



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**DEPOZICE AL A ALN ULTRATENKÝCH VRSTEV NA
KŘEMÍKOVÝ A GRAFENOVÝ SUBSTRÁT**

THE DEPOSITION OF AL AND ALN ULTRATHIN LAYERS ON SILICON AND GRAPHENE SUBSTRATE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Radek Řihák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Radek Řihák**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jindřich Mach, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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

Depozice Al a AlN ultratenkých vrstev na křemíkový a grafenový substrát

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

AlN a Al se jeví jako velmi perspektivní materiály nacházející uplatnění zejména v polovodičovém průmyslu. Široký zakázaný pás u AlN je velmi zajímavý zejména pro tvorbu laserových diod. Kovové hliníkové struktury jsou často užívány, jako vhodné kontakty v elektronických zařízeních. Pro správnou funkci těchto elektrických zařízení je velmi užitečné porozumění fyzikální podstatě formování ultratenkých vrstev těchto materiálů.

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie růstu Al a AlN strukturovaných materiálů na substrátu křemíku a grafenu.
- 2) Optimalizace a charakterizace dvou typů atomárních zdrojů poskytující atomy Al o termální energii (0,1-1 eV).
- 3) Provedení série depozic Al na křemíkové (Si, SiO₂, Si-dH,...) a grafenové substráty za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, tok částic,...).
- 4) Studium vlivu dusíkových částic (N, N₂⁺) na tvorbu AlN.

Seznam literatury:

J. Senawiratne, M. Strassburg, N. Dietz, U. Haboeck, A. Hoffmann, V. Noveski,

R. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, Phys. stat. sol., 2, No. 7, 2774–2778 (2005).

E. Calleja, M.A. Sanchez-Garcia, F.J. Sanchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Munoz, S.I. Molina, A.M. Sanchez, F.J. Pacheco, R. Garcia, Journal of Crystal Growth, 201/202, p.p.: 296-317, (1999).

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

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a analýzou ultratenkých vrstev hliníku a nitridu hliníku. Vrstvy byly připraveny depozicí z efuzních cel navržených v rámci předchozí bakalářské práce autora. Jejich konstrukce a testování je v práci rovněž zahrnuta. Experimentálně byly zkoumány vlastnosti hliníkových vrstev na nativním oxidu křemíku, křemíku a grafenu. Rovněž je zde popsána příprava nitridu hliníku pomocí dusíkového iontového zdroje.

Summary

This master's thesis deals with preparation and analysis of ultrathin films of aluminum and aluminum nitride. Films were prepared by effusion cells designed in previous bachelor's thesis. Cell construction and testing is included in this thesis. Behavior of aluminum on silicon dioxide, silicon and graphene was studied. Preparation of aluminum nitride by effusion cell and nitrogen ion source is described.

Klíčová slova

Hliník, nitrid hliníku, efuzní cela, ultratenké vrstvy, MBE, UHV

Keywords

Aluminum, aluminum nitride, effusion cell, ultrathin films, MBE, UHV

ŘIHÁK, R. *Depozice Al a AlN ultratenkých vrstev na křemíkový a grafenový substrát*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 47 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

30.5.2014

Bc. Radek Řihák

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce, panu Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za cenné rady a pomoc při vypracovávání této práce. Dále bych rád poděkoval své rodině a přátelům za psychickou a morální podporu.

Bc. Radek Řihák

Obsah

Úvod	1
1 Hliník a nitrid hliníku	3
1.1 Hliník	3
1.1.1 Růst hliníku na křemíku a jeho oxidu	3
1.1.2 Hliník na grafenu	4
1.2 Nitrid hliníku	5
1.2.1 Metody přípravy nitridu hliníku	6
1.2.2 Grafitická struktura AlN	7
1.2.3 Současné experimentální výsledky	8
2 Příprava a detekce ultratenkých vrstev	11
2.1 Molekulární svazková epitaxe	11
2.1.1 Efuzní cela	12
2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	13
2.2.1 XPS spektra hliníku a jeho sloučenin	15
3 Konstrukce efuzních cel	17
3.1 Ohřev pomocí urychlených elektronů	17
3.1.1 Kalibrace a testování	19
3.2 Ohřev tepelným zářením	22
3.2.1 Kalibrace a testování	22
4 Příprava tenkých vrstev hliníku a nitridu hliníku	25
4.1 Depozice hliníku	26
4.1.1 Depozice na křemík s nativním oxidem křemíku	26
4.1.2 Depozice na křemík Si(111) 7×7	31
4.1.3 Depozice na grafen	33
4.2 Příprava ultratenkých vrstev nitridu hliníku	36
Závěr	43

Úvod

Nitrid hliníku se jeví jako perspektivní materiál zejména pro polovodičový průmysl. Jedná se o polovodič vynikající svým pásem zakázaných energií o velikosti $E_g \sim 6,2 \text{ eV}$. Nachází uplatnění například jako detektor „tvrdého“ rentgenového záření při pokojové pracovní teplotě. Nitrid hliníku běžně krystalizuje v hexagonální wurtzitické krystalické struktuře, nicméně za specifických podmínek může krystalizovat ve struktuře podobné grafenu.

Teoretická část práce se zabývá vlastnostmi hliníku a nitridu hliníku. Rovněž jsou v ní uvedeny některé současné vědecké výsledky. Další část popisuje některé metody přípravy a analýzy struktur, které byly v práci použity.

V úvodu praktické části práce je popsána konstrukce a testování dvou efuzních cel určených pro depozici ultratenkých vrstev hliníku. Obě cely byly navrženy rámci mé bakalářské práce. Zařízení se od sebe navzájem liší způsobem ohřevu depozičního materiálu, tedy hliníku. V prvním případě je kalíšek zahříván tepelným zářením z odporového drátu, který je kolem něj navinut. V druhém zdroji je ohřev realizován pomocí dopadajících urychlených elektronů.

V poslední kapitole práce je popsána depozice tenkých vrstev hliníku na struktury SiO_2 , Si_3N_4 apod. Důraz je kladen na tvorbu vrstev hliníku na nativním oxidu křemíku, při níž probíhá oxidace hliníku. Rovněž byly provedeny depozice na $\text{Si}(111) 7 \times 7$ a grafenový substrát, které jsou zde také uvedeny. V závěru práce je popsána depozice hliníku na SiN a studium přeměny struktury SiN/Al na Si/AlN .

1. Hliník a nitrid hliníku

1.1. Hliník

Hliník je po železe nejpoužívanější kov na Zemi. Současně se jedná o třetí nejvíce zastoupený prvek v zemské kůře. Z důvodu vysoké chemické afinity ke kyslíku se v přírodě v čistém stavu téměř nevyskytuje. Nejčastější výskyt v přírodě je v podobě hlinitokřemičitanů. K průmyslové výrobě elementárního hliníku se běžně využívá bauxit. Jedná se o směs několika hydratovaných forem oxidu hlinitého, u nichž převažuje „*böhmit*“ ($\gamma\text{-AlO(OH)}$). Hliník je stříbrolesklý, tažný a kujný kov. Vykazuje velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, teplotu tání $T_M = 660^\circ\text{C}$ a hustotu $\rho = 2708\text{ kg m}^{-3}$ [1].

Nejrozšířenější sloučeninou hliníku s kyslíkem je oxid hlinitý Al_2O_3 . Tato látka se vyskytuje v mnoha fázích lišící se svou krystalickou strukturou a vlastnostmi. Nejčastěji se nachází ve formě $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, známé jako minerál korund. Jedná se o polykrystalický oxid hlinitý. Tento přírodní materiál krystalizuje v trojklonné krystalické mřížce, má vysoký bod tání, velkou tvrdost a vysokou hodnotu elektrického odporu. Dalšími formami jsou například kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a jednoklonný $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

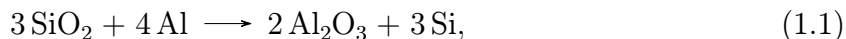
Hliník je jedním z nejpoužívanějších materiálů pro propojení v bipolárních a MOS¹ integrovaných obvodech. Rovněž byl používán jako materiál řídící elektrody.

Hliník nachází uplatnění také jako materiál pro plasmonické struktury. V této oblasti má narozdíl od běžně používaných materiálů jako jsou zlato a stříbro odlišné vlastnosti. Plasmonové rezonance hliníku se pohybují od oblasti viditelného světla až do ultrafialové oblasti. U nanodisků o průměru 50 nm byla zaznamenána plasmonová frekvence $\lambda = 210\text{ nm}$ [2]. Tyto vlastnosti z něj v kombinaci s nízkou cenou a dostupností činí vhodného kandidáta pro komerční použití.

