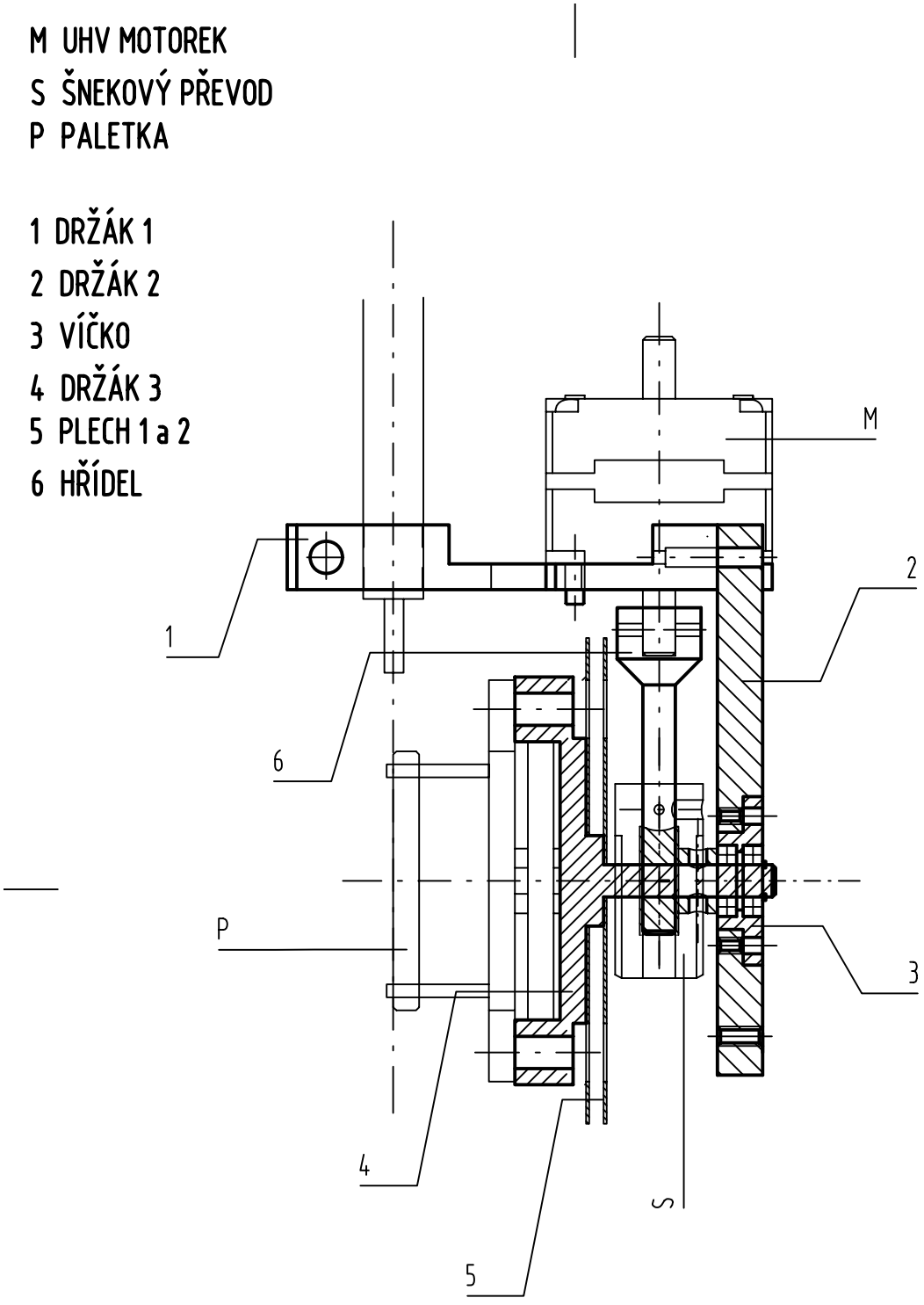


Obrázek 4.4: Šnekový převod firmy Arun Microelectronic Ltd., převzato z [13].

Předložený návrh UHV manipulátoru (viz Příloha na CD-ROM - Výkresová dokumentace) splňuje všechny na něj kladené požadavky. UHV manipulátor se skládá z několika částí (viz obr. 4.5). Držák 1 slouží k připevnění manipulátoru k nosné tyči procházející středem UHV komory. Tato tyč představuje část původního manipulátoru a umožňuje vertikální posun a rotaci kolem osy UHV komory. Držák 1 zároveň nese precizní krokový UHV motor firmy Arun Microelectronic Ltd. K Držáku 1 je dvěma šrouby připevněn Držák 2, do nějž je vloženo Víčko. Víčko slouží jako uložení pro dvě ložiska, kterými prochází část hřídele Držáku 3. Držák 3 nese ozubené kolečko šnekového převodu a je na něj pevně připevněn držák paletek, do kterého se zasouvají samotné paletky. Mezi Plechy 1 a 2, které jsou bodovým svarem připevněny k Držáku 3, jsou vedeny dráty sloužící pro ohřev vzorků. Hřídel, na jejímž konci je nasunut šnek, spojuje UHV motorek s ozubeným kolečkem a přenáší tak točivý moment

krokového motorku na Držák 3 a tedy i na samotnou paletku se vzorkem, která se začne otáčet kolem své osy snad s přesností desetin stupně.

Při uzávěrce této diplomové práce byl nový UHV manipulátor ve výrobě. Instalace manipulátoru do UHV komory by měla proběhnout do konce léta 2010.



Obrázek 4.5: Výkres sestavení UHV manipulátoru.

4.2 Měření MoSi multivrstvy

Měření hloubkových profilů v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS bylo prováděno na vzorku 20×Mo(3.3 nm)/Si(11 nm) na substrátu Si(111) pokrytého přírodním oxidem (dále v textu označováno jako MoSi multivrstva). Vzorek byl připraven magnetronovým napařováním v rámci spolupráce s Ústavem přístrojové techniky v Brně, České akademie věd, kde je tato technologie využívána pro komerční výrobu interferenčních zrcadel pro X-ray záření.

Experimentální uspořádání pro měření hloubkových profilů v paralelním módu bylo podrobně diskutováno v kapitole 4.1. Základní parametry pro měření MoSi multivrstvy jsou uvedeny v tabulce 4.1.Vlastní měření a následná analýza naměřených dat se soustředí na porovnání hloubkových profilů získaných z měření SIMS a TOF-LEIS.

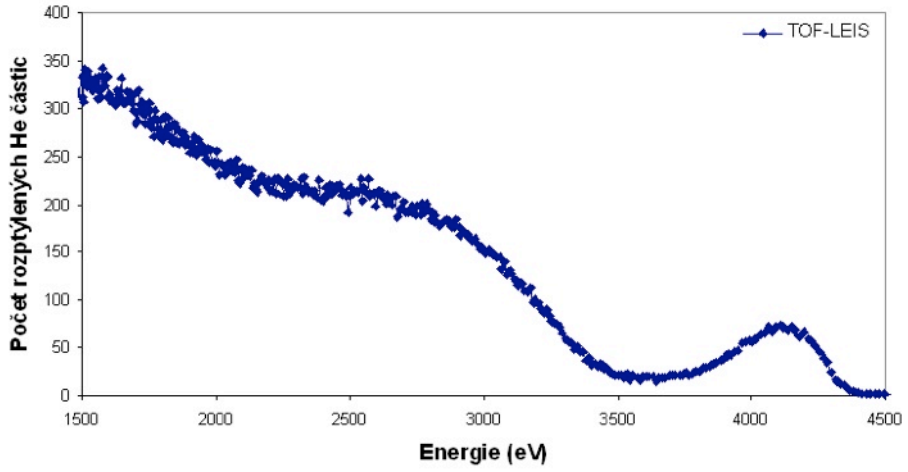
	SIMS	TOF-LEIS
Druh primárních iontů	Ar^+	He^+
Energie primárních iontů E_0	500 eV	5000 eV
Proud primárních iontů	~0,2 μA	~0,4 nA
"Velikost " iontového klubka	kontinuální svazek	~60 ns
Úhel dopadu δ	45°	0°
Úhel rozptylu θ	-	157°
Velikost kráteru	~8 mm^2	-
Množství odprášeného materiálu v 1 měření	~0,8 nm	-
Doba měření jednoho cyklu	180 s	100 s

Tabulka 4.1: Základní parametry pro měření MoSi multivrstvy.

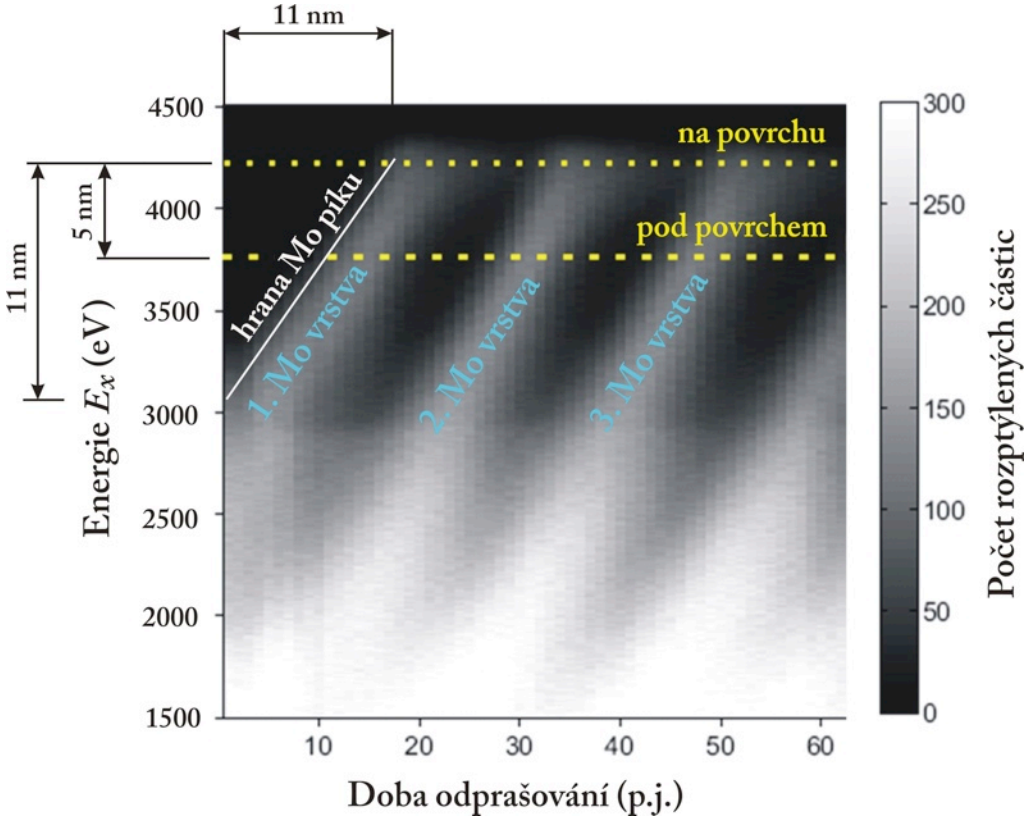
V každém cyklu je naměřeno jedno časové TOF-LEIS spektrum, které je pomocí programu *LEISint* [14] přepočítáno na energiové spektrum. Na obrázku 4.6 je zobrazeno energiové TOF-LEIS spektrum z pořadí dvacátého cyklu měření. Aby bylo vůbec možné s takovým množstvím spekter pracovat a lépe vnímat informace v nich obsažené, jsou zobrazena dohromady v jedné bitmapě. Na obrázku 4.7 je zobrazena bitmapa ukazující přibližně 60 energiových TOF-LEIS spekter vertikálně poskládaných vedle sebe. Stupeň šedi určuje množství detekovaných rozptýlených He částic. Měřítko na vertikální ose určuje energii E_x rozptýlených He částic. Horizontální osa určuje pořadové číslo měření, nicméně může být chápána také jako doba odprašování. Každé následné TOF-LEIS spektrum je měřeno na původně hlubších vrstvách v důsledku odprášení části materiálu v předchozím měření metodou SIMS.

Na obrázku 4.7 můžeme pozorovat, jak se „hrana Mo píku" ve spektru (první Mo vrstvy) postupně posouvá s dobou odprašování k vyšším hodnotám energie E_x. To je dáno ubývající tloušťkou Si vrstvy, která zakrývá Mo vrstvu a postupným vynořováním

Mo vrstvy k povrchu. He^+ ionty rozptýlené na první monovrstvě Mo vrstvy, tak při průletu Si vrstvou ztrácejí v důsledku elektronového brzdění čím dál méně energie. Stejný proces platí i pro další Mo vrstvy.



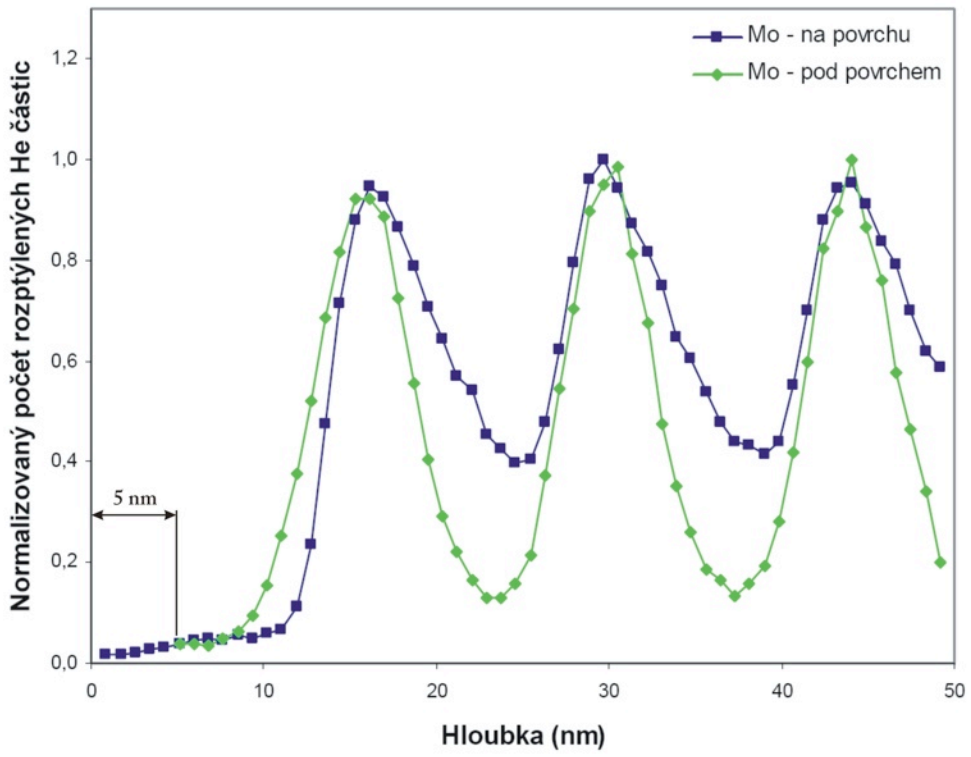
Obrázek 4.6: TOF-LEIS spektrum pořízené během dvacátého cyklu měření.



Obrázek 4.7: TOF-LEIS bitmapa naměřených energiových spekter.

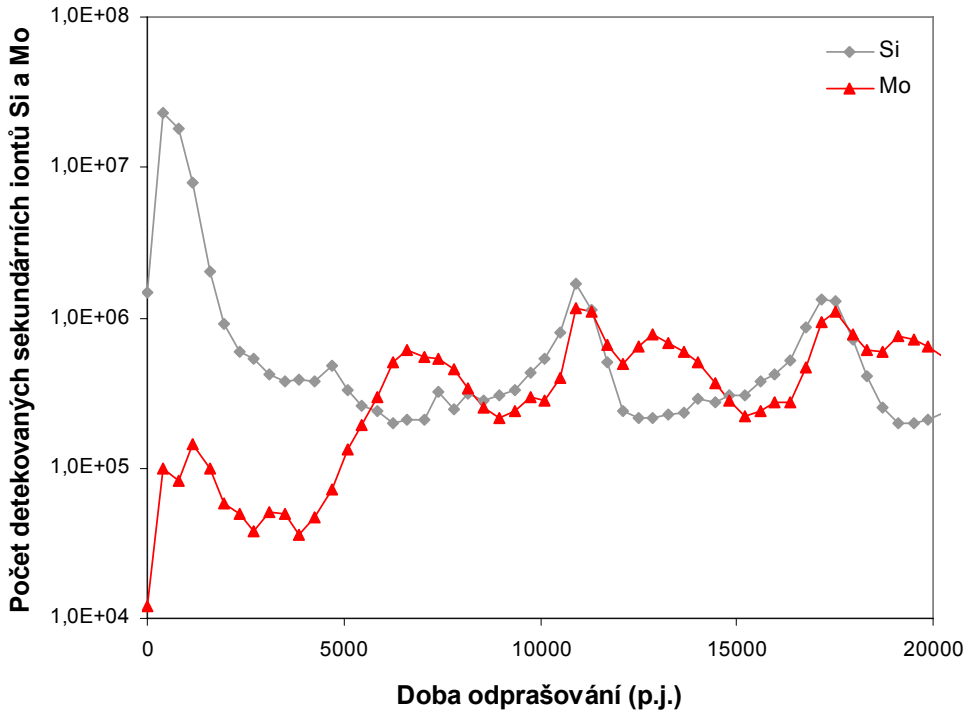
Hloubkový profil Mo, získáme v prvním přiblížení horizontálním řezem bitmapy (viz tečkované žluté čáry na obr. 4.7). Místo řezu ve zvolené energii E_x stanovuje hloubku, z jaké se bude generovat informace o složení MoSi multivrstvy. S klesající

energií E_x získáváme hloubkový profil Mo pomocí He částic rozptýlených na Mo atomech umístěných hlouběji od povrchu. Hloubkový profil označený „Mo – na povrchu“ pro energii KE_0 = 4250 eV jednonásobné kolize bez elektronového brzdění je tvořen He částicemi rozptýlenými na atomech Mo, které se nacházejí na samém povrchu vzorku (dna kráteru). Hloubkový profil označený „Mo – pod povrchem“ pro energii E_x = 3750 eV je tvořen He částicemi rozptýlenými na atomech Mo, které se nacházejí v hloubce ~5 nm od povrchu kráteru. Výsledné hloubkové profily jsou zobrazeny na obrázku 4.8. Počet rozptýlených He částic byl normalizován a doba odprašování byla přepočítána na hloubku pomocí depoziční rychlosti kalibrované rentgenovou reflexí. Korekce na koeficient odprašování nebyla provedena. Profil „Mo – pod povrchem“ byl posunut tak, aby maxima Mo byla totožná. V časovém profilu je signál „Mo – pod povrchem“ měřen s časovým předstihem úměrným zvolené hloubce odpovídající energii E_x. Profil „Mo – pod povrchem“ neobsahuje žádnou informaci o svrchní části Si vrstvy tlusté 5 nm. Z obrázku je patrné, že hloubkový profil generovaný z He částic rozptýlených na Mo atomech na povrchu má oproti druhému profilu méně ostré sestupné hrany. To je dáno promícháváním v důsledku bombardování povrchu ionty (paralelní SIMS měření). Hloubkový profil generovaný z He částic rozptýlených na Mo atomech pod povrchem má ostřejší sestupné hrany a tedy i lepší hloubkové rozlišení (informace o složení již není degradována iontovým promícháváním). Pokud bychom vytvořili hloubkový profil pro ještě nižší energie E_x, jeho rozlišení by bylo intenzivněji degradováno vícenásobnými kolizemi He částic s atomy multivrstvy. Pro použitou energii 3750 eV je vliv promíchávání a vícenásobných kolizí v součtu minimální.



Obrázek 4.8: Hloubkový profil Mo získaný metodou TOF-LEIS.

Měřený hloubkový profil MoSi multivrstvy, získaný analyzováním sekundárních iontů ze středu kráteru - paralelní SIMS měření, je zobrazen na obrázku 4.9.



Obrázek 4.9: Hloubkový profil Si a Mo získaný metodou SIMS.

Relativní koncentrace relc_{Mo} (viz obr. 4.10) byla získána výpočtem z následujících vztahů:

$$\mathrm{rel}c_{Mo} = \frac{c_{Mo}}{c_{Mo} + c_{Si}}, \tag{4.1}$$

kde c_{Mo}, c_{Si} jsou koncentrace daných prvků ve vzorku. Tyto koncentrace mohou být vyjádřeny pomocí základního vztahu 2.1 pro kvantitativní analýzu SIMS ve tvaru

$$c_{Mo} = \frac{I^{\pm}_{Mo}}{I_p Y_{Mo} \beta^{\pm}_{Mo} f} \quad \text{a} \quad c_{Si} = \frac{I^{\pm}_{Si}}{I_p Y_{Si} \beta^{\pm}_{Si} f}, \tag{4.2}$$

kde $I^{\pm}_{Mo}$ je naměřený proud sekundárních iontů Mo a $I^{\pm}_{Si}$ je naměřený proud sekundárních iontů Si. Dosazením do vztahu 4.1 a po menších úpravách získáváme vztah

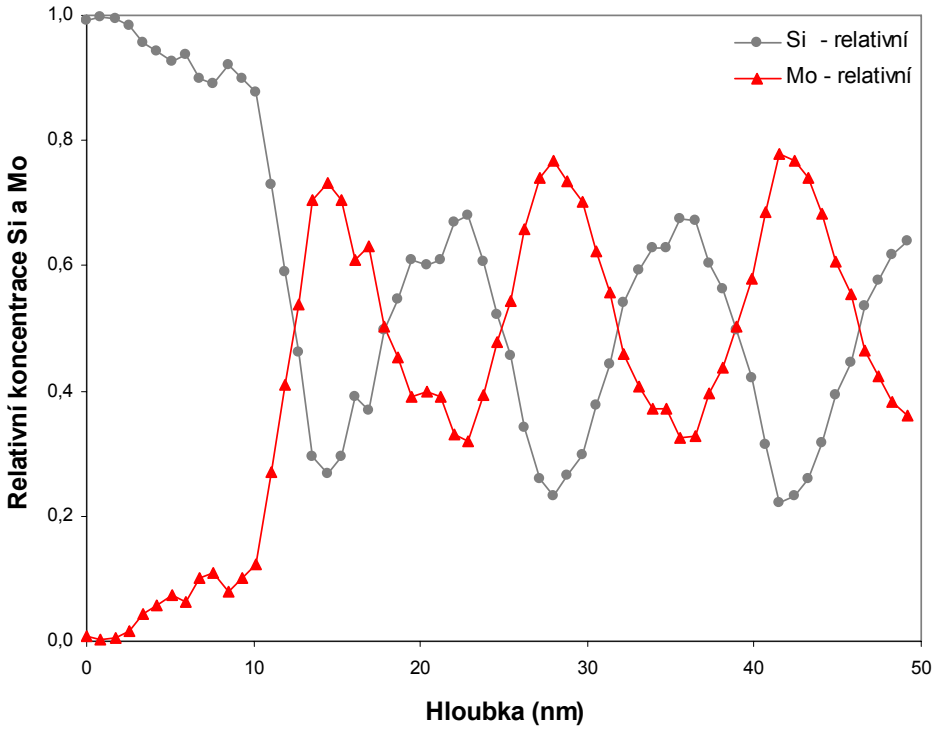
$$\mathrm{rel}c_{Mo} = \frac{\dfrac{I^{\pm}_{Mo}}{Y_{Mo}\beta^{\pm}_{Mo}}}{\dfrac{I^{\pm}_{Mo}}{Y_{Mo}\beta^{\pm}_{Mo}} + \dfrac{I^{\pm}_{Si}}{Y_{Si}\beta^{\pm}_{Si}}} = \frac{I^{\pm}_{Mo}}{I^{\pm}_{Mo} + kI^{\pm}_{Si}}, \tag{4.3}$$

kde

$$k = \frac{Y_{Mo}\beta^{\pm}_{Mo}}{Y_{Si}\beta^{\pm}_{Si}}. \tag{4.4}$$

Relativní koncentrace $\mathrm{rel}c_{Si}$ (viz obr. 4.10) je pak spočítána ze vztahu

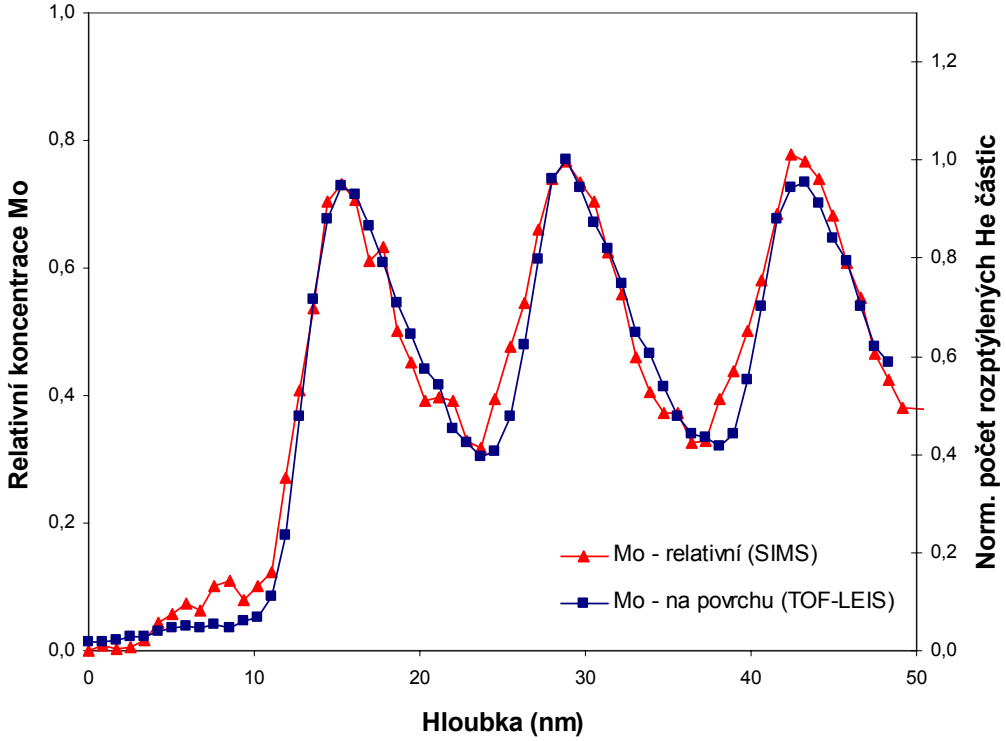
$$\mathrm{rel}c_{Si} = \frac{kI^{\pm}_{Si}}{kI^{\pm}_{Si} + I^{\pm}_{Mo}}. \tag{4.5}$$



Obrázek 4.10: Hloubkový profil relativních koncentrací Si a Mo metody SIMS.

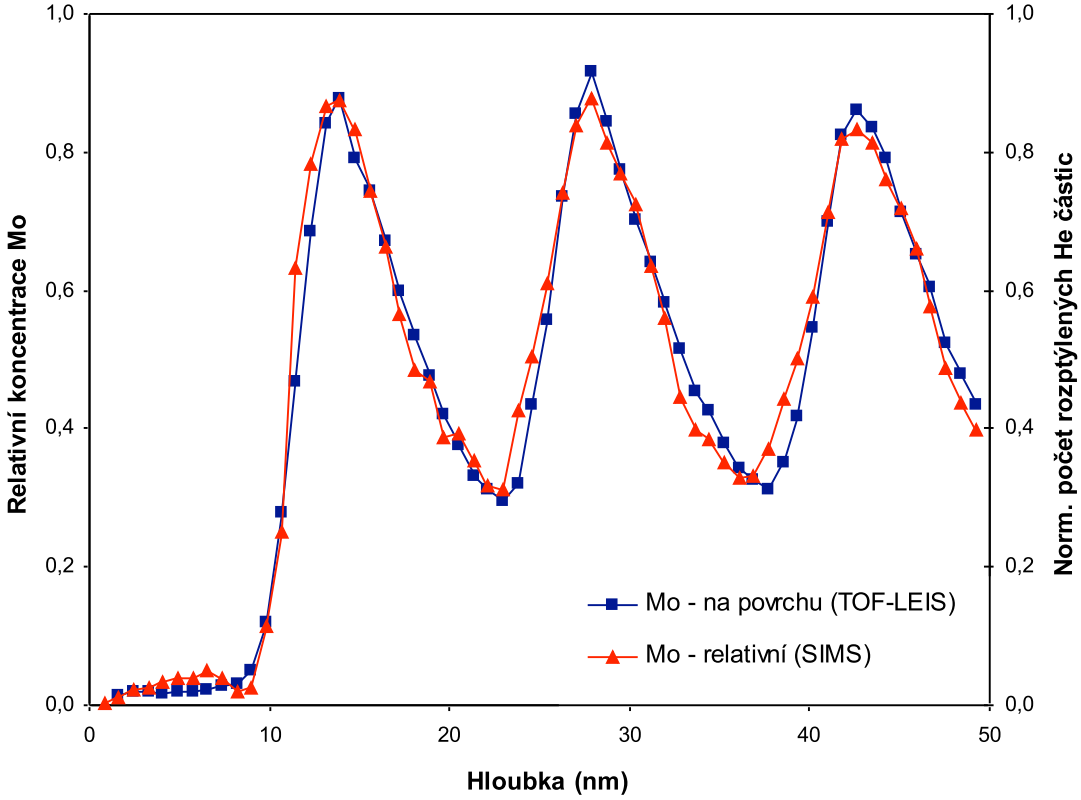
Parametr *k* v sobě zahrnuje všechny parametry, které činí kvantitativní analýzu SIMS tak obtížnou. Jsou to koeficienty odprašování pro Mo a Si a iontové výtěžky pro Mo a Si. Parametr *k* byl určen pomocí hloubkového profilu „Mo - na povrchu" získaného měřením TOF-LEIS, který není zatížen procesy ionizace. Parametr *k* byl měněn tak dlouho, dokud SIMS hloubkový profil Mo neodpovídal TOF-LEIS hloubkovému profilu „Mo – na povrchu" (viz obr. 4.11). Pro měření této MoSi multivrstvy a pro dané experimentální uspořádání vychází parametr *k* = 0,3. Z práce [15] zabývající se měřením hloubkových profilů MoSi vrstev, kde jsou výpočty koeficientů odprašování v závislosti na řadě parametrů (program *SRIM*) vyplývá, že pro námi zvolené experimentální uspořádání se koeficienty odprašování Si a Mo liší

maximálně o ~10 %. Můžeme tak říct, že hodnota parametru k v našem experimentálním uspořádání vyjadřuje především poměr mezi iontovým výtěžkem Mo a iontovým výtěžkem Si. Z hodnoty k vyplývá, že je iontový výtěžek pro Mo přibližně 3× menší než iontový výtěžek pro Si.