1.1.1. Růst hliníku na křemíku a jeho oxidu

Hliník, stejně jako křemík krystalizuje v plošně středěné krychlové mřížce (fcc^2). Nicméně se poměrně liší v mřížkovém parametru, který je pro křemík $\alpha_0^{\text{Si}} = 0,357\text{ nm}$ a hliník $\alpha_0^{\text{Al}} = 0,405\text{ nm}$. Rozdíl v těchto parametrech je tedy přibližně $\beta = 20\%$. Vlivem tohoto poměru dochází téměř ke shodě těchto mřížek každých tří mřížkových konstant křemíku a každých čtyř hliníku. V tomto případě je pak neshoda mřížkových parametrů pouze $\beta = 0,58\%$. Z tohoto důvodu je u deponovaného hliníku pravděpodobné přebírání krystalické orientace od křemíku. Popsaný jev však nenastává vždy, protože je závislý na podmínkách depozice [3].

Hliník reaguje s oxidem křemičitým SiO_2 reakcí



kdy vzniká oxid hlinitý a elementární křemík. Změny v energii 2p elektronů v atomech křemíku způsobují redukci oxidu křemíku za přítomnosti elementárního hliníku jako silného redukčního činidla [4]. Aktivační energie reakce, E_{akt} , závisí na teplotě. Pro teploty v rozmezí $T = 350^\circ\text{C}$ a $T_M = 660^\circ\text{C}$ (teplota tání hliníku) se aktivační energie pohybuje mezi 1,3 eV a 3 eV [5]. Pro ultratenké vrstvy a teploty od $T = 213^\circ\text{C}$ do $T = 314^\circ\text{C}$

¹Z anglického „*metal-oxide-semiconductor*“, česky: kov-oxid-polovodič.

²Z anglického „*face-centered cubic*“.

1.1. HLINÍK

dochází k reakci při $E_{\text{akt}} = 0,98 \text{ eV}$ [6]. Při reakci nejprve dojde k rozštěpení poměrně silné vazby Si-O. Při teplotě vyšší než je bod tání hliníku kyslík rychle difunduje směrem k povrchu a odpařuje se spolu s hliníkem ve formě Al_2O . Ten pak může následně kondenzovat na chladných površích. Naopak při teplotě nižší než je bod tání hliníku nedokáže kyslík difundovat celou vrstvou a primárně vzniká $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se stopami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a čistý křemík. Vlivem této reakce dochází ke vzniku Al- Al_2O_3 -Si-SiO₂ struktur [7].

Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících strukturu a morfologii tenkých vrstev hliníku je rychlost depozice. Závislost byla pozorována v mnoha měřeních. Během termálního napařování hliníku z wolframového kalíšku na quartz byl při depozičních rychlostech $1 - 20 \text{ Å s}^{-1}$ pozorován nárůst drsnosti povrchu z 3 nm na 5 nm [8]. Při rychlostech $1,7 \text{ Å s}^{-1}$ až 5 Å s^{-1} bylo zjištěno, že vyšší rychlost zapříčiňuje vznik větších zrn, ale nižší drsnost [9].

Na Weizmannově vědeckém institutu v Izraeli byla ve výzkumné skupině I. Levina vytvořena atomárně rovná hliníková vrstva. Na křemíkový substrát Si(111) o pokojové teplotě byl pomocí efuzní cely nadeponován hliník. V závislosti na rychlosti depozice byla pomocí AFM měřena RMS³ drsnost povrchu. Tato závislost je v tabulce 1.1, z ní je patrné, že drsnost klesá s rostoucí rychlostí depozice. Nicméně se ukázalo, že této drsnosti lze dosáhnout jen u vrstev tloušťky 30 nm až 50 nm. Pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) byly ve vrstvě hliníku zjištěna zrna s různou orientací, většina zrn byla orientována Al(111), některé však Al(100) [19].

Rychlost depozice (nm s^{-1})	RMS drsnost povrchu (nm)
0,01-0,1	>1,5
1-5	1,0-2,0
>10	0,4-0,6

Tabulka 1.1: Porovnání různých depozičních rychlostí a RMS drsností povrchu. Převzato z [19].

1.1.2. Hliník na grafenu

Porozumění interakce hliníku a obecně kovů s grafenem má mnoho podstatných důvodů. Kovy mohou sloužit jako elektrody u zařízení na bázi grafenu. Jejich ultratenké vrstvy mohou změnit výstupní práci grafenu a tím jej dopovat. Hliník patří mezi sp-kovy, jejichž interakce s grafenem je převážně iontová bez silné hybridizace mezi p_z orbitalem grafenu a valenčními elektrony. Z toho vyplývá, že přechod elektronů určuje jenom rozdíl výstupní práce kovu a grafenu [10].

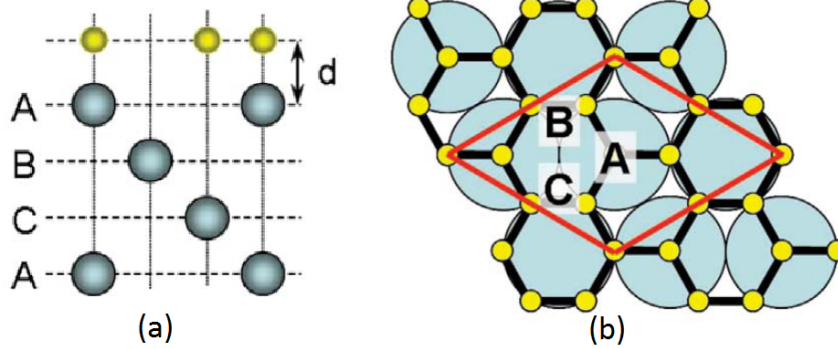
Pomocí teorie funkcionálu hustoty (DFT⁴) byly v práci [11] spočteny některé vlastnosti grafenu na hliníku Al(111). Na obrázku 1.1 je zobrazena nejstabilnější konfigurace grafenu na hliníku Al(111). V tabulce 1.2 jsou vypsány některé vypočtené a experimentální hodnoty získané při DFT výpočtech. Vzdálenost atomů uhlíku grafenu od atomů hliníku $d_{\text{eq}} = 3,41 \text{ Å}$, což odpovídá i poměrně slabé vazebné energii ΔE . Výstupní práce W_{Al} kovu pokrytého grafenem je dána pozicí Fermiho hladiny ($W = -E_{\text{F}}$). Hustota stavů v grafenu je v porovnání s kovy velmi malá, tudíž posuv mezi Fermiho hladinami grafenu a hliníku je dán vztahem

³Z anglického „root mean square“, česky efektivní hodnota.

⁴Z anglického „Density functional theory“.

$$\Delta E_F = W - W_G, \quad (1.2)$$

kde W_G je výstupní práce volného grafenu. Výsledný posuv Fermiho hladiny pro hliník je pak $\Delta E_F = -0,57$ eV [11].



Obrázek 1.1: Nejstabilnější symetrická orientace grafenu na hliníku Al(111), kde je: (a) pohled z boku a (b) pohled shora. Převzato z [11].

a_{hex} (Å)	d_{eq} (Å)	ΔE (eV)	$W_{\text{Al}}^{\text{exp}}$ (eV)	W_{Al} (eV)	W (eV)	W_g (eV)	ΔE_F (eV)
4,96	3,41	0,027	4,22	4,24	4,04	4,48	-0,57

Tabulka 1.2: Vlastnosti grafenu na hliníku Al(111) spočtené metodou DFT, kde d_{eq} je vzdálenost mezi atomy grafenu a hliníku, ΔE energie potřebná k odebrání atomu uhlíku z povrchu, W_{Al} a W výstupní práce hliníku a grafenu na hliníku, $W_{\text{Al}}^{\text{exp}}$ experimentální hodnota výstupní práce hliníku, W_g výstupní práce grafenu a ΔE_F posuv Fermiho hladiny fyzisorbovaného grafenu. Převzato z [11].

1.2. Nitrid hliníku

Nitrid hliníku (AlN) byl objeven v roce 1862 F. Brieglerem a A. Geutherem, jeho první syntéza byla provedena J.W. Malletsem v roce 1877. AlN je stabilní sloučeninou binárního systému Al-N. Tato látka se běžně vyskytuje pouze v hexagonální krystalografické soustavě, konkrétně v podobě „wurtzitu“. Jedná se o polovodič s přímým pásem zakázaných energií o velikosti $E_g \sim 6,2$ eV. Vyznačuje se vysokou tepelnou vodivostí mezi $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a $180 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, nízkým koeficientem tepelné roztažnosti $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a vysokou propustností pro viditelné a blízké infračervené světlo. Rovněž vyniká svou vysokou odolností vůči korozi [12].

Využití nachází jako materiál vnitřních izolátorů nebo jako antireflexní vrstva v solárních článcích. U LED⁵ součástek založených na bázi AlN byla zaznamenána nejnižší vlnová délka u těchto zařízení, dosahující $\lambda = 210$ nm. Nicméně její účinnost dosahuje pouze asi $10^{-6} \%$ [13]. Fotodetektory založené na AlN, popřípadě AlGaIn, mají mezní vlnovou délku $\lambda = 225$ nm. Rovněž vynikají vysokou odolností vůči „tvrdému“ rentgenovému záření, také narozdíl od detektorů založených na křemíku nepotřebují chlazení [14].

⁵Z anglického „Light-Emitting Diode“, česky: světlo emitující dioda.

1.2. NITRID HLINÍKU

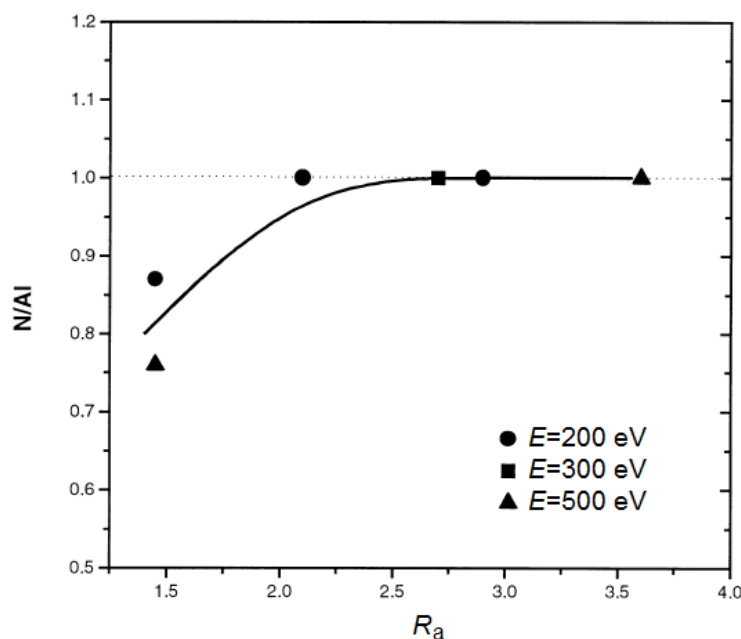
1.2.1. Metody přípravy nitridu hliníku

Nitrid hliníku lze připravit mnoha metodami. Patří mezi ně například termální redukce oxidu hlinitého v dusíkové atmosféře nebo magnetronové naprašování. V následujícím odstavci budou popsány metody využívající termální napařování pomocí efuzní cely.

Depozice za asistence iontového svazku

Depozice za asistence iontového svazku (IBAD⁶) je metoda, při které během depozice dopadá na substrát svazek iontů. Ionty zpravidla dosahují energií $E = 0,1 \text{ keV}$ až $E = 2 \text{ keV}$ a hustoty proudu až $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$. Poměr počtu iontů dusíku N_2^+ a N^+ ve svazku k počtu nadeponovaných neutrálních částic hliníku se obvykle značí R_a a slouží jako jeden z hlavních parametrů IBAD. Možnost měnit poměr R_a patří k hlavním výhodám této metody.

Poměr R_a rovněž ovlivňuje stechiometrické složení výsledného materiálu. Závislost poměru dusíku a hliníku N/Al ve vrstvě na R_a pro různé energie iontů dusíku je znázorněna na obrázku 1.2. Je patrné, že po dosažení určité hodnoty poměru R_a se AlN stechiometricky saturuje, což naznačuje „odcházení“ nadbytečného dusíku ze vzorku [15].



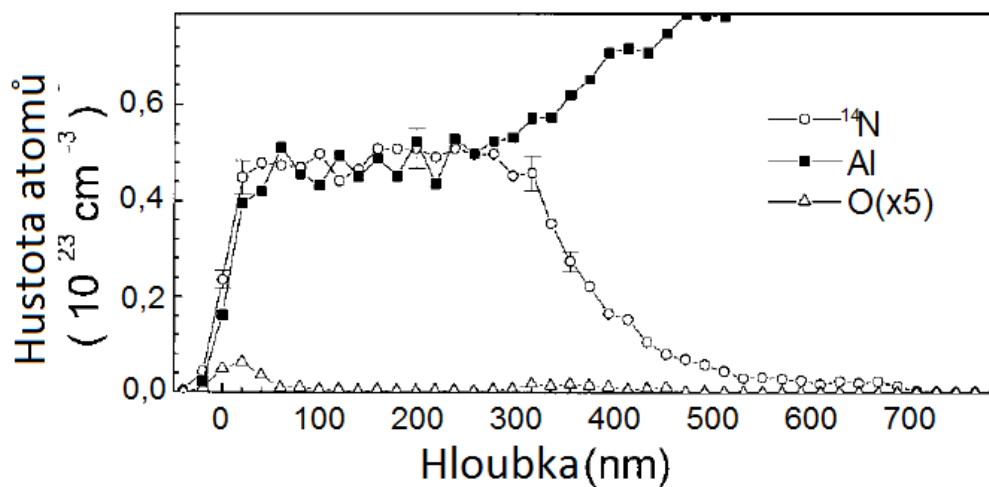
Obrázek 1.2: Poměr dusíku a hliníku ve vrstvě v závislosti na R_a . Převzato z [15].

Postnitridace hliníku ionty dusíku

Za pomoci iontů dusíku lze vytvářet nitrid hliníku z už připravených vrstev nebo struktur hliníku. Nativní vrstva oxidu hlinitého ztěžuje implementaci dusíku. Nicméně při použití vysokoenergetických dusíkových iontů s energií $E > 1 \text{ keV}$ může dojít k jejímu odprášení. Jejich energie rovněž ovlivňuje hloubku pronikání částic dusíku. Při vytváření tlustých vrstev AlN hraje roli i difuze dusíku do hliníku. Na obrázku 1.3 je znázorněna koncentrace dusíku v závislosti na hloubce, měřená pomocí Augerovy elektronové spektroskopie

⁶Z anglického „Ion beam assisted deposition“.

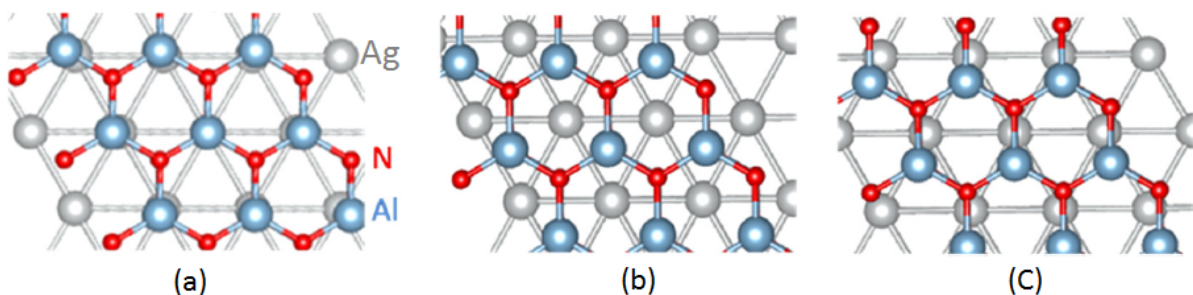
(AES⁷). Ionty dusíku o energii $E = 1$ keV dopadaly na vzorek o teplotě 400 °C. Do hloubky přibližně 400 nm je poměr dusíku a hliníku přibližně 1:1, což odpovídá stechiometrii AlN [16].



Obrázek 1.3: Hloubkový profil koncentrace dusíku a hliníku ve vrstvě AlN po žíhání při teplotě 400 °C. Převzato z [16].

1.2.2. Grafitická struktura AlN

Za běžných podmínek roste AlN ve wurtzitické struktuře, kde jsou atomy hliníku koordinovány čtyřmi atomy dusíku. Centrální atom hliníku má hybridizaci sp^3 . Bylo však spočteno, že při tloušťce do 22 - 24 monovrstev AlN se můžou vytvářet interakce podobné těm, které existují v grafitu. Ve vrstvě AlN jsou atomy třínásobně koordinované s sp^2 hybridizací. Vzdálenost mezi vrstvami se v porovnání s wurtzitickou strukturou zvýší z 3,11 Å na 3,13 Å až 3,17 Å. Výsledkem je grafitický AlN, jehož vrstvy jsou spojené slabými van der Waalovými silami [17]. Možné konfigurace grafitického AlN na povrchu stříbra Ag (111) jsou znázorněny na obrázku 1.4 [18].