Obrázek 4.11: Srovnání hloubkových profilů Mo získaných metodami SIMS a TOF-LEIS s energií He^+ iontů 5000 eV.

Na této MoSi multivrstvě bylo provedeno ještě jedno měření hloubkových profilů v paralelním módu metod SIMS a TOF-LEIS. Parametry měření zůstaly až na energii He^+ iontů stejné jako v předchozím měření. Energie dopadajících He^+ iontů byla 2000 eV. Výsledné hloubkové profily jsou na obrázku 4.12. Relativní koncentrace $rel c_{Mo}$ SIMS hloubkového profilu byla spočtena ze vztahu 4.3. Parametr k byl určen stejným způsobem jako v předchozím měření - tedy s pomocí TOF-LEIS hloubkového profilu „Mo – na povrchu“. Pro měření s energií dopadajících He^+ iontů 2000 eV vyšla stejná hodnota parametru k jako v předchozím experimentu s energií He^+ iontů 5000 eV. Parametr k je opět roven hodnotě $k = 0{,}3$.



Obrázek 4.12: Srovnání hloubkových profilů Mo získaných metodami SIMS a TOF-LEIS s energií He^+ iontů 2000 eV.

Část III

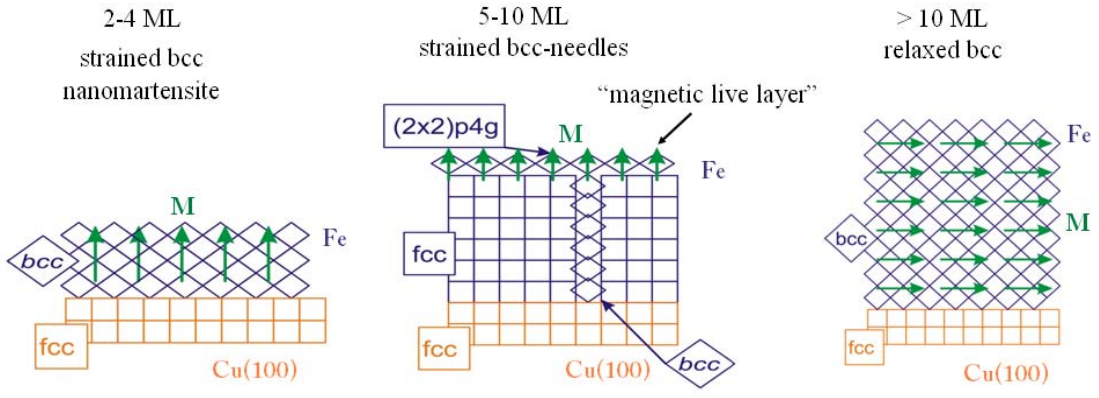
Modifikace tenkých vrstev iontovým svazkem

Kapitola 5

Úvod do tenkých Fe vrstev na Cu(100)

Fe je kov, který může mít více než jednu krystalografickou modifikaci. Za pokojových teplot má objemové Fe kubickou prostorově centrovanou (bcc) mřížku. Fe s bcc mřížkou (také nazývané α-Fe) je ferromagnetické až do Curieho teploty (768°C). Fe s kubickou plošně centrovanou (fcc) mřížkou (také nazývané γ-Fe) vzniká z α-Fe při teplotě 910°C a je paramagnetické.

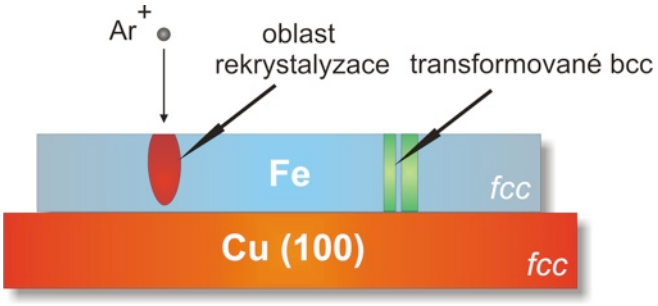
Systému ultratenkých Fe vrstev na Cu(100) se v poslední době věnovala řada experimentů, jejichž výsledky jsou publikovány v následujících článcích [16-18]. Tyto experimenty ukazují na zajímavé magnetické vlastnosti související s tloušťkou Fe vrstvy (viz obr. 5.1). Bylo zjištěno, že změny magnetických vlastností jsou přímým důsledkem změn krystalové struktury Fe vrstev. Fe vrstvy tlusté 2-4 monovrstvy (ML) mají bcc krystalovou strukturu, která je deformována tahovým napětím („strained bcc"), způsobeným fcc krystalovou strukturou Cu(100) substrátu. Tato fáze, které se také říká nanomartenzitická, vykazuje „out-of-plane" magnetizaci [16-17]. Fe vrstvy tlusté 5-10 ML přijímají fcc strukturu Cu(100) substrátu a jsou paramagnetické. V takto tlustých vrstvách se mohou vyskytovat zárodky bcc, mající tvar jehlic („needles"). V jejich okolí vzniká magneticky aktivní vrstva („magnetic live layer"). Existence těchto bcc jehlic ukazuje na skutečnost, že fcc krystalová struktura Fe vrstvy je pouze metastabilní. Vrstvy tlustší než 10 ML spontánně transformují na bcc strukturu a mají „in-plane" magnetizaci [18].



Obrázek 5.1: Magnetické vlastnosti ultratenkých Fe vrstev na Cu(100), převzato z [19]

Nedávné experimenty na 8 ML tlustých Fe vrstvách na Cu(100) potvrzují možnost transformace z paramagnetické fcc struktury na feromagnetickou bcc strukturu svazkem Ar^+ iontů [20]. Proces transformace vzniká v místě dopadu Ar^+ iontu, kde atomy terče

získají značnou kinetickou energii, což vede k roztavení malého objemu materiálu terče (viz obr. 5.2). Pár pikosekund po dopadu iontu začíná tavenina rekrystalizovat. Jelikož je rozdíl volných energií mezi fcc a bcc Fe při teplotě tavení velmi malý (~1,3 meV), může tato rekrystalizace vést ke vzniku bcc zárodku a to navzdory fcc okolí. Jakmile je bcc zárodek utvořen, může po dopadu dalších Ar^+ iontů růst. Tato ionty indukovaná transformace otevírá možnost pro zapisování magnetických struktur metodou iontové litografie.



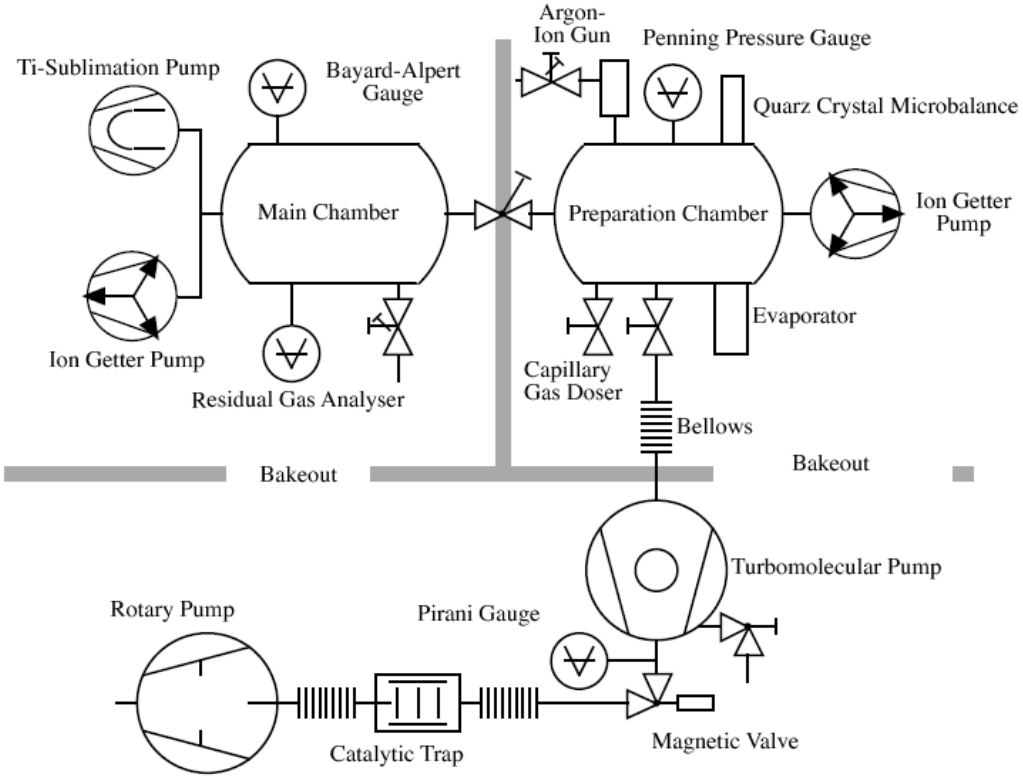
Obrázek 5.2: Transformace metastabilní fcc Fe vrstvy po dopadu Ar^+ iontu.

Tato diplomová práce se zaměřuje na depozici tlustších (>10 ML) Fe vrstev s metastabilní fcc krystalovou strukturou za pokojových teplot (300 K) a na jejich transformaci iontovým svazkem. Tlustší Fe vrstvy potřebujeme pro překonání superparamagnetického limitu a přiblížení se k využití tohoto systému tenkých magnetických vrstev pro technické aplikace. Abychom mohli připravit Fe vrstvy tlustší než 10 ML, potřebujeme nějaký stabilizační materiál [21-22]. Pro depozici Fe vrstev tlustých 22 ML (~4 nm) bylo použito napařování Fe v atmosféře CO (oxidu uhelnatého) a pro Fe vrstvy tlusté 44 ML (~8 nm) bylo použito napařování Fe spolu s $Fe_{64}Ni_{36}$ (invarem). Vzniklé vrstvy a možnost jejich transformace iontovým svazkem byly analyzovány použitím metod rastrovacího tunelového mikroskopu - STM (z angl. Scanning Tunneling Microscopy) a difrakce pomalých elektronů - LEED (z angl. Low-Energy Electron Diffraction).

Kapitola 6

Experimentální uspořádání

Experimenty byly uskutečněny v laboratoři na technické univerzitě ve Vídni. Laboratoř je vybavena dvoukomorovým vakuovým systémem (viz obr. 6.1) s velmi vysokou úrovní vakua - UHV. Tyto dvě UHV komory jsou vzájemně propojeny přírubou s ventilem a dovolují tak přenos vzorku z hlavní komory do vedlejší, kde probíhá příprava vzorku, bez vyndání vzorku na vzduch.



Obrázek 6.1: Schéma dvoukomorového UHV systému, převzato z [23].

Hlavní komora slouží k analyzování vzorků. Je vybavena STM mikroskopem, zařízením pro LEED, Augerovskou spektroskopii a kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem. O zobrazování, a to až na atomární úroveň, se stará upravený STM mikroskop Scala PRO od firmy Omicron, který pracuje v režimu konstantního proudu. STM hroty pro tento mikroskop jsou připravovány z wolframového drátu dynamickou metodou elektrochemického leptání. K analýze krystalové struktury vzorků slouží

LEED. Chemické složení vzorků je analyzováno pomocí Augerovské spektroskopie. Kvadrupólový hmotnostní spektrometr je používán zejména k analýze zbytkových plynů (kontrole vakua). UHV vakuum je v hlavní komoře vytvořeno iontovou vývěvou. Běžně je dosahováno tlaku menšího než $0{,}5\times10^{-10}$ mbar (měřeno Bayard-Alpert měrkou).

Příprava vzorku probíhá ve vedlejší komoře metodou vakuového napařování se zahříváním svazkem elektronů. UHV "napařovačky" jsou v komoře tři, což umožňuje depozici více materiálů současně. Rychlost depozice je kalibrovaná pomocí křemíkových mikrovah. Iontové dělo zajišťuje nejen bombardování vzorku Ar^+ ionty, ale i čištění vzorku před a po každém experimentu. Proud iontů je měřen pomocí Faradayovy sondy. Vakuum je v této komoře vytvořeno turbomolekulární vývěvou, iontovou vývěvou a rotační vývěvou. Běžně je dosahováno tlaku menšího než $1{,}0\times10^{-10}$ mbar.

Kapitola 7

22 ML Fe na Cu(100) napařených v atmosféře CO

Stabilizace tlustších Fe vrstev v paramagnetické fcc fázi bylo dosaženo napařováním Fe v atmosféře CO při vhodném tlaku plynu ve vakuové komoře. Problematikou určení přesného tlaku CO pro stabilizaci 22 ML tlustých Fe vrstev v fcc fázi se zabývala práce [24]. Tato diplomová práce na ni z části navazuje. Zaměřuje se na určení vlivu různých energií iontů (0,5; 2,0; 2,5 a 4,0 keV) a různých iontových dávek na tvorbu a růst bcc nanokrystalů, jejich konečný tvar a velikost.

7.1 Příprava

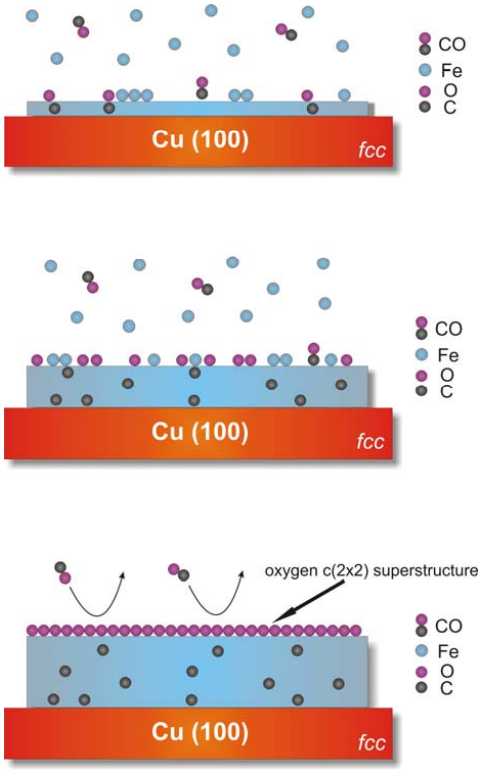
Fe vrstvy byly deponovány metodou vakuového napařování na monokrystal Cu(100), za pokojové teploty (300 K). Cu substrát byl před každým experimentem i po něm čištěn svazkem Ar^+ iontů o energii 2 keV a žíhán na teplotě 520°C. Depozice probíhala v atmosféře CO o tlaku $7{,}5\times10^{-10}$ mbar v komoře (tlak v komoře před napuštěním plynem CO byl < $1{,}0\times10^{-10}$ mbar), napařováním z 2 mm tlustého Fe drátu. Fe drát byl před použitím čištěn elektronovým svazkem. Napařovací zařízení bylo chlazeno tekutým N_2. Rychlost depozice byla kalibrována pomocí křemíkových mikrovah. Nejistota v určení konečných tlouštěk Fe vrstev je odhadnuta na ± 2 ML. Tloušťka Fe vrstev po depozici se tedy pohybuje v rozmezí (22 ± 2) ML. Podmínky při napařování jsou zaneseny v tabulce 7.1.