Obrázek 1.4: Různé konfigurace grafitického AlN na povrchu stříbra Ag(111). Kde jsou: (a) atomy Al umístěny nad atomy stříbra, (b) atomy Al uprostřed buňky stříbra a (c) vazby Al-N nad atomy stříbra. Převzato z [18].

Pomocí metody DFT byly spočteny další parametry grafitického AlN. V tabulce 1.3 jsou tyto vlastnosti porovnány s grafenem. Vzdálenost mezi rovinami a a délka vazby Al-N jsou u grafitického AlN v porovnání s grafenem větší. Naproti tomu je kohezní energie

⁷Z anglického „Auger electron spectroscopy“.

1.2. NITRID HLINÍKU

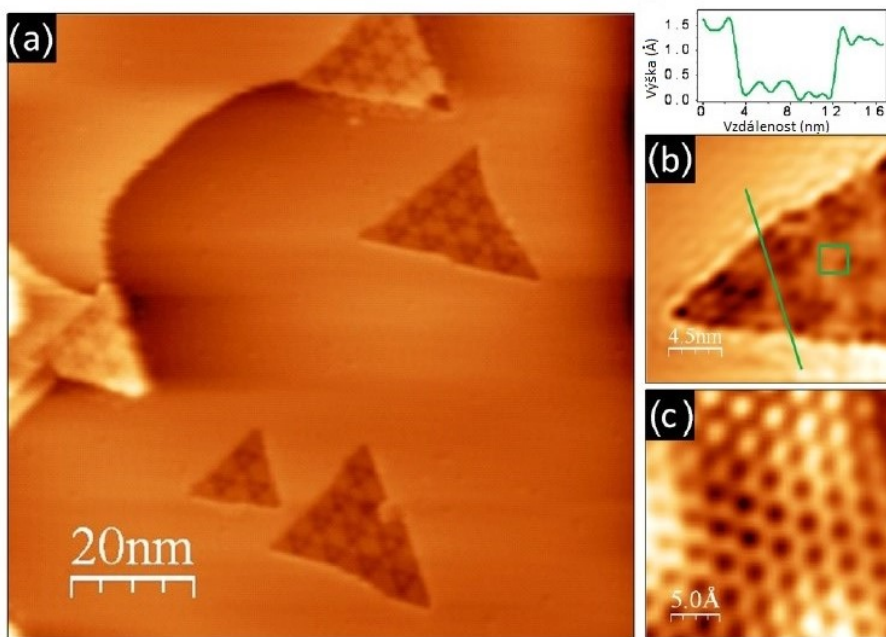
E_{koh} u grafenu vyšší. Šířka zakázaného pásu E_g je pak u grafitického AlN rovna 2,88 eV [20].

	a (Å)	délka vazby (Å)	E_{koh} (eV)	E_g (eV)
Grafitický AlN	3,17	1,83	5,05	2,88
Grafen	2,49	1,44	7,92	0,00

Tabulka 1.3: Porovnání některých vlastností grafenu a grafitického AlN. Převzato z [20].

1.2.3. Současné experimentální výsledky

Přípravou nitridu hliníku s grafenovou strukturou se zabývala skupina v Národním centru pro vědecký výzkum v Řecku [18]. Studium růstu vrstvy AlN probíhalo na krystalu stříbra Ag(111). Hliník byl deponován z efuzní cely za asistence svazku atomárního dusíku, který byl disociován užitím vysokofrekvenčního plasmového zdroje. Depozice byly realizovány při různých teplotách substrátů od 136 °C do 650 °C, rychlostí růstu od 0,06 Å s⁻¹ do 0,22 Å s⁻¹ a výšky nadeponované vrstvy až do 20 monovrstev. Optimální podmínky byly nalezeny při teplotě substrátu $T_{\text{sub}} = 650$ °C a rychlosti depozice 0,22 Å s⁻¹. Snímky výsledných struktur z rastrovacího tunelového mikroskopu (STM⁸) jsou zobrazeny na obrázku 1.5. Jedná se o ostrůvky vysoké jednu monovrstvu AlN. Na obrázku 1.5 (c) je snímek s atomárním rozlišením, z něhož je patrná struktura typická pro grafen [18].

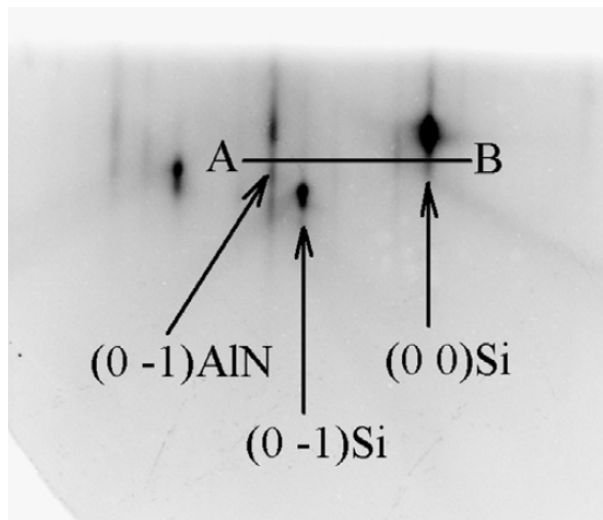


Obrázek 1.5: Snímek ostrůvků AlN na stříbře Ag(111) užitím metody STM. (a) 2D trojúhelníkové ostrůvky, (b) detail AlN ostrůvku s výškovým profilem a (c) atomární rozlišení AlN ostrůvku. Převzato z [18].

Dále byl na Ruské akademii věd studován vznik několika monovrstev nitridu hliníku s grafenovou strukturou na křemíku Si(111) [17]. Na křemíkový substrát Si(111) 1×1 byl za teploty 1050 °C pouštěn čpavek NH₃. Výslednou reakcí vznikl amorfnní nitrid kře-

⁸Z anglického „Scanning Tunneling Microscope“.

mík Si_3N_4 na struktuře SiN . Poté byla pomocí metody RHEED⁹ zjištěna rekonstrukce SiN 8×8 . Následně byl nadeponován hliník, jehož depoziční rychlost odpovídala růstu 0,1 monovrstvy AlN za sekundu. Vznikla tak nová struktura s rekonstrukcí 4×4 , jejíž RHEED obrazec je na obrázku 1.6. Dílčí body odpovídají křemíku a AlN se strukturou grafenu (g-AlN) s mřížkovou konstantou $a = 3,08 \text{ \AA}$. Po snížení teploty z 1050°C na pokojovou teplotu zůstaly struktura 4×4 i g-AlN zachovány. Popsaným postupem se podařilo připravit maximálně 5-6 monovrstev g-AlN , což je méně, než předpovídaných 22-24 [17].



Obrázek 1.6: RHEED obrazec povrchu substrátu s vrstvou g-AlN . Převzato z [17].

⁹Z anglického „*Reflection high-energy electron diffraction*“, česky: difrakce rychlých elektronů.

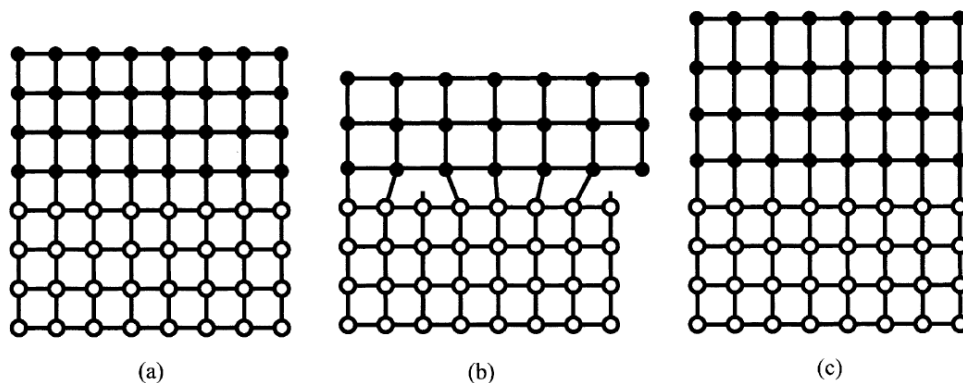
2. Příprava a detekce ultratenkých vrstev

V této kapitole budou popsány základní principy zařízení užívaných při výrobě a charakterizaci ultratenkých a tenkých vrstev hliníku Al a nitridu hliníku AlN.