#	Datum	t_{Fe}	HV	I_{fil}	I_{em}	I_{flux}	HV_{ret}	Zdroj
	d.m.r	s/ML	V	A	mA	nA	kV	napájení
1	2.7.2009	59	1189	1,90	10	37	1,5	s kontrolou I_{em}
2	16.7.2009	55	1232	1,99	8	-150	1,5	s kontrolou I_{em}
3	8.7.2009	61	1181	1,96	7	8	1,5	s kontrolou I_{em}
4	10.7.2009	58	1231	1,98	8	8	1,5	s kontrolou I_{em}

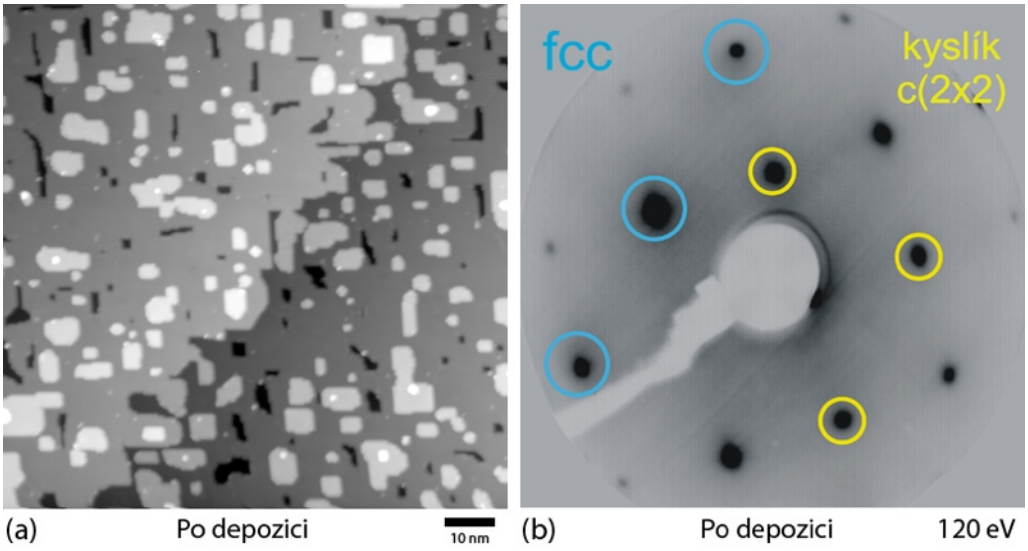
Tabulka 7.1: Napařovací podmínky.

Epitaxní růst Fe vrstvy na Cu(100) v atmosféře CO je schématicky zobrazen na obrázku 7.1. Můžeme vidět, že atomy C zůstávají uvnitř rostoucí Fe vrstvy, kde zaujímají intersticiální pozice a přispívají ke stabilizaci fcc fáze, zatímco atomy O zůstávají na povrchu rostoucí Fe vrstvy a rekonstruují na c(2x2) superstrukturu.

Struktura povrchu 22 ML tlusté Fe vrstvy po depozici je zachycena na obrázku 7.2a. Na tomto STM snímku, s detailem na rekonstrukci kyslíku c(2x2), můžeme vidět, že Fe roste na Cu(100) vrstvu po vrstvě (epitaxní růst) a ostrůvky, stejně jako okraje schodů, mají obdélníkový tvar. LEED snímek, pořízený při energii 120 eV, potvrzuje fcc krystalovou strukturu Fe vrstvy a přítomnost c(2x2) rekonstrukce kyslíku na povrchu (viz obr. 7.2b).

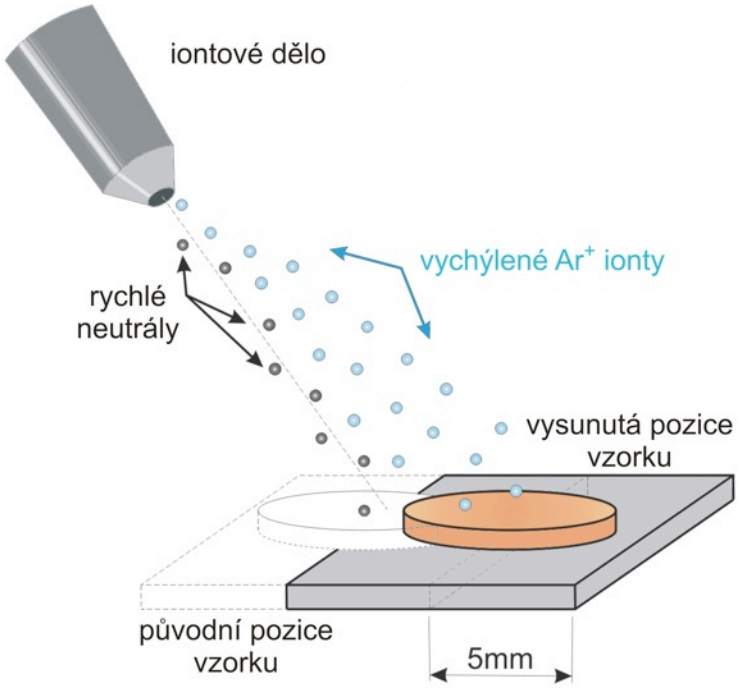


Obrázek 7.1: Schématické zobrazení růstu Fe vrstvy na Cu(100) v atmosféře CO.



Obrázek 7.2: (a) STM a (b) LEED snímek 22 ML tlusté Fe vrstvy napařené v atmosféře CO.

Po úspěšné depozici a první sadě měření následovalo bombardování Fe vrstvy svazkem Ar^+ iontů s cílem indukovat transformaci krystalové struktury. Při bombardování Ar^+ ionty s energii 0,5 keV se vyskytl problém s rychlými neutrály. Tyto vysokoenergetické částice transformovaly malou, přibližně kruhovou, část vzorku mnohem rychleji než 0,5 keV Ar^+ ionty. Aby tyto rychlé neutrály neovlivňovaly měření, byl vzorek vysunut o 5 mm ze své původní polohy (viz obr. 7.3). Ar^+ ionty byly vychýleny elektrostatickým optickým systémem iontového děla směrem k vysunuté poloze vzorku, zatímco neutrální částice nebyly nijak ovlivněny a minuly vzorek. Podmínky pro iontové bombardování Fe vrstev jsou uvedeny v tabulce 7.2.



Obrázek 7.3: Schematické zobrazení vychýlení 0,5 keV Ar^+ iontů.

#	Datum	Energie iontů	Tok Ar^+ iontů	1. Ar^+ dávka	2. Ar^+ dávka	3. Ar^+ dávka	Celková dávka
	d.m.r	keV	ions/cm^{2}s	ions/cm^2	ions/cm^2	ions/cm^2	ions/cm^2
1	2.7.2009	**0,5**	1,64x10^{11}	5,1x10^{14}	2,2x10^{14}	2,2x10^{14}	0,95x10^{15}
2	16.7.2009	**2,0**	6,25x10^{11}	2,0x10^{14}	2,0x10^{14}	-	0,40x10^{15}
3	8.7.2009	**2,5**	3,42x10^{12}	1,5x10^{14}	1,8x10^{14}	4,9x10^{14}	0,82x10^{15}
4	10.7.2009	**4,0**	1,25x10^{12}	3,1x10^{14}	3,1x10^{14}	3,0x10^{14}	0,36x10^{15}

Tabulka 7.2: Podmínky pro iontové bombardování.

7.2 Měření

Po depozici byly vzorky skenovány na třech různých místech STM mikroskopem, následně byly vyhotoveny LEED snímky a nakonec byly vzorky analyzovány Augerovskou spektroskopií se zaměřením na dané prvky (Fe, C, O, Cu) a to pouze ve třech opakováních, aby se omezil vliv elektronového svazku na proces transformace krystalové struktury Fe vrstev. Tento postup měření následoval také po každém cyklu bombardování vzorků Ar^+ ionty. Stručný přehled výsledků měření těmito technikami je uveden v tabulce 7.3. Tato tabulka obsahuje informace o vzorcích po depozici a po posledním cyklu bombardování Ar^+ ionty (počáteční a konečný stav vzorků).

#	Datum	Fe	C	O	Cu	C/Fe	O/Fe	měření	
	d.m.r	*Analýza výšky Augerovských píků*						STM	LEED
1	2.7.2009	1509	16	495	13	1,03	32,83	fcc	fcc
	po bombard. :	843	40	194	11	4,71	22,98	bcc	bcc
2	16.7.2009	997	8	336	18	0,85	33,74	fcc	fcc
	po bombard. :	838	20	193	13	2,37	23,03	bcc	bcc
3	8.7.2009	1210	12	396	7	0,97	32,74	fcc	fcc
	po bombard. :	959	20	265	7	2,09	27,61	bcc	bcc
4	10.7.2009	1060	12	367	14	1,09	34,58	fcc	fcc
	po bombard. :	813	25	197	12	3,05	24,22	bcc	bcc

Tabulka 7.3: Přehled výsledků měření.

Po bombardování Fe vrstev iontovým svazkem s různou energií Ar^+ iontů (0,5; 2,0; 2,5 a 4,0 keV) byly pozorovány rozdíly v nukleaci, růstu, finálním tvaru a velikosti bcc nanokrystalů.

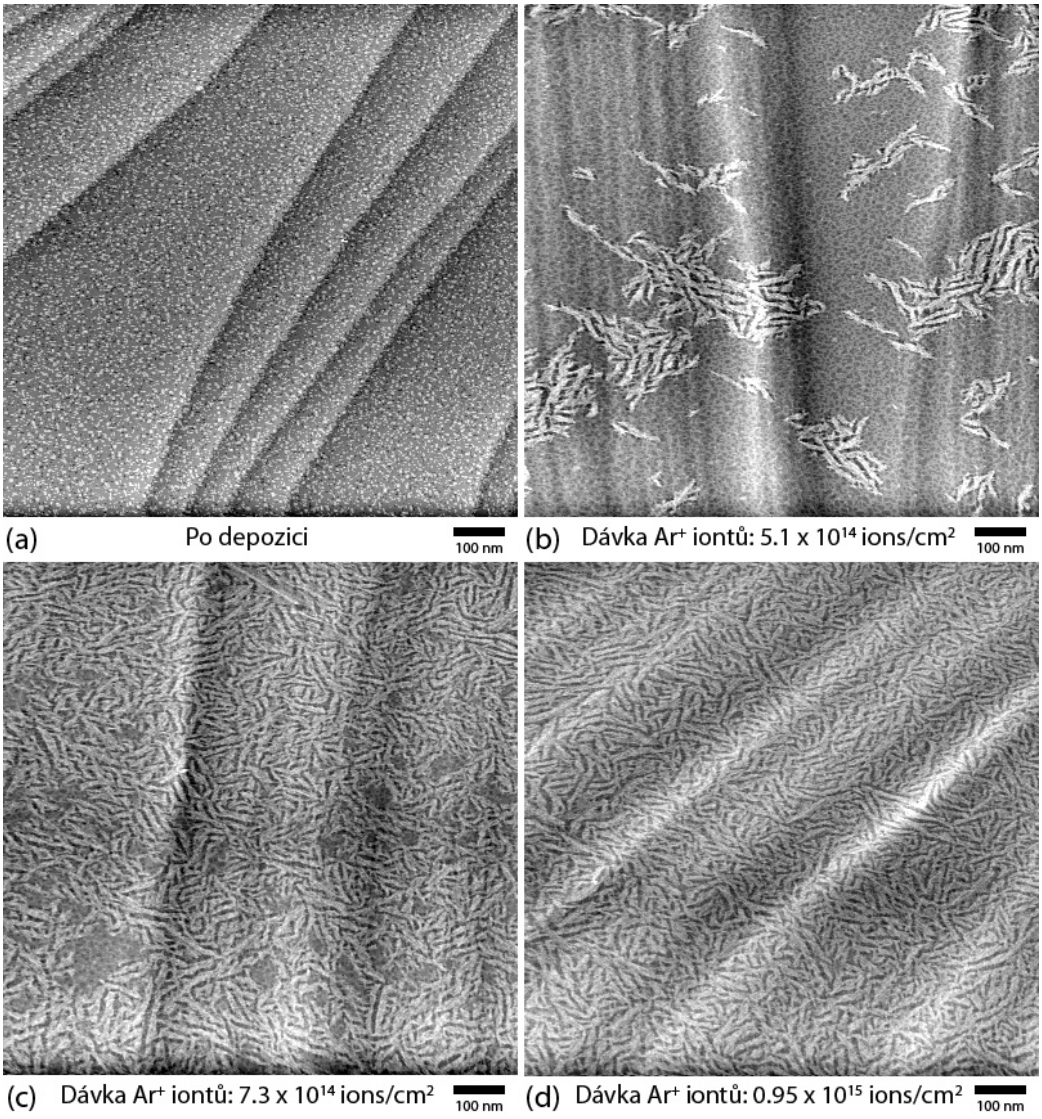
7.2.1 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 0,5 keV

Fe vrstva měla po depozici fcc krystalovou strukturu bez přítomnosti bcc nanokrystalů (viz obr. 7.4a). Také LEED snímek, pořízený při energii 120 eV, potvrzuje fcc krystalovou strukturu Fe vrstvy (viz obr 7.5a). Po prvním cyklu bombardování Ar^+ ionty ($5{,}1\times10^{14}$ ions/cm^2) byla zformována řada bcc zárodků, které již začaly růst a formovat rozvětvenou bcc strukturu tvořenou vystouplými jehlicovitými útvary, které jsou dobře viditelné na STM snímcích (světlé pruhy, viz obr. 7.4b).

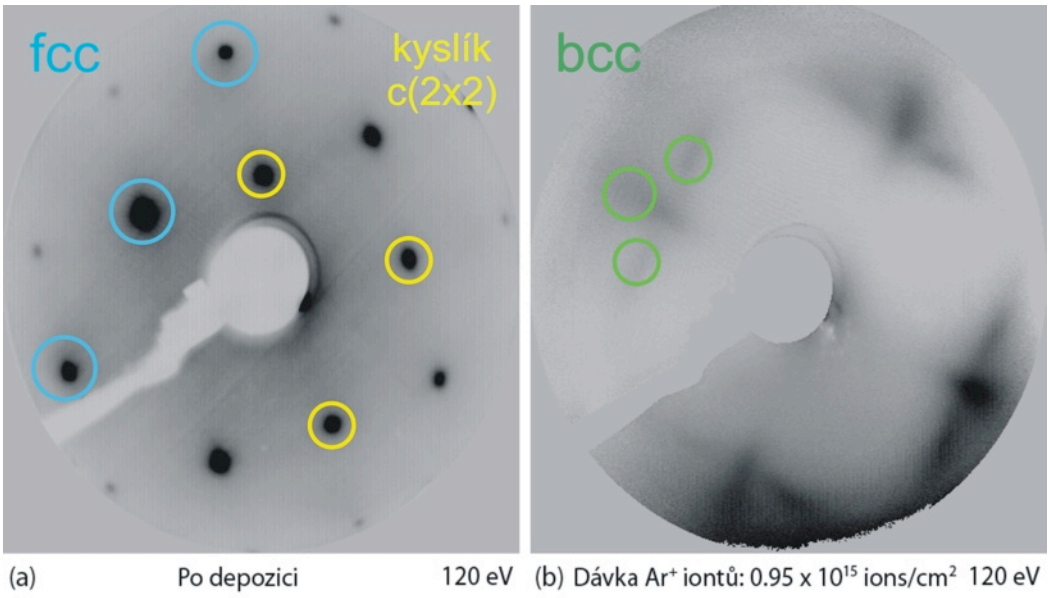
Vystouplost bcc jehlic nad okolní fcc povrch je způsobena rozdílnou meziatomární vzdáleností bcc(110) Fe (~0,203 nm) a fcc(100) Fe (~0,180 nm). Rozdíl v tloušťce jedné monovrstvy s bcc krystalovou strukturou a s fcc krystalovou strukturou je tedy ~0,02 nm. Protože je ale bcc struktura deformována tahovým napětím v rovině

vrstvy, způsobeným okolní fcc strukturou, je výsledný rozdíl v tloušťce jedné monovrstvy redukován na polovinu této hodnoty, tzn. na ~0,01 nm [20]. Protože může transformovaná bcc struktura „prorůstat" celou tloušťkou vrstvy, vystupují bcc jehlice u 22 ML tlustých Fe vrstev až o ~0,22 nm nad okolní fcc povrch. Tento rozdíl dělá transformovanou bcc strukturu dobře viditelnou na STM snímcích.