2.1. Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (MBE¹) je metoda, při níž dochází k tzv. epitaxnímu růstu vrstev. Během tohoto procesu deponovaný materiál roste se stejnou krystalickou strukturou jako substrát. Byla vyvinuta v šedesátých letech minulého století. V současnosti se MBE hojně využívá zejména v polovodičovém průmyslu.

Vrstvy mohou růst homoepitaxně nebo heteroepitaxně. K homoepitaxnímu růstu dochází při depozici stejného materiálu jako je substrát. Mřížkové parametry jsou v obou případech stejné, dochází tedy k přímému pokračování materiálu. Naopak heteroepitaxní růst nastává při depozici rozdílného materiálu, tedy i s rozdílným mřížkovým parametrem. Pokud je parametr obou materiálů podobný, jak je znázorněno obrázku 2.1 (a), dochází téměř k homoepitaxnímu růstu. Na obrázku 2.1 (b) jsou parametry značně odlišné, nastává tak relaxovaný růst. Příklad, při němž je jeden z mřížkových parametrů podobný substrátu, je naznačen na obrázku 2.1 (c). V závislosti na neshodě mřížkových parametrů a množství dislokací může docházet k vysokému pnutí ve vrstvě, což může mít za následek zvýšenou nerovnost a pórovitost vrstvy.



Obrázek 2.1: Schéma typů epitaxního růstu. (a) souhlasný, (b) relaxovaný a (c) napnutý růst. Převzato z [21].

Mnoho materiálů může růst epitaxně z plynné fáze, tento způsob se nazývá depozice z plynné fáze (VPE²). Druhým způsobem je depozice vrstev z kapalně fáze (LPE³). Tento typ růstu zajišťuje chemicky čistější struktury. Jeho nevýhodou je nerovnoměrnost výsledné vrstvy. Naproti tomu VPE zaručuje rovnoměrné vrstvy, nicméně k tomu je zpravidla třeba vysokých teplot.

¹Z anglického „Molecular Beam Epitaxy“.

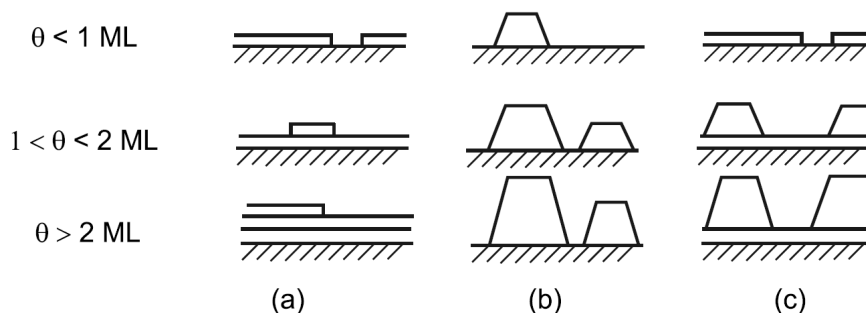
²Z anglického „Vapour Phase Epitaxy“.

³Z anglického „Liquid Phase Epitaxy“.

2.1. MOLEKULÁRNÍ SVAZKOVÁ EPITAXE

Vrstvy rostoucí z molekulárních (atomárních) svazků rostou v podmínkách ultravysokého vakua (UHV⁴). UHV prostředí je během procesu nezbytné zejména z důvodu minimalizace kontaminace vzorku. Současně dochází k omezení srážek částic svazku s molekulami zbytkové atmosféry. Typické uspořádání MBE procesu se vyznačuje situováním vzorku uprostřed UHV komory. Součástí manipulátoru se vzorkem bývá zpravidla zdroj tepla, pomocí něhož lze vzorek zahřívat. Naproti manipulátoru jsou umístěny atomární (molekulární) nebo iontové zdroje. V některých případech je v komoře umístěna i metoda detekce růstu vrstev RHEED, která umožňuje určovat tloušťky vrstvy během depozice.

Existují tři základní růstové módy, jakými může deponovaný materiál na povrchu růst. Prvním z módů je Frankův-van der Merwův růst, znázorněn na obrázku 2.2 (a). Tento typ známý jako růst vrstvy po vrstvě nastává v případě, že atomy deponovaného materiálu mají silnější vazby se substrátem než mezi sebou. Z tohoto důvodu atomy nejprve pokryjí celý povrch, až poté začne růst další vrstva a tento proces se dále opakuje. Tímto způsobem roste většina kovů na kovu nebo neovodičů na neovodiči. Opačným druhem je Volmerův-Weberův ostrůvkový růst, zobrazený na obrázku 2.2 (b). Při něm mají částice materiálu silnější vazby mezi sebou. Tento jev často nastává při depozici kovů na izolátory. Posledním druhem je Stranskiho-Krastanův růst vrstev a ostrůvků na obrázku 2.2 (c). Ke vzniku ostrůvků dochází až po vytvoření jedné nebo více monovrstev (ML), tzv. přechodné vrstvy. Tento druh růstu je způsoben změnou vazebné energie, a tím nemožností pokračovat v objemovém růstu materiálu. Zpravidla bývá pozorován u depozice kovu na kov nebo kovu na polovodič [22].



Obrázek 2.2: Základní druhy růstu vrstev. (a) Frankův-van der Merwův růst, (b) Volmerův-Weberův ostrůvkový růst a (c) Stranskiho-Krastanův růst vrstev a ostrůvků. Převzato z [23].

2.1.1. Efuzní cela

Efuzní cela je zařízení sloužící k depozici vrstev v metodě MBE. Používá se pro růst nanostruktur z rozličných materiálů, od kovů přes polovodiče, až po organické sloučeniny. Tok částic proudící ze zdroje efuzním tokem se získá odpařováním nebo sublimací ze zásobníku materiálu.

Hlavním rozdílem od ostatních termálních zdrojů je, že splňuje efuzní podmínku

$$\lambda \gg d, \quad (2.1)$$

⁴Z anglického „Ultra-high vacuum“.

2. PŘÍPRAVA A DETEKCE ULTRATENKÝCH VRSTEV

kde je d průměr štěrby a λ střední volná dráha částic opouštějící zdroj. Z kinetické teorie plynů pro ni vyplývá vztah

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_k n}, \quad (2.2)$$

kde n je koncentrace atomů, σ_k účinný průřez definovaný jako

$$\sigma_k = \frac{\pi\delta^2}{4}. \quad (2.3)$$

δ je průměr atomu, pro hliník je $\delta = 143 \cdot 10^{-12}$ m. Koncentrace n lze ve vztahu (2.2) nahradit vztahem

$$n = \frac{p}{kT}, \quad (2.4)$$

který rovněž vychází z kinetické teorie plynů, kde T je v tomto vztahu termodynamická teplota a k Boltzmannova konstanta. Výsledný vztah po spojení je tedy

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma_k}. \quad (2.5)$$

Tímto získáváme vztah pro střední volnou dráhu částic ze zdroje obsahující neznámé pouze tlak p a teplotu T [24].

Na obrázku 2.3 je schematicky znázorněna efuzní cela. Její hlavní částí je kalíšek s materiálem určeným k depozici. Ten bývá vyroben z chemicky inertní látky, tak aby nedocházelo ke kontaminaci deponovaného materiálu. Během depozice dochází k zahřívání kalíšku, z tohoto důvodu musí mít i vysokou tepelnou odolnost. Běžně se používají materiály jako molybden, pyrolytický nitrid boru (PBN), Al_2O_3 nebo grafit. Ohřev kalíšku lze realizovat různými způsoby, nejčastěji průchodem proudu odporovým drátem, dopadem urychlených elektronů nebo tepelným zářením. Funkční část cely sloužící k ohřevu musí být tepelně odizolovaná, aby se zabránilo nechtěnému zahřívání okolních částí vakuové komory, což má za následek desorbaci nečistot. Proto bývá tato část umístěna v chlazeném těle, tím se zabrání tepelnému převodu nejen vedením, ale i zářením. Nedílnou součástí je kolimátor, který usměrňuje tok částic z kalíšku. Délka kolimační trubice l se nemůže měnit libovolně, ale měla by splňovat podmínku