Jehlicovitá bcc struktura vlivem druhého cyklu bombardování ($2{,}2\times10^{14}$ ions/cm^2) rostla a dále se rozšiřovala (viz obr. 7.4c). Maximální transformace bylo dosaženo po třetím cyklu bombardování Ar^+ ionty ($2{,}2\times10^{14}$ ions/cm^2). Finální Fe vrstva byla tvořena hustou sítí malých, tenkých a dobře propojeních jehlic transformovaného bcc (viz obr. 7.4d). Transformace Fe vrstvy do bcc krystalové struktury byla potvrzena i LEED snímky (viz obr. 7.5b).



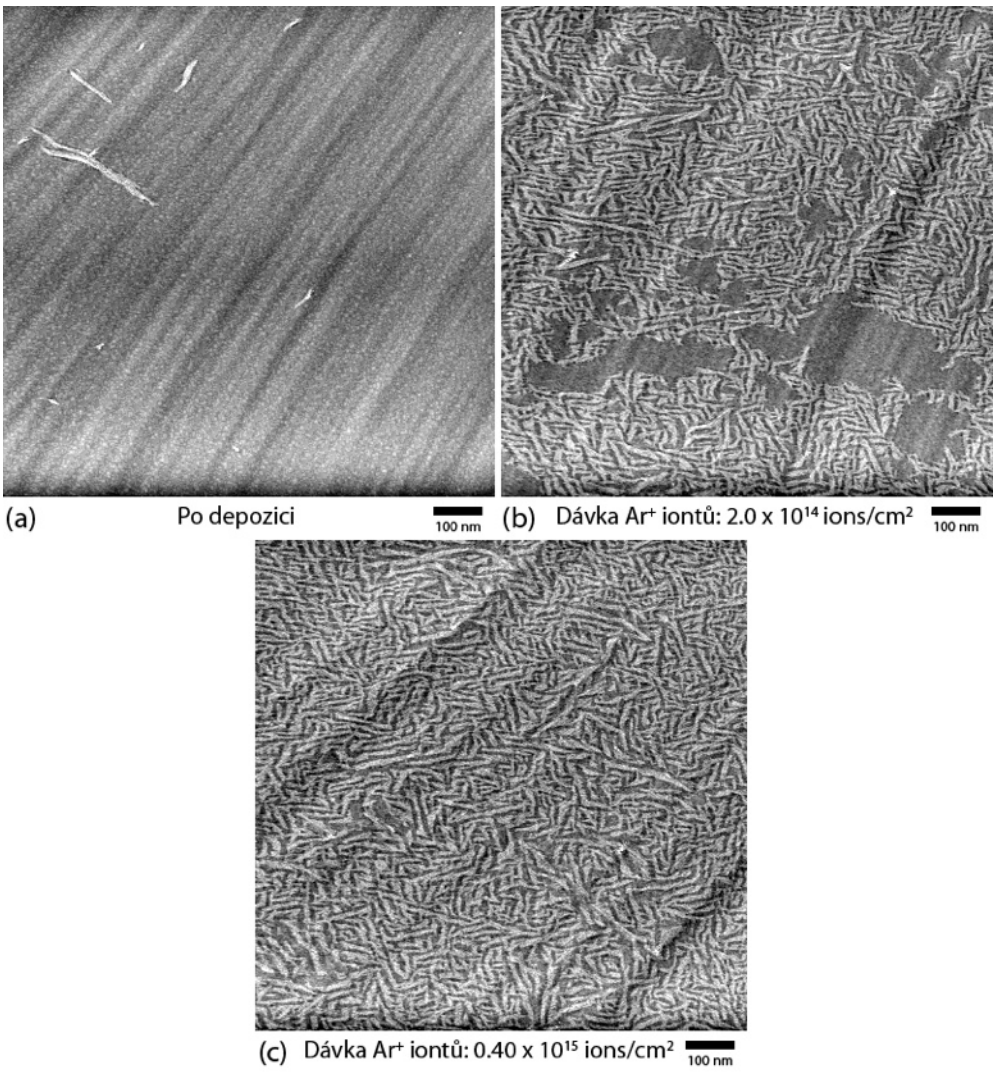
Obrázek 7.4: STM snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy bombardované Ar^+ ionty o energii 0,5 keV.



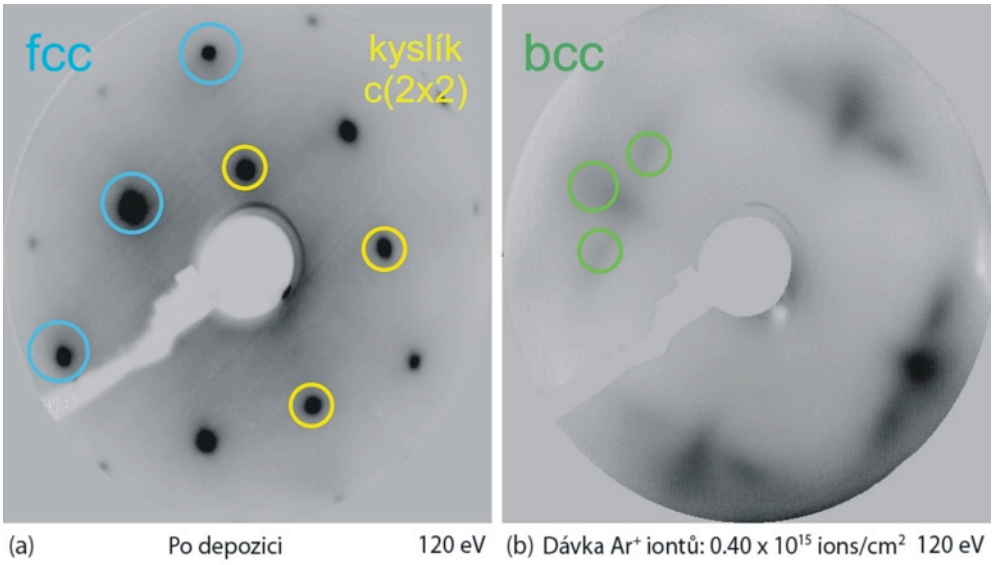
Obrázek 7.5: LEED snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy
(a) před a (b) po bombardování Ar^+ ionty o energii 0,5 keV.

7.2.2 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 2,0 keV

Fe vrstva měla po depozici fcc krystalovou strukturu s malým výskytem bcc nanokrystalů v podobě jehlic (viz obr. 7.6a). LEED snímek, pořízený při energii 120 eV, potvrzuje fcc krystalovou strukturu Fe vrstvy (viz obr 7.7a). Po prvním cyklu bombardování Ar^+ ionty ($2{,}0\times10^{14}$ ions/cm^2) nebyla pozorována fáze tvorby bcc zárodků. STM snímek ukazuje již rozvětvenou síť jehlicovitých bcc nanokrystalů (viz obr. 7.6b). Maximální transformace bylo dosaženo po druhém cyklu bombardování Ar^+ ionty ($2{,}0\times10^{14}$ ions/cm^2). Finální Fe vrstva byla tvořena sítí malých, tenkých a dobře propojených jehlic transformovaného bcc (viz obr. 7.6c). Hustota jehlicovitých bcc nanokrystalů byla menší než v předchozím experimentu s energií Ar^+ iontů 0,5 keV. LEED snímek na obrázku 7.7b potvrzuje transformaci Fe vrstvy do bcc krystalové struktury.



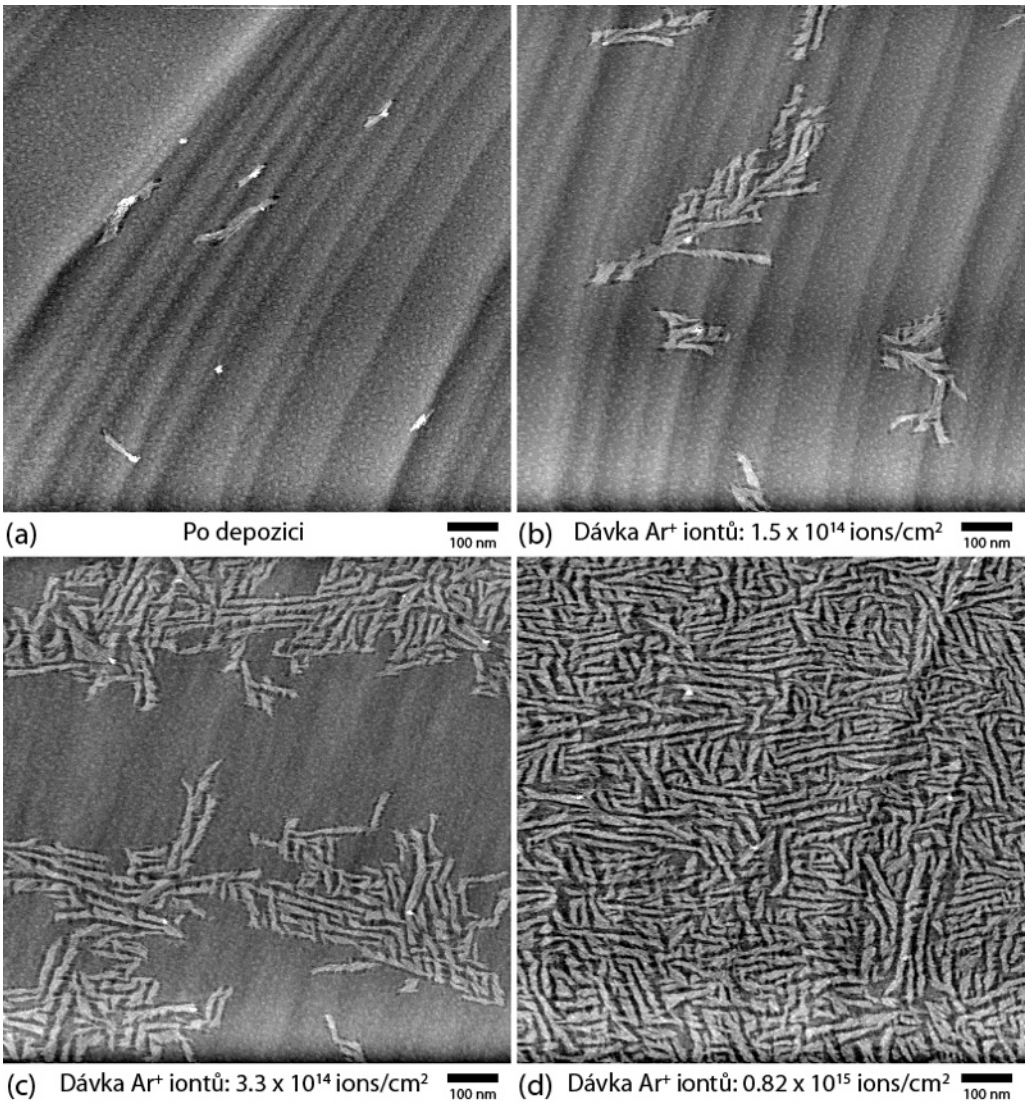
Obrázek 7.6: STM snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy bombardované Ar^+ ionty o energii 2,0 keV.



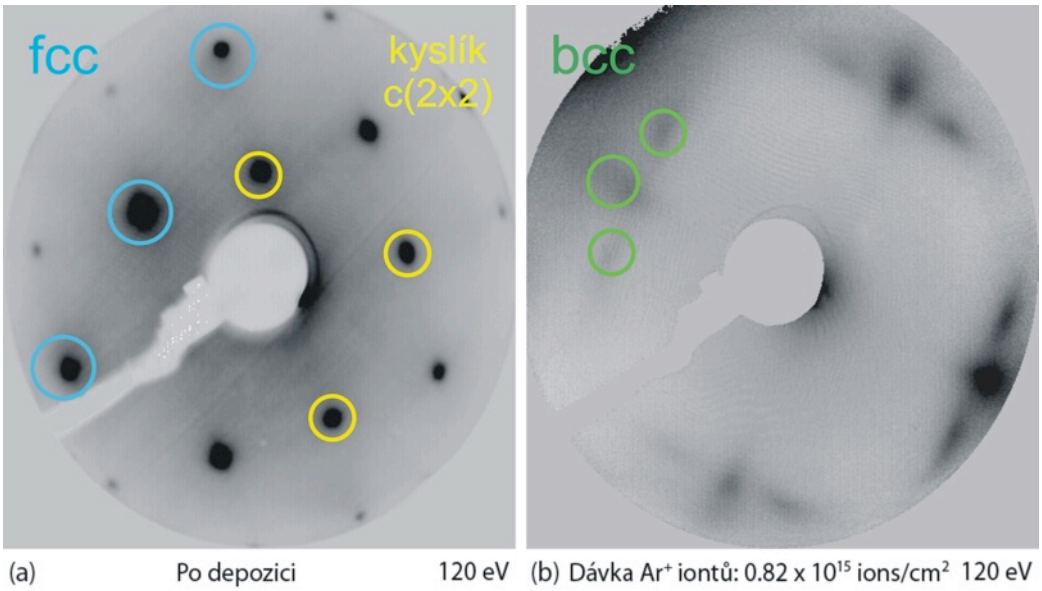
Obrázek 7.7: LEED snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy (a) před a (b) po bombardování Ar^+ ionty o energii 2,0 keV.

7.2.3 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 2,5 keV

Fe vrstva měla po depozici fcc krystalovou strukturu s malým výskytem bcc nanokrystalů (viz obr. 7.8a). LEED snímek na obrázku 7.9a potvrzuje fcc krystalovou strukturu Fe vrstvy. Po prvním ($1{,}5\times10^{14}$ ions/cm^2) a druhém ($1{,}8\times10^{14}$ ions/cm^2) cyklu bombardování Ar^+ ionty, byl na STM snímcích pozorován růst bcc nanokrystalů (viz obr. 7.8b, c). Maximální transformace bylo dosaženo po třetím cyklu bombardování Ar^+ ionty ($4{,}9\times10^{14}$ ions/cm^2). V porovnání s předchozími dvěma experimenty byla finální Fe vrstva tvořena sítí delších, tlustších a méně propojených jehlic transformovaného bcc (viz obr. 7.8d). Také hustota jehlicovitých bcc nanokrystalů byla menší než v předchozích experimentech s energií Ar^+ iontů 0,5 keV a 2,0 keV. LEED snímek na obrázku 7.9b potvrzuje transformaci Fe vrstvy do bcc krystalové struktury.