$$l \leq \lambda. \quad (2.6)$$

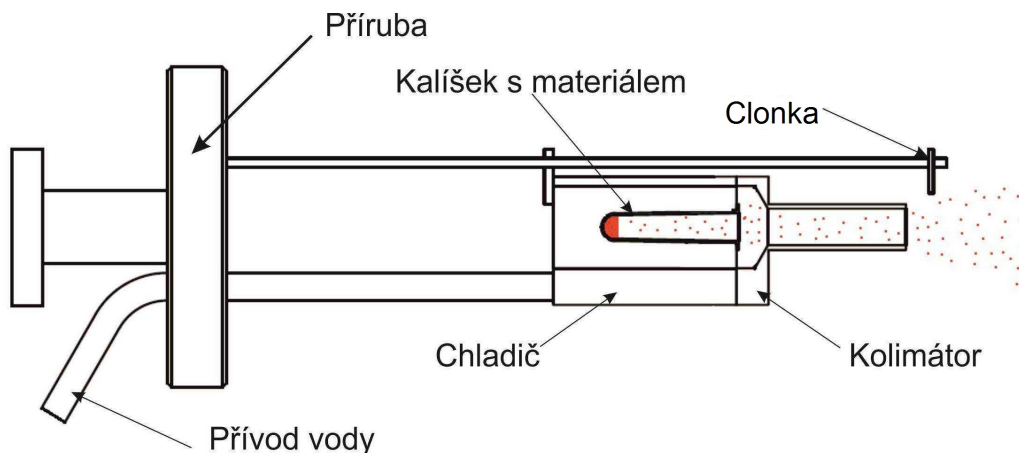
S rostoucí délkou trubice se snižuje úhel, pod kterým částice opouštějí zdroj. Jeho finální délka a vnitřní průměr musí být voleny podle rozměru a vzdálenosti substrátu.

2.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS⁵) se v současné době využívá ke kvantitativní povrchové chemické analýze mnoha materiálů. Výstupem měření této metody je závislost počtu emitovaných elektronů na jejich kinetické energii. Elektrony jsou emitovány z materiálu pomocí dopadajícího rentgenového záření.

⁵Z anglického „X-ray photoelectron spectroscopy“.

2.2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE



Obrázek 2.3: Schematické znázornění efuzní cely.

Tato spektroskopie využívá fotoelektrického jevu, který byl poprvé podrobně popsán Albertem Einsteinem v roce 1905 [25]. Při dopadu fotonů na atom dochází k emisi elektronů, přičemž jejich maximální kinetickou energii udává vztah

$$E_k = hf - \varphi, \quad (2.7)$$

kde h je Planckova konstanta, f frekvence dopadajícího elektromagnetického záření a φ výstupní práce elektronů. Energie fotonu dopadajícího světla je $E = hf$. Výstupní práce je charakteristická veličina pro každý prvek a odpovídá energii, která je potřebná k odebrání elektronu z atomu. Ze vztahu 2.7 vyplývá, že nemůže dojít k emisi elektronu fotonem o nižší energii, než je výstupní práce.

Interakcí rentgenového záření s látkou tedy dochází k vyrazení elektronů z elektronové slupky. Chybějící elektron nahradí elektron z vyšší slupky. Během tohoto procesu dojde k uvolnění energie ve formě fotonu, který může rovněž vyrazit další elektron. Tyto elektrony se využívají v Augerově spektroskopii.

Energie E_B , jíž jsou vázány elektrony ve svých orbitalech, je pro každý prvek charakteristická. Vztah (2.7) tedy zcela neodpovídá reálné situaci, a proto je nutné jej upravit do podoby

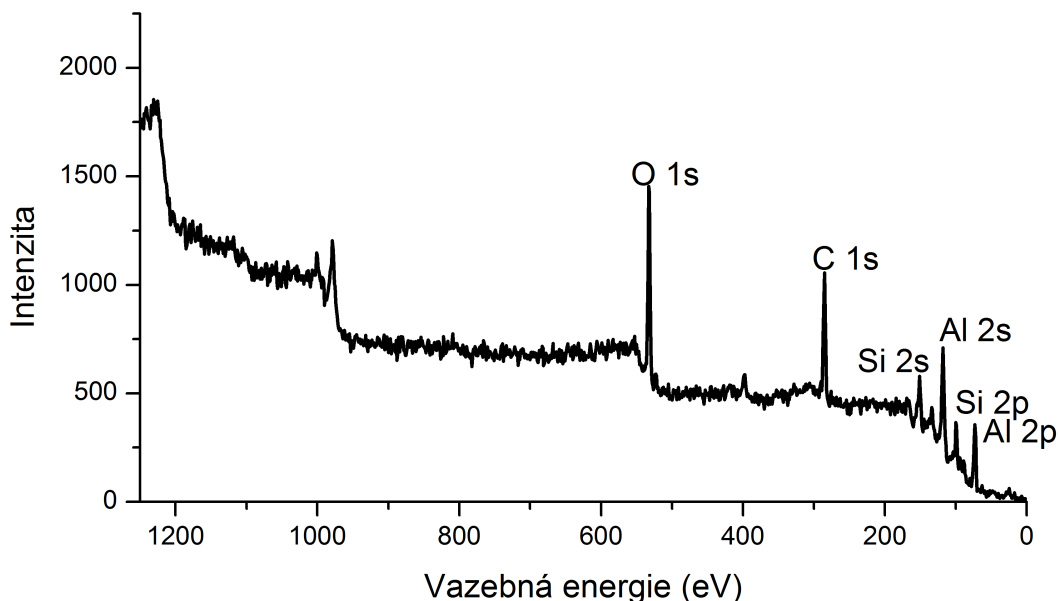
$$E_k = hf - E_B - \varphi - \delta\varphi, \quad (2.8)$$

kde člen $\delta\varphi$ popisuje nabíjení vzorku, zejména se projevuje u nevodivých materiálů. Může nabývat velikosti až 10 eV.

Typické XPS spektrum znázorňující závislost počtu emitovaných elektronů na jejich vazebné energii je zobrazeno na obrázku 2.4. Píky odpovídající jednotlivým prvkům jsou jasně patrné. Zřetelné pozadí je způsobeno neelasticky odraženými elektrony. Ze vztahu (2.8) vyplývá, že se pozice píků fotoelektronů mohou měnit, což způsobuje jejich netriviální identifikaci. Vazebná energie elektronů silně závisí na druhu atomu. Drobné odchylky v řádech elektronvoltů⁶ mohou být způsobeny vazbami s jinými atomy [26].

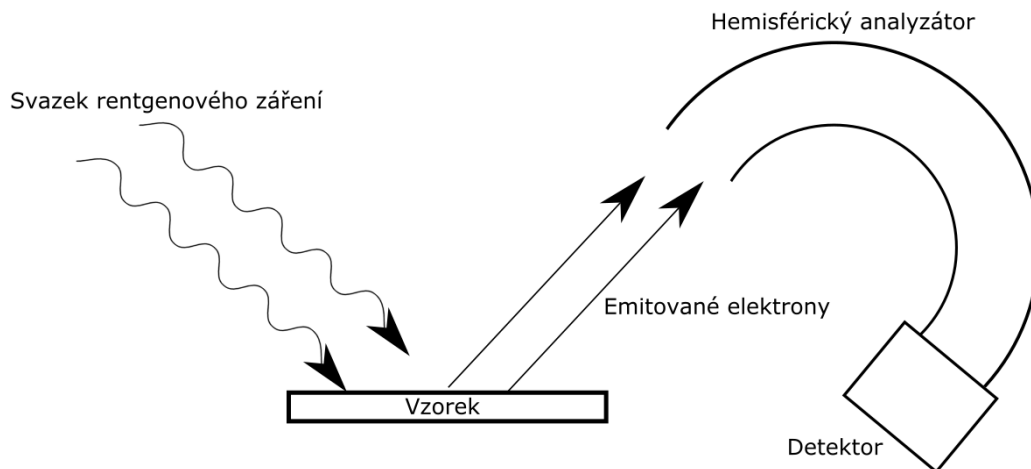
Schéma základní aparatury pro získávání spekter XPS je znázorněno na obrázku 2.5. Hlavními částmi jsou zdroj rentgenového záření a energiový analyzátor elektronů. Vše je umístěno v UHV komoře. Volba katody rentgenového zdroje závisí na hodnotě potřebné

⁶Tzv. chemický posuv.



Obrázek 2.4: XPS spektrum křemíkového substrátu s hliníkem.

energie fotonů. Ta musí být dostatečně velká, aby obsáhla všechny prvky periodické tabulky. V praxi se většinou používají hliník Al a hořčík Mg, které mají charakteristické záření o energii $E_{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$, respektive $E_{\text{Mg}} = 1253,3 \text{ eV}$. Jelikož chemický posuv může být menší než $0,5 \text{ eV}$, je nutné používat citlivý energiový analyzátor. Většinou se pro tyto účely využívá hemisférického analyzátoru.



Obrázek 2.5: Schéma uspořádání aparatury XPS.

2.2.1. XPS spektra hliníku a jeho sloučenin

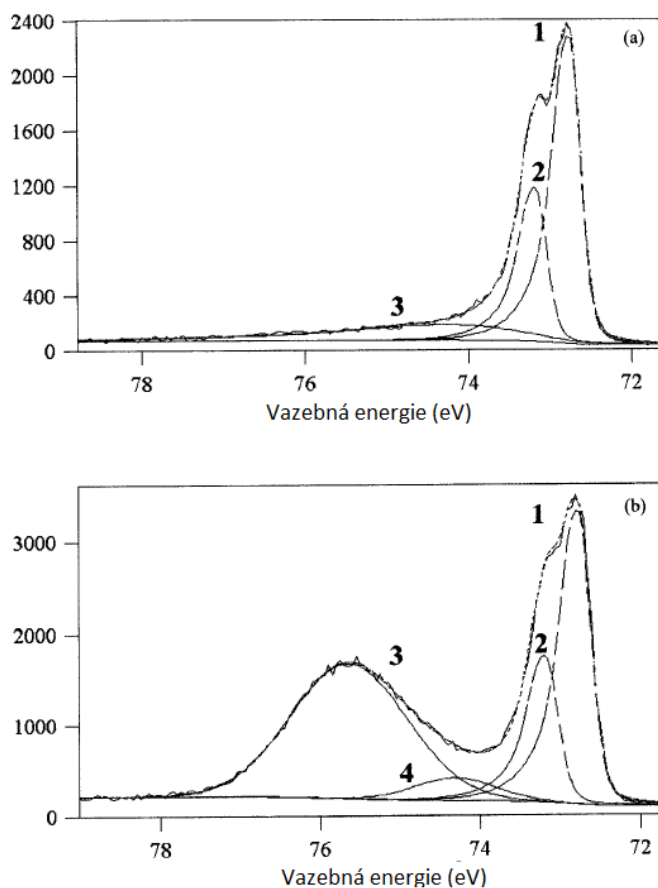
Vazebná energie elektronů čistého hliníku je $E_{\text{BAl}} = 72,9 \text{ eV}$. V tabulce 2.2.1 jsou vypsány hodnoty vazebné energie pro některé sloučeniny hliníku. Z údajů je patrné, že rozdíl ve vazebné energii jednotlivých sloučenin je až na výjimky v řádech $0,1 \text{ eV}$. Tyto velmi podobné hodnoty ztěžují správnou identifikaci některých sloučenin hliníku. Dále budou popsána spektra pouze oxidů hliníku.

2.2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

Sloučenina	Al 2p
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	74,14
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	74,30
AlOH_3 - Gibbsit	74,63
$\gamma\text{-AlOOH}$ - Boemit	74,47
AlPO_4	74,52
$\alpha\text{-AlF}_3$	77,27

Tabulka 2.1: Vazebná energie některých sloučenin hliníku. Převzato z [28].

Na obrázku 2.6 (a) je pík získaný z hliníkové folie o obsahu 99,999 % hliníku po odprašování argonovými ionty. Je z něj patrné, že pík kovového hliníku se skládá ze tří spekter, konkrétně Al 2p_{3/2}, Al 2p_{1/2} a Al 2p. Těchto tripletů lze využít pro určení kovové složky hliníku ve XPS spektru oxidů hliníku. Příklad analýzy XPS spektra hliníkové folie následně vystavené kyslíkové atmosféře je na obrázku 2.6 (b). Po určení píku odpovídajícímu oxidům hliníku je pro správné nařizování nutné určit i čtvrtý pík, který odpovídá atomům hliníku na rozhraní oxidu hliníku a kovového hliníku [27].

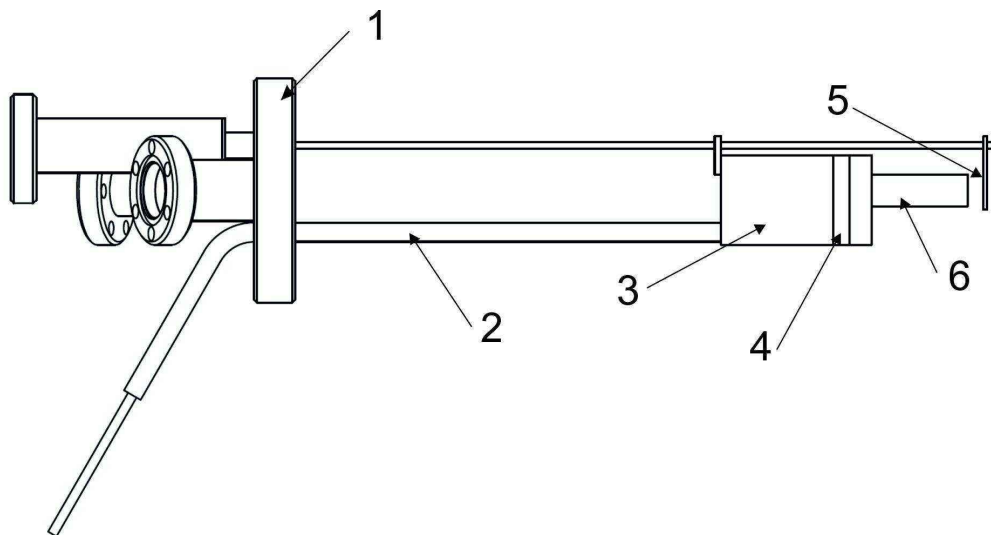


Obrázek 2.6: Nařizovaný Al 2p pík hliníkového vzorku (a) odprašovaného ionty argonu, (b) po následném vystavení kyslíkové atmosféře. Převzato z [27].

3. Konstrukce efuzních cel

Tato diplomová práce navazuje na předchozí bakalářskou práci [29]. V ní je popsán návrh a konstrukce dvou efuzních cel určených pro depozici hliníku Al. Obě cely si jsou velmi podobné, liší se pouze způsobem ohřevu. První z nich využívá k ohřevu tepelného záření emitovaného z odporového drátu z tantalu. V druhé je materiál zahříván urychlenými elektrony dopadajícími na kalíšek. Z důvodu velké dodací lhůty některých součástí nebyly cely sestaveny a otestovány v rámci předchozí bakalářské práce. V této kapitole bude tedy nejprve stručně probrána konstrukce cel, poté i jejich testování a kalibrace.

Finální schéma obou cel je znázorněno na obrázku 3.1. Hliník je v obou celách umístěn v kalíšku z PNB. Tato látka je chemicky inertní a má vysoký elektrický odpor. Rovněž je vysoce chemicky stabilní až do teploty $T = 2500\text{ °C}$. Další důležitou částí je chladicí tělo vyrobené z bezkyslíkaté mědi¹, která je čistá z více než 99,99 %. Tento materiál byl vybrán z důvodu vysoké tepelné vodivosti 391 W m^{-1} . Současně je vhodný do UHV. Z důvodu vysoké vztlakovosti hliníku je nutné ústí kalíšku chladit. Proto je umístěn v měděném chladicím prstenci tepelně spojeným s tělem. Konstrukční řešení je zobrazeno na obrázku 3.2. Tělo je ochlazováno vodou, která je k němu přiváděna koaxiálním potrubím. To prochází spodní částí příruby DN40 vyrobené z korozi-vzdorné oceli. Na přírubě jsou umístěny celkem tři vakuové průchodky. Jedna slouží pro přenos rotačního pohybu do komory, jenž umožňuje ovládání clony, která umožňuje účinně zastavit atomární svazek hliníku. Další dvě průchodky jsou elektrické, přičemž jedna z nich slouží k připojení dvou termočlánků typu K [30]. Ty umožňují měření teploty kalíšku a chlazeného těla.