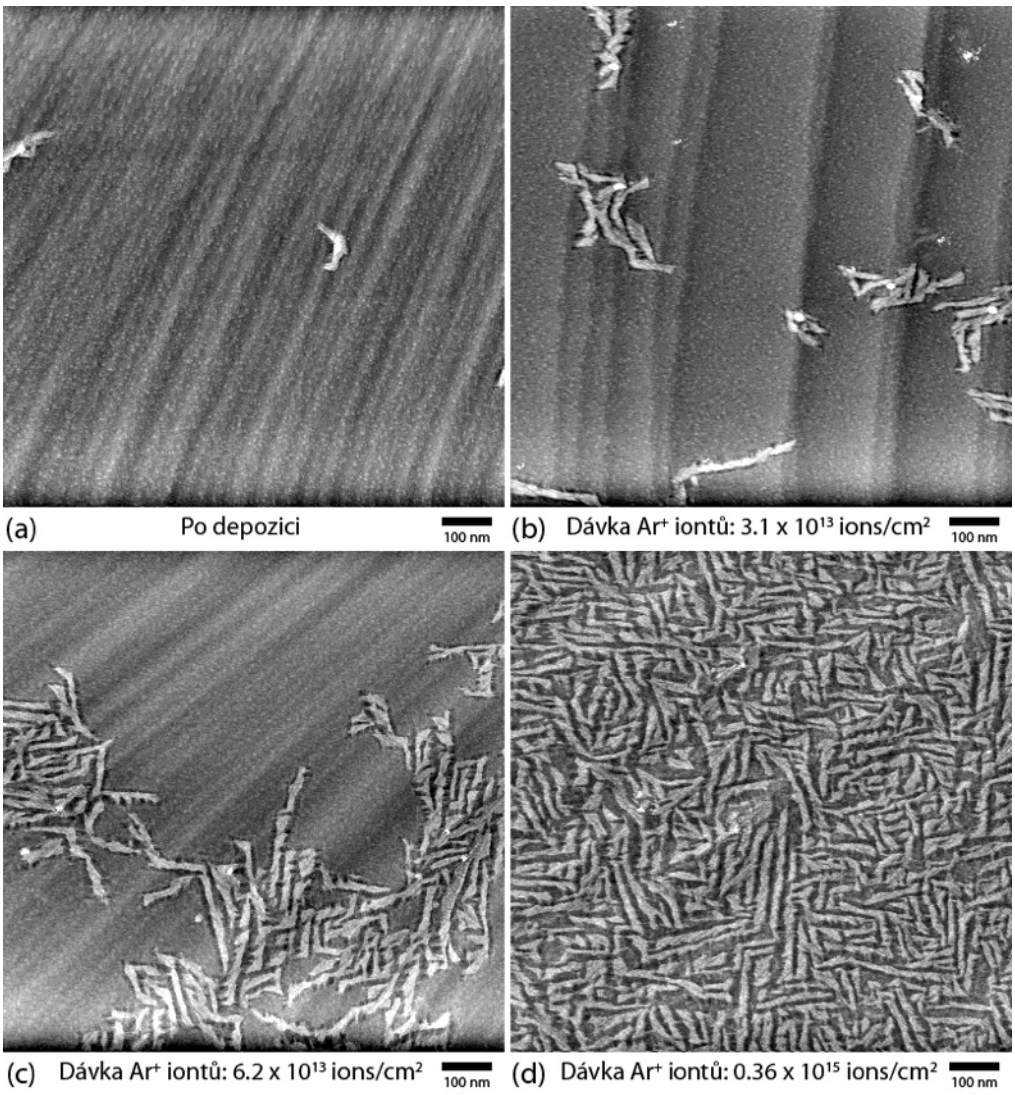
Obrázek 7.8: STM snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy bombardované Ar^+ ionty o energii 2,5 keV.



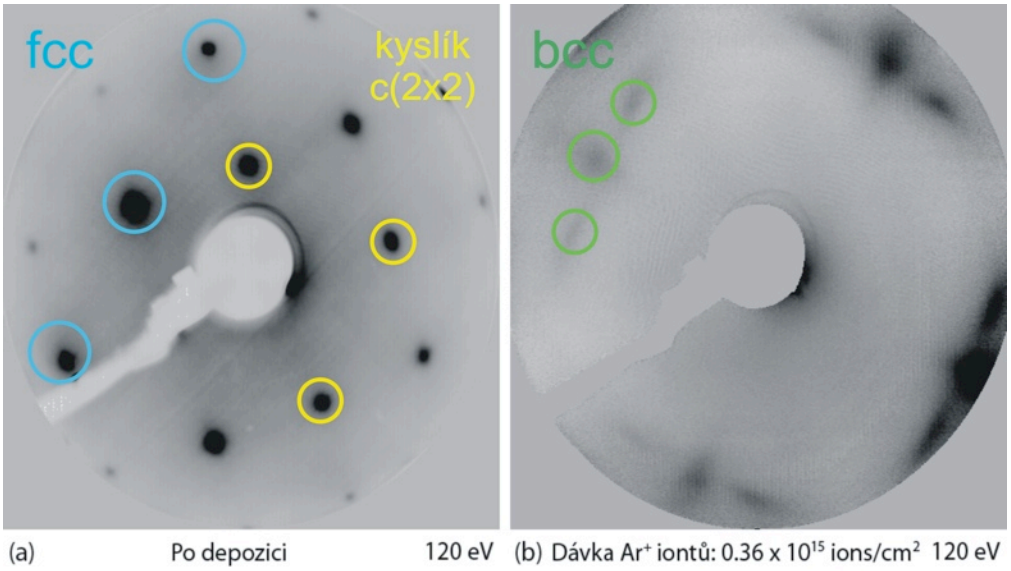
Obrázek 7.9: LEED snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy
(a) před a (b) po bombardování Ar^+ ionty o energii 2,5 keV.

7.2.4 Modifikace Fe vrstvy ionty o energii 4,0 keV

Fe vrstva měla po depozici fcc krystalovou strukturu s malým výskytem bcc nanokrystalů (viz obr. 7.10a). Také LEED snímek, pořízený při energii 120 eV, potvrzuje fcc krystalovou strukturu Fe vrstvy (viz obr 7.11a). Po prvním ($3{,}1\times10^{14}$ ions/cm^2) a druhém ($3{,}1\times10^{14}$ ions/cm^2) cyklu bombardování Ar^+ ionty, byl na STM snímcích pozorován růst existujících bcc nanokrystalů a vznik nových bcc zárodků (viz obr. 7.10b, c). Maximální transformace bylo dosaženo po třetím cyklu bombardování Ar^+ ionty ($3{,}0\times10^{14}$ ions/cm^2). Finální Fe vrstva byla tvořena sítí dlouhých a tlustých jehlic transformovaného bcc (viz obr. 7.10d). Hustota jehlicovitých bcc nanokrystalů byla opět menší než v předchozích experimentech a také propojení bcc jehlic bylo minimální. Transformace Fe vrstvy do bcc krystalové struktury byla potvrzena i LEED snímkem (viz obr. 7.11b).



Obrázek 7.10: STM snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy bombardované Ar^+ ionty o energii 4,0 keV.



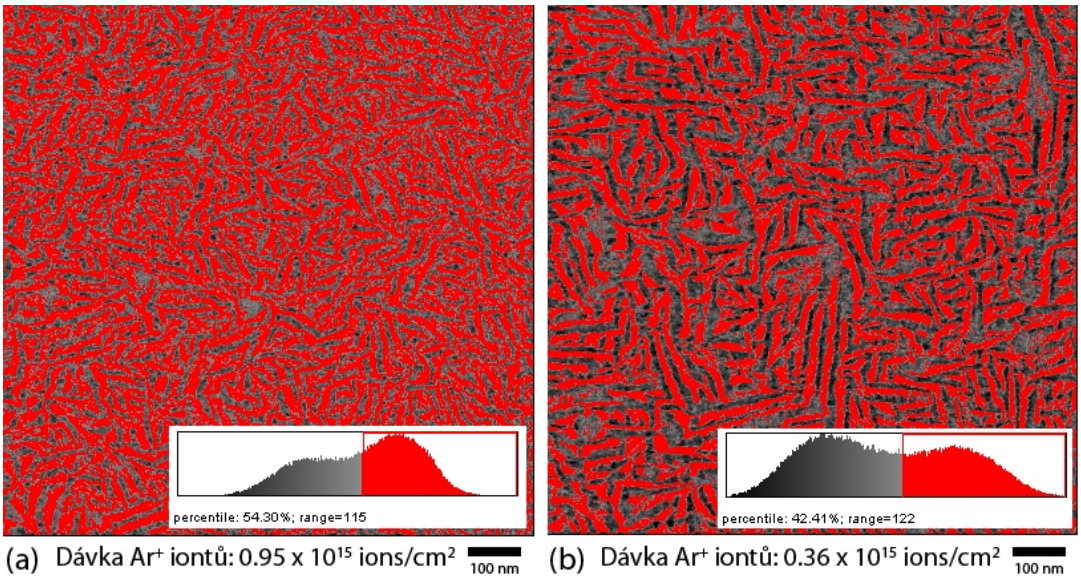
Obrázek 7.11: LEED snímky 22 ML tlusté Fe vrstvy (a) před a (b) po bombardování Ar^+ ionty o energii 4,0 keV.

7.3 Shrnutí

Po bombardování 22 ML tlustých Fe vrstev na Cu(100) iontovým svazkem s různou energií Ar^+ iontů byly na STM snímcích pozorovány znatelné rozdíly ve finálním tvaru a velikosti bcc nanokrystalů. Fe vrstvy, které byly bombardovány ionty s nízkou energií (0,5-2,0 keV), byly tvořeny hustou sítí malých, tenkých a dobře propojeních jehlic transformovaného bcc. Tato struktura je dobře viditelná na obrázku 7.12a, který byl zpracován v programu *ImageJ* (rychlou Fourierovou transformací byly odstraněny atomární schody a bcc nanokrystaly byly zvýrazněny červenou barvou). Maximální pokrytí transformovaným bcc bylo přibližně 54 % Fe vrstvy. Naproti tomu Fe vrstvy, které byly bombardovány ionty s vyšší energií (2,5-4,0 keV), byly tvořeny sítí větších, tlustších a méně propojeních jehlic transformovaného bcc (viz obr. 7.12b). Hustota jehlicovitých bcc nanokrystalů byla menší a maximální pokrytí transformovaným bcc bylo přibližně 42 % Fe vrstvy.

Tyto významné rozdíly mohou být vysvětleny silnějším promícháváním Fe vrstvy s Cu substrátem při vyšších energiích Ar^+ iontů. Přítomnost atomů Cu v Fe vrstvě potlačuje transformaci krystalové struktury.

Vysoká reprodukovatelnost a možnost transformace krystalové struktury iontovým svazkem činí 22 ML tlusté Fe vrstvy na Cu(100) napařované v atmosféře CO vhodné pro budoucí experimenty se zapisováním magnetických struktur iontovou litografií.



Obrázek 7.12: Dva upravené STM snímky transformovaných Fe vrstev, (a) 0,5 keV a (b) 4,0 keV.

Kapitola 8

44 ML Fe na Cu(100) napařených spolu s invarem

Další metodou stabilizace fcc fáze tlustších (>10 ML) Fe vrstev je depozice Fe spolu s Ni. Pro přípravu 44 ML tlustých Fe vrstev jsme použili napařování Fe spolu s $Fe_{64}Ni_{36}$ (invar), kde Ni působí jako fcc stabilizátor. Dá se předpokládat, že koncentrace Ni v Fe vrstvě bude hrát zásadní roli v přípravě metastabilních Fe vrstev. Naším hlavním cílem proto bylo stanovení procentuálního množství Ni potřebného pro přípravu takových vrstev.

8.1 Příprava

Fe vrstvy byly deponovány metodou vakuového napařování na monokrystal Cu(100), za pokojové teploty (300 K) při tlaku v komoře < $1{,}0\times10^{-10}$ mbar. Cu substrát byl před každým experimentem i po něm čištěn svazkem Ar^+ iontů o energii 2 keV a žíhán na teplotě 520°C. Fe a invar byly napařovány současně ze dvou UHV „napařovaček" chlazených tekutým N_2. Rychlost depozice byla kalibrována pro každou napařovačku zvlášť pomocí křemíkových mikrovah. Celkový čas T_{tot} potřebný pro napaření 44 ML byl počítán z jednoduché rovnice

$$T_{tot} = 44 \cdot \frac{t_{Fe} \cdot t_{In\,\mathrm{var}}}{t_{Fe} + t_{In\,\mathrm{var}}}, \tag{8.1}$$

kde t_{Fe} a t_{Invar} jsou časy potřebné pro napaření 1 ML daného materiálu (viz tab. 8.1 a 8.2). Koncentraci Ni v Fe vrstvě pak můžeme spočítat ze vztahu

$$C_{Ni} = \frac{36 \cdot t_{Fe}}{t_{Fe} + t_{In\,\mathrm{var}}}. \tag{8.2}$$

Nejdříve byly pro UHV napařovačky použity standardní zdroje napájení, ale díky malým nestabilitám rychlostí depozice v průběhu napařování nesouhlasila koncentrace Ni zjištěná Augerovskou analýzou s tou spočtenou ze vztahu 8.2. Proto byly použity zdroje napájení s kontrolou emise elektronů. Ukázalo se ale, že tyto zdroje nejenže nevyřešily problém s nestabilitami rychlostí depozice, ale ještě jej zesílily (zdroje byly vyřazeny z používání). S tím také souvisí větší nejistota při určení finální tloušťky vrstvy. Tato nejistota je odhadována na ± 4 ML. Tloušťka Fe vrstev po depozici se tedy

pohybuje v rozmezí (44 ± 4) ML. Podmínky při napařování jsou zaneseny v tabulce 4.1 (pro Fe) a v tabulce 8.2 (pro invar).

Fe vrstvy, které měly po depozici fcc krystalovou strukturu (ověřeno metodami LEED a STM), byly bombardovány svazkem Ar^+ iontů s cílem indukovat transformaci krystalové struktury. Podmínky pro iontové bombardování Fe vrstev jsou uvedeny v tabulce 8.3.

#	Datum	t_{Fe}	HV	I_{fil}	I_{em}	I_{flux}	HV_{ret}	Zdroj
	d.m.r	s/ML	V	A	mA	nA	kV	napájení
1	19.5.2009	64	1086	1,94	9,0	13 »» 11	1,5	s kontrolou I_{em}
2	23.4.2009	60	1000	1,99	15,2	14 »» 8	1,5	standardní
3	5.5.2009	61	1000	1,90	12,5	24 »» 12	1,5	standardní
4	12.12.2008	65	1000	1,93	8,0	4 »» 4	1,5	standardní
5	5.6.2009	160	1183	1,96	8,0	2,8 »» 3,0	1,5	s kontrolou I_{em}

Tabulka 8.1: Napařovací podmínky pro Fe.

#	Datum	t_{Invar}	HV	I_{fil}	I_{em}	I_{flux}	HV_{ret}	Zdroj
	d.m.r	s/ML	V	A	mA	nA	kV	napájení
1	19.5.2009	64	1013	2,03	11,0	59 »» 50	1,5	s kontrolou I_{em}
2	23.4.2009	60	1000	1,98	10,5	48 »» 35	1,5	standardní
3	5.5.2009	61	1000	1,89	11,9	60 »» 62	1,5	standardní
4	12.12.2008	65	1000	1,95	11,0	50 »» 50	1,5	standardní
5	5.6.2009	105	1013	1,63	8,0	21 »» 20	1,5	s kontrolou I_{em}

Tabulka 8.2: Napařovací podmínky pro invar.

#	Datum	Energie iontů	Tok Ar^+ iontů	1. Ar^+ dávka	2. Ar^+ dávka	3. Ar^+ dávka	Celková dávka
	d.m.r	keV	ions/cm^{2}s	ions/cm^2	ions/cm^2	ions/cm^2	ions/cm^2
1	19.5.2009	-	-	-	-	-	-
2	23.4.2009	-	-	-	-	-	-
3	5.5.2009	2	~ 10^{12}	2,18x10^{14}	1,31x10^{15}	1,74x10^{15}	3,26x10^{15}
4	12.12.2008	1	~ 10^{11}	3,75x10^{14}	7,50x10^{14}	1,125x10^{15}	2,25x10^{15}
5	5.6.2009	2	~ 10^{12}	2,83x10^{15}	-	-	2,83x10^{15}

Tabulka 8.3: Podmínky pro iontové bombardování.

8.2 Měření

Po depozici byly vzorky skenovány na třech různých místech STM mikroskopem, následně byly vyhotoveny LEED snímky a nakonec byly vzorky analyzovány Augerovskou spektroskopií se zaměřením na dané prvky (Fe, Ni, O) a to pouze ve třech opakováních, aby se omezil vliv elektronového svazku na proces transformace krystalové struktury Fe vrstev. Tento postup měření následoval také po každém cyklu bombardování vzorků ionty. Stručný přehled výsledků měření těmito technikami je uveden v tabulce 8.4. Tato tabulka obsahuje informace o vzorcích po depozici a po posledním cyklu bombardování Ar^+ ionty (počáteční a konečný stav vzorků).

Experimenty můžeme rozdělit do tří kategorií s ohledem na procentuální zastoupení Ni v Fe vrstvě (procentuální zastoupení Ni v Fe vrstvě bylo stanoveno pomocí analýzy výšky Augerovských píků):

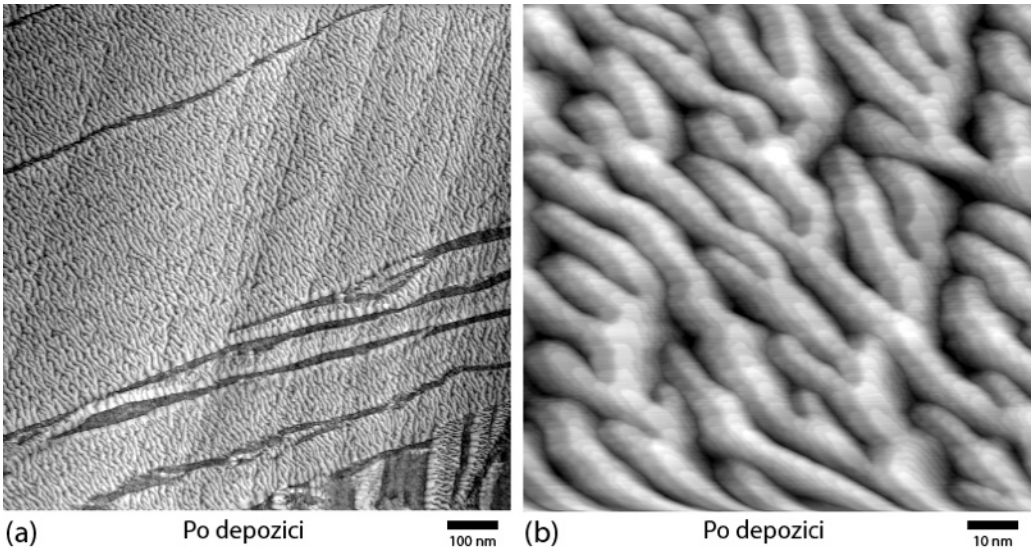
- méně než 18 % Ni - tyto Fe vrstvy byly již po depozici zcela transformovány do bcc krystalové struktury (experimenty číslo 1 a 2),
- mezi 18 - 22 % Ni - tyto vrstvy byly deponovány ve formě metastabilních Fe vrstev s fcc krystalovou strukturou a mohly být transformovány iontovým svazkem (experimenty číslo 3 a 4),
- více než 22 % Ni - tyto vrstvy měly stabilní fcc krystalovou strukturu, kterou nebylo možné transformovat iontovým svazkem (experiment číslo 5).

#	Datum	Fe	Ni	O	Ni/(Fe+Ni)	měření	
	d.m.r	*Analýza výšky Augerovských píků*				STM	LEED
1	19.5.2009	1238	226	78	**0,15**	bcc	fcc/bcc
	po bombard. :	-	-	-	**-**	-	-
2	23.4.2009	1135	229	56	**0,17**	bcc	-
	po bombard. :	-	-	-	**-**	-	-
3	5.5.2009	1116	270	76	**0,19**	fcc	fcc
	po bombard. :	1054	256	76	**0,20**	bcc	fcc/bcc
4	12.12.2008	-	-	-	**-**	fcc	-
	po bombard. :	666	178	74	**0,21**	fcc/bcc	fcc
5	5.6.2009	943	343	110	**0,27**	fcc	fcc
	po bombard. :	1013	390	73	**0,28**	fcc	fcc

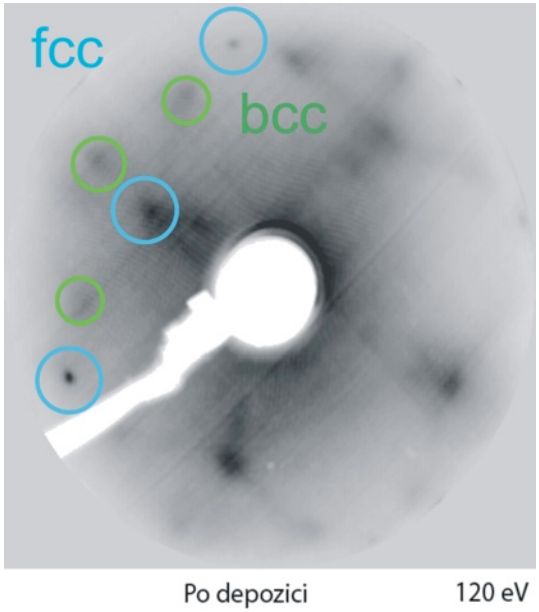
Tabulka 8.4: Přehled výsledků měření.

8.2.1 Méně než 18 % Ni

První dva experimenty, které obsahovaly pouze 15 a 17 % Ni v Fe vrstvě (viz tab. 8.4), byly již po depozici zcela transformovány do bcc krystalové struktury ve formě širokých, dlouhých pásů mezi nimiž byly zbytky fcc krystalové struktury (viz obr. 8.1a). Tyto pásy byly tvořené vystouplou hustě větvenou strukturou bcc nanokrystalů kolmou na osu pásu (viz obr. 8.1b). Transformaci Fe vrstev do bcc krystalové struktury i přítomnost zbytkové fcc struktury potvrdilo i měření technikou LEED (viz. obr. 8.2). To znamená, že množství Ni nebylo dostatečné pro stabilizaci fcc fáze 44 ML tlustých Fe vrstev na Cu(100) a vrstvy nemělo smysl bombardovat iontovým svazkem.



Obrázek 8.1: STM snímky 44 ML tlusté Fe vrstvy s 15 % Ni.



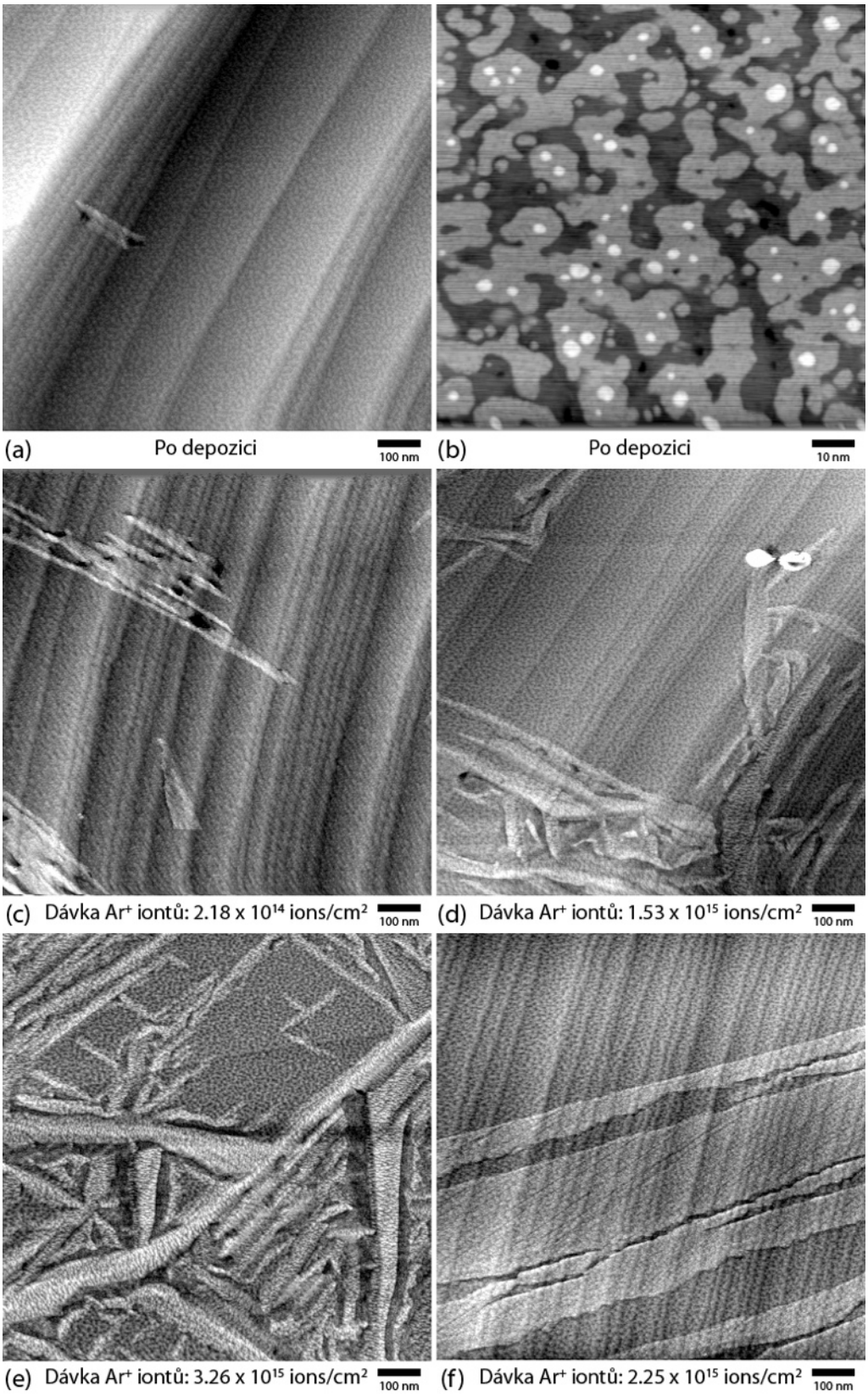
Obrázek 8.2: LEED snímek 44 ML tlusté Fe vrstvy s 15 % Ni.

8.2.2 Mezi 18 - 22 % Ni

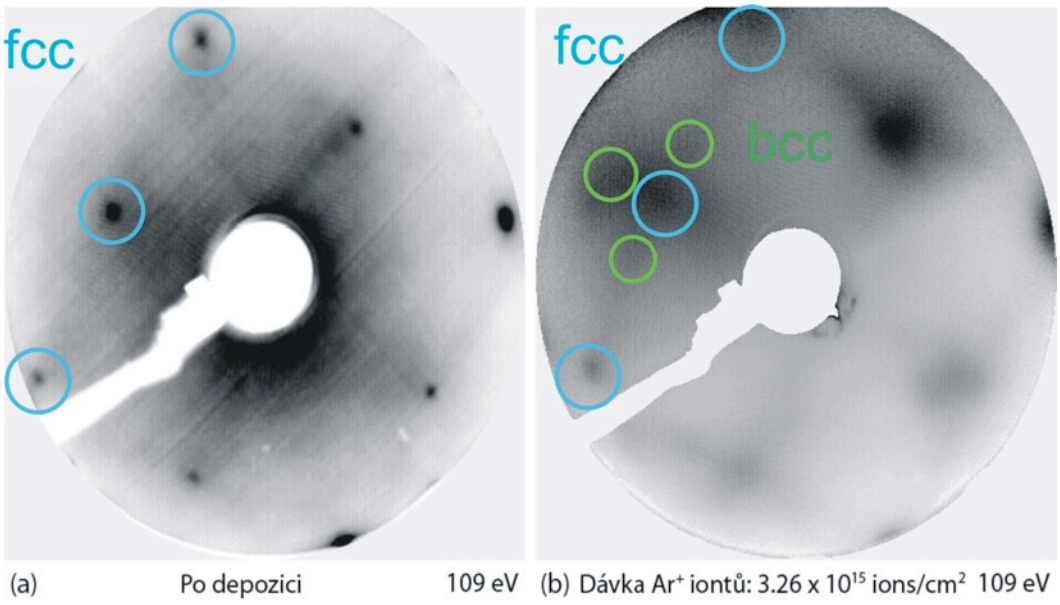
Další dva experimenty ukazují, že Ni v Fe vrstvě o koncentraci v rozsahu 18 - 22 % umožňuje depozici metastabilních Fe vrstev na Cu(100) s fcc krystalovou strukturou.

Fe vrstva s 19 % Ni (viz tab. 8.4) měla po depozici fcc krystalovou strukturu tvořenou ostrůvky s malým výskytem bcc nanokrystalů v podobě jehlic (světlé pruhy, viz obr. 8.3a, b). Také LEED snímek Fe vrstvy po depozici potvrzuje fcc fázi (viz obr. 8.4a). Po prvním cyklu bombardování Ar^+ ionty ($2{,}18\times10^{14}$ ions/cm^2), byl na STM snímcích pozorován růst existujících bcc nanokrystalů a vznik nových bcc zárodků (viz obr. 8.3c). STM snímky po druhém cyklu bombardování Ar^+ ionty ($1{,}31\times10^{15}$ ions/cm^2) ukazují převážně růst existujících bcc nanokrystalů, které vytváří pásovou strukturu (obr. 8.3d). Ani po posledním cyklu bombardování Ar^+ ionty ($1{,}74\times10^{15}$ ions/cm^2, celková dávka: $3{,}26\times10^{15}$ ions/cm^2) nebyla Fe vrstva plně transformována do bcc krystalové struktury (viz obr. 8.3e). Transformace se zastavila na přibližně 50 % Fe vrstvy. Tuto částečně fcc částečně bcc strukturu potvrzuje i LEED snímek na obrázku 8.4b.

Další Fe vrstva s přibližně 21 % Ni (viz tab. 8.4) měla po depozici fcc krystalovou strukturu bez přítomnosti bcc nanokrystalů. To se dá vysvětlit mírně vyšší koncentrací Ni v Fe vrstvě oproti předchozímu experimentu s 19 % Ni. Po bombardování vrstvy Ar^+ ionty došlo k vytváření bcc zárodků a jejich růstu do podoby pásů. STM snímek na obrázku 8.3f pořízený po posledním cyklu bombardování Ar^+ ionty (celková dávka: $2{,}25\times10^{15}$ ions/cm^2) ukazuje, že Fe vrstva nebyla opět plně transformována do bcc krystalové struktury. Transformace se zastavila na přibližně 40 % Fe vrstvy. Také pásy transformovaného bcc vypadaly oproti předchozímu experimentu (obr. 8.3e) jinak. Byly širší, delší a orientovány jedním směrem. To by mohlo být vysvětleno vyšší koncentrací Ni v Fe vrstvě a s tím související absencí bcc nanokrystalů po depozici (tzn. větší stabilitou fcc fáze). Tyto široké a dlouhé pásy transformovaného bcc (obr. 8.3f) pak vznikly růstem z relativně malého množství bcc zárodků vzniklých během bombardování vrstvy Ar^+ ionty. Vliv různých energií Ar^+ iontů použitých při bombardování (v tomto případě byly použity ionty o energii 1 keV oproti 2 keV použitým v předchozím experimentu) byl v tomto případě pravděpodobně zanedbatelný.



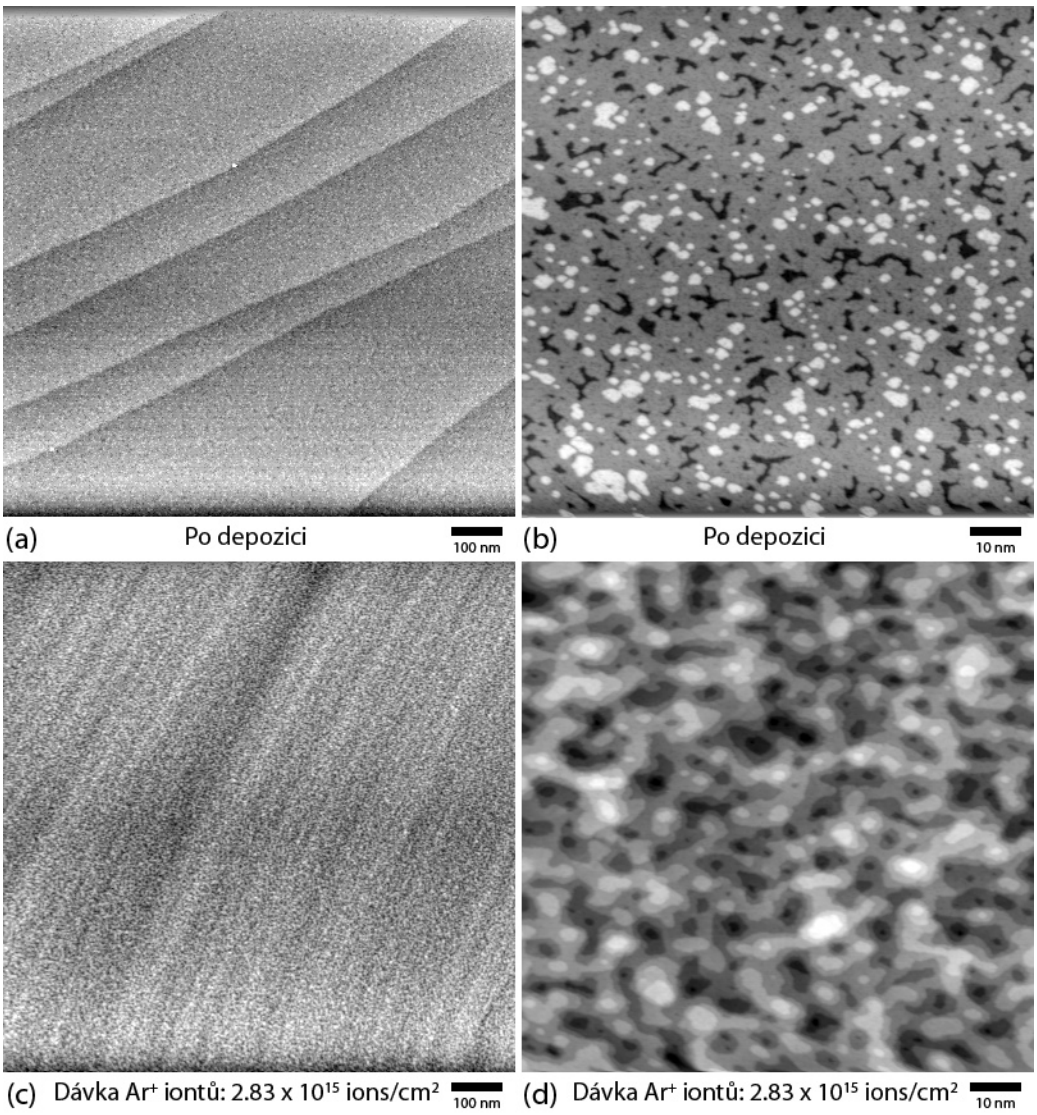
Obrázek 8.3: STM snímky (a-e) 44 ML tlusté Fe vrstvy s 19 % Ni,
(f) 44 ML tlusté Fe vrstvy s ~ 21 % Ni.



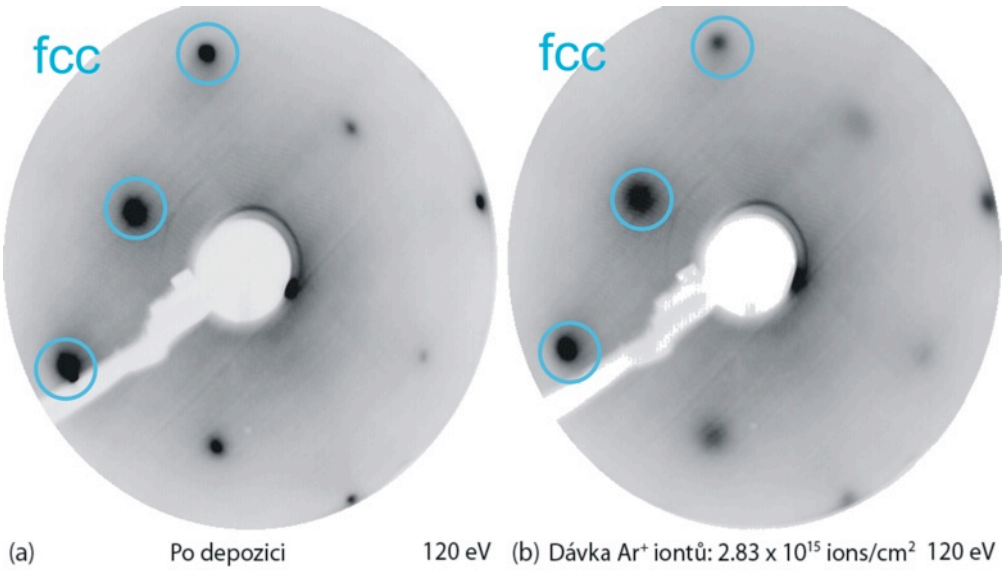
Obrázek 8.4: LEED snímky 44 ML tlusté Fe vrstvy s 19 % Ni.

8.2.1 Více než 22 % Ni

Poslední Fe vrstva měla po depozici díky vysoké koncentraci Ni (27 %, viz tab. 8.4) stabilní fcc krystalovou strukturu tvořenou ostrůvky (viz obr. 8.5a, b). Také LEED snímek Fe vrstvy po depozici potvrzuje fcc fázi (viz obr. 8.6a). Krystalovou strukturu Fe vrstvy nebylo možné transformovat Ar^+ ionty ani po dávce $2{,}83\times10^{15}$ ions/cm^2. Povrch Fe vrstvy sice nesl známky bombardování ionty, ale byl zcela bez výskytu bcc zárodků (viz obr. 8.5c, d). Tuto netransformovanou fcc krystalovou strukturu potvrzuje i LEED snímek na obrázku 8.6b.



Obrázek 8.5: STM snímky 44 ML tlusté Fe vrstvy s 27 % Ni.



Obrázek 8.6: LEED snímky 44 ML tlusté Fe vrstvy s 27 % Ni.

8.3 Shrnutí

Zcela podle předpokladů hraje koncentrace Ni v Fe vrstvě zásadní roli v přípravě tlustších (>10 ML) Fe vrstev na Cu(100) s metastabilní fcc krystalovou strukturou. Naše experimenty ukazují, že pro stabilizaci fcc fáze (44 ± 4) ML tlustých Fe vrstev na Cu(100) za pokojové teploty bylo potřeba přibližně 18 - 22 % Ni. Fe vrstvy s obsahem Ni v tomto intervalu bylo poté možno částečně transformovat pomocí bombardování svazkem Ar^+ iontů a to až do 50 % povrchu Fe vrstvy. Transformovaná bcc struktura měla podobu pásů obklopených netransformovaným fcc. Šířka a délka těchto pásů byla ovlivněna spíše obsahem Ni v Fe vrstvě, tedy stavem vrstvy po depozici, než energií Ar^+ iontů. Přítomnost rozsáhlých oblastí s netransformovanou fcc krystalovou strukturou činí Fe vrstvy stabilizované Ni méně vhodné pro zápis magnetických struktur iontovou litografií.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala analýzou a modifikací tenkých vrstev pomocí iontových svazků. První část diplomové práce se věnovala úvodu do teorie interakce iontů s pevnou látkou. Popsala průchod iontů pevnou látkou, princip iontového odprašování, implantace a princip vzniku bodových poruch (vakancí a intersticiálů). Druhá část diplomové práce se zabývala metodami SIMS a LEIS a hloubkovým profilováním v paralelním módu, který se snaží využít předností jednotlivých metod a pokud možno eliminovat jejich nedostatky. Měřením MoSi multivrstvy bylo zjištěno, že hloubkový TOF-LEIS profil generovaný z He částic rozptýlených na Mo atomech pod povrchem má ostřejší sestupné hrany a tedy i lepší hloubkové rozlišení než hloubkový profil SIMS, kde je informace o složení mírně degradována atomovým promícháváním. Na měření MoSi multivrstvy byl také demonstrován způsob kvantifikace dat naměřených metodou SIMS pomocí dat získaných metodou TOF-LEIS.

Třetí část diplomové práce se zabývala možností transformace krystalové struktury metastabilních Fe vrstev na Cu(100) svazkem Ar^+ iontů. Fe vrstvy s metastabilní fcc strukturou byly připraveny napařováním Fe v atmosféře CO (u 22 ML tlustých Fe vrstev) a napařováním Fe spolu s invarem - $Fe_{64}Ni_{36}$ (u 44 ML tlustých Fe vrstev). Změny krystalové struktury byly studovány pomocí STM mikroskopu a pomocí difrakce pomalých elektronů. Po bombardování 22 ML tlustých Fe vrstev na Cu(100) iontovým svazkem s různou energií Ar^+ iontů byly na STM snímcích pozorovány znatelné rozdíly ve finálním tvaru a velikosti bcc nanokrystalů. Se vzrůstající energií Ar^+ iontů byly transformované oblasti tvořeny stále méně hustou sítí delších a tlustších jehlic transformovaného bcc. Tyto významné rozdíly mohou být vysvětleny silnějším promícháváním Fe vrstvy s Cu substrátem při vyšších energiích Ar^+ iontů. U 44 ML tlustých Fe vrstev hrála koncentrace Ni zcela zásadní roli. Pro stabilizaci fcc fáze (44 ± 4) ML tlustých Fe vrstev na Cu(100) za pokojové teploty bylo potřeba přibližně 18 - 22 % Ni. Fe vrstvy s obsahem Ni v tomto intervalu bylo poté možno částečně transformovat pomocí bombardování svazkem Ar^+ iontů.

V rámci této diplomové práce byl také navrhnut nový UHV manipulátor, vybavený precizním krokovým UHV motorkem, který umožňuje, díky svým kompaktním rozměrům, pohodlnější a přesnější manipulaci paletky se vzorkem v omezeném prostoru UHV komory.

Literatura

[1] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, et al.: *Planar Patterned Magnetic Media Obtained by Ion Irradiation*, Science 280, 1919-1922 (1998).

[2] J. Král: *Jevy při iontovém bombardování pevné látky. In: Metody analýzy povrchů, iontové, sondové a speciální metody. (L. Frank, J. Král)*, Academia, Praha 2002, 23-49.

[3] T. Šikola: *Spektroskopie rozptýlených iontů o nízkých energiích (ISS) a její využití pro analýzu pevných látek. In: Metody analýzy povrchů, iontové, sondové a speciální metody. (L. Frank, J. Král)*, Academia, Praha 2002, 107-142.

[4] M. Kolíbal: *TOF-LEIS Analysis of Ultrathin Films*. Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2007.

[5] Wikipedia: *Stopping power (particle radiation)* [online], http://en.wikipedia.org (2010).

[6] M. Kolíbal: *Analýza povrchů metodou LEIS*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2002.

[7] J. Lörinčík, Z. Bastl, Z. Šroubek: *Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS). In: Metody analýzy povrchů, iontové, sondové a speciální metody. (L. Frank, J. Král)*, Academia, Praha 2002, 147-201.

[8] P. Bábor: *Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů v analýze povrchů a tenkých vrstev*. Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2005.

[9] J. Král: *Iontové zdroje. In: Metody analýzy povrchů, iontové, sondové a speciální metody. (L. Frank, J. Král)*, Academia, Praha 2002, 53-61.

[10] The Chemistry Hypermedia project: *Quadrupole Mass Spectrometry* [online], http://www.files.chem.vt.edu (2010).

[11] H. Luth: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer-Verlag, Berlin 1995.

[12] S. Průša: *In-situ monitoring of solid surfaces modified by ion beams using spectroscopy of scattered and secondary ions (LEIS, SIMS)*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 1996.

[13] Arun Microelectronic Ltd.: *Product - Data Sheet* [online], http://www.arunmicro.com (2009).

[14] R. Duda: *Analýza ultratenkých vrstev metodami SIMS a TOF-LEIS*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2008.

[15] J. Neuman: *Analýza ultratenkých vrstev metodou SIMS*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2007.

[16] A. Biedermann, M. Schmid, P. Varga: *Nucleation of bcc Iron in Ultrathin fcc Films*, Phys.Rev.Lett. 86, 464-467 (2001).

[17] A. Biedermann, R. Tscheließnig, M. Schmid, P. Varga: *Crystallographic Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(100)*, Phys.Rev.Lett. 87, 86103_1-4 (2001).

[18] A. Biedermann, R. Tscheließnig, M. Schmid, P. Varga: *Local atomic structure of ultra-thin Fe films grown on Cu(100)*, Appl.Phys.A. 78, 807–816 (2004).

[19] W. Rupp: *Ionenstrahl induziert Ferromagnetismus von dünnen Fe Schichten auf Cu(100)*. Dissertation, Vienna University of Technology, Wien 2008.

[20] W. Rupp, A. Biedermann, B. Kamenik, R. Ritter, Ch. Klein, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga: *Ion-beam induced fcc-bcc transition in ultrathin Fe films for ferromagnetic patterning,* Appl.Phys.Lett. 93, 063102_1-3 (2008).

[21] A. Kirilyuk, J. Giergiel, J. Shen, M. Straub, J. Kirschner: *Growth of stabilized γ-Fe films and their magnetic properties*, Physical Review.B, 54, 1050–1063 (1996)

[22] A. Kirilyuk, J. Giergiel, J. Shen, J. Kirschner: *Unusual surfactant effect and the stability of pseudomorphic γ-Fe films*, Physical Review.B, 52, 672–675 (1995).

[23] E. Napetschnig: *Thin alumina films on NiAl(110) and Cu-9%Al(111): Structure, domain boundaries and nucleation and growth of metallic clusters*. Dissertation, Vienna University of Technology, Wien 2008.

[24] H. Oβmer: *Ion-beam induced fcc to bcc transformation of ultrathin Fe films on Cu(100)*. Bachelor thesis, Vienna University of Technology, Wien 2009.

Seznam příloh

Příloha na CD-ROM:

- Výkresová dokumentace ve formátu AutoCAD 2005.
- Výkresová dokumentace ve formátu PDF.