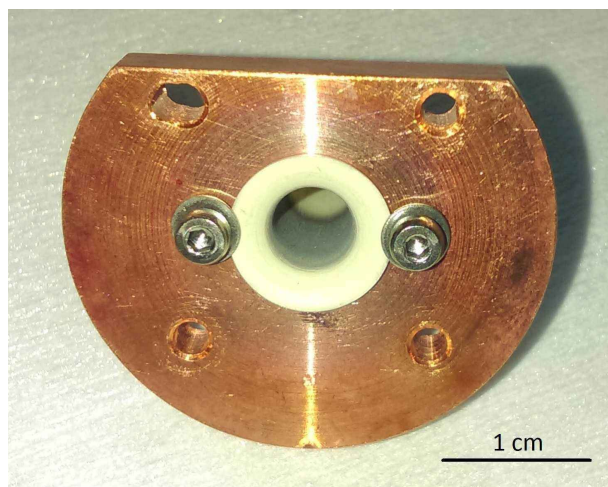
Obrázek 3.1: Schéma efuzní cely: 1 - příruba, 2 - koaxiální přívod vody, 3 - měděný chladič, 4 - chladič výstupního otvoru kalíšku, 5 - clona, 6 - kolimátor.

3.1. Ohřev pomocí urychlených elektronů

Ohřev pomocí urychlených elektronů se hojně využívá k ohřevu materiálu. Jeho výhodou je možnost dosáhnout vysokých teplot a dlouhá životnost vlákna určeného pro emisi elektronů. Nevýhodou je složitější konstrukce a použití vysokého napětí $U \sim 1000\text{ V}$.

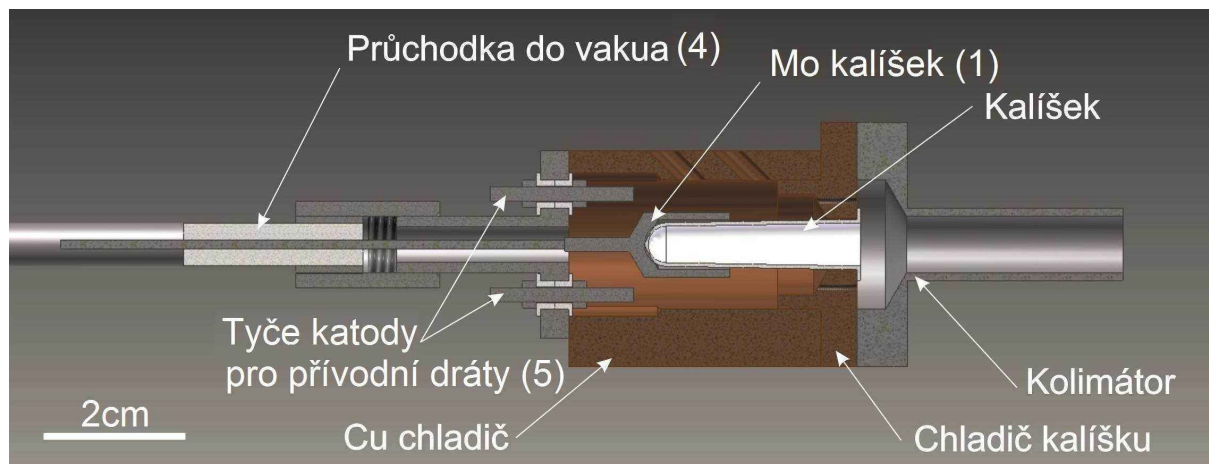
¹Tzv. „oxygen-free copper“.

3.1. OHŘEV POMOCÍ URYCHLENÝCH ELEKTRONŮ

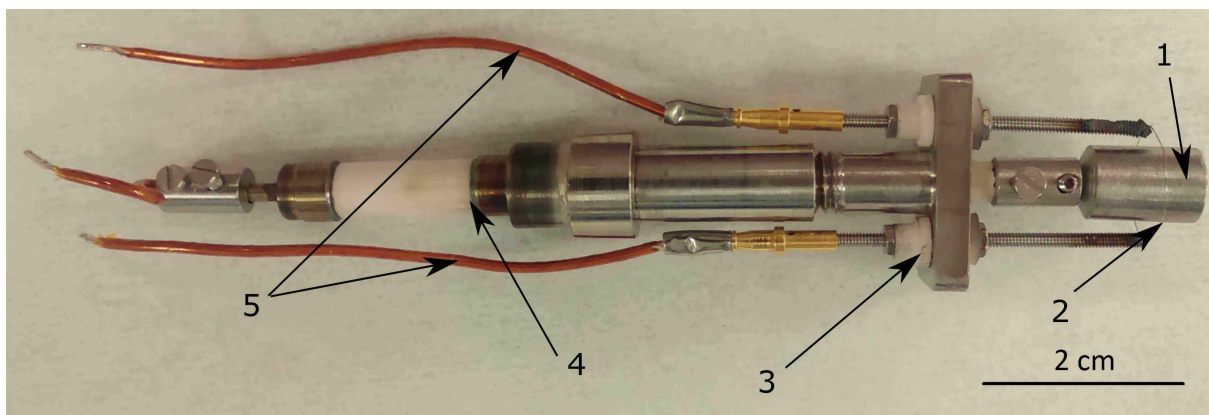


Obrázek 3.2: Fotografie uchycení kalíšku v chladícím prstenci.

Řez 3D modelem této efuzní cely, provedený v programu Autodesk Inventor 2012, je zobrazen na obrázku 3.3. K ohřevu je využívána vysoká kinetická energie elektronů. Elektrony jsou emitovány ze žhaveného vlákna o tloušťce 0,13 mm. Jako materiál byl pro svou vysokou teplotu tání zvolen wolfram potažený thoriem. Vláknko je připevněno bodovým svařováním na dvě závitové tyče elektricky izolované od zbytku cely keramickými vložkami. Uprostřed smyčky tvořené wolframovým vláknem je přichycen molybdenový kalíšek. Na něj je přivedeno napětí cca 1000 V, které slouží k urychlování emitovaných elektronů. Kalíšek je připevněn k vakuové průchodce, sloužící jako elektrická izolace od zbytku cely. Současně je na průchodku přivařen čep se závitem, pomocí něž lze tepelně spojit molybdenový a PBN kalíšek. Tato část určena k ohřevu je zobrazena na obrázku 3.4. Jeden z termočlánků slouží ke kontrole teploty měděného chladiče. Druhý měří teplotu kalíšku. Z důvodu vysokého napětí na molybdenové anodě je termočlánek umístěn přibližně uprostřed PBN kalíšku. To má za následek nepřesné určení teploty hliníku uvnitř cely. Tento nedostatek lze částečně odstranit kalibrací cely. Proces kalibrace i následné testování je popsáno v následující kapitole.



Obrázek 3.3: Řez 3D modelem efuzní cely využívající k ohřevu dopad urychlených elektronů. Provedeno v programu Autodesk Inventor 2012.

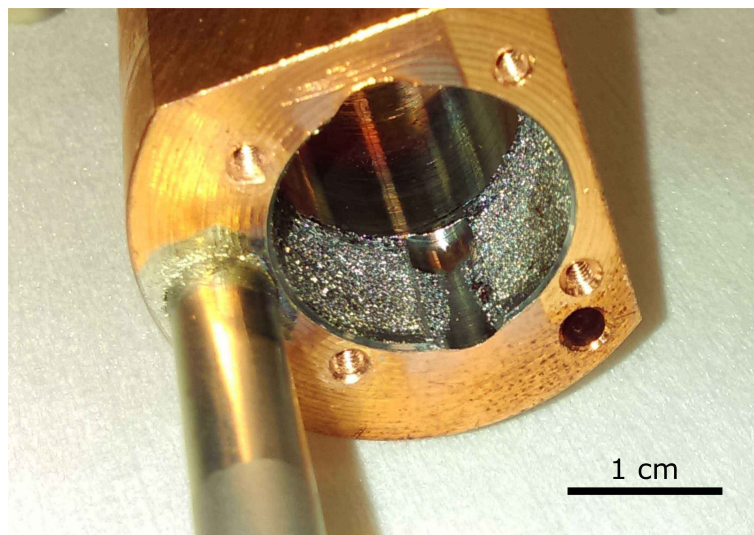


Obrázek 3.4: Fotografie části efuzní cely sloužící k ohřevu: 1 - molybdenový kalíšek, 2 - wolframové vlákno, 3 - keramická izolace, 4 - vakuová průchodka a 5 - přívodní dráty.

3.1.1. Kalibrace a testování

Kalibrace cely je důležitá pro určení základních depozičních parametrů, ke kterým patří rychlost depozice, průměr svazku a podobně. Pomocí rychlosti depozice lze na základě požadované tloušťky vrstvy snadno určit dobu depozice. Před samotnou kalibrací bylo ovšem nutné uvést celu do provozu. Zprovoznění bylo časově náročné z důvodu několika překážek. Během testování a kalibrace byla cela umístěna v UHV komoře sloužící ke studiu růstu kovových materiálů na ÚFI VUT v Brně.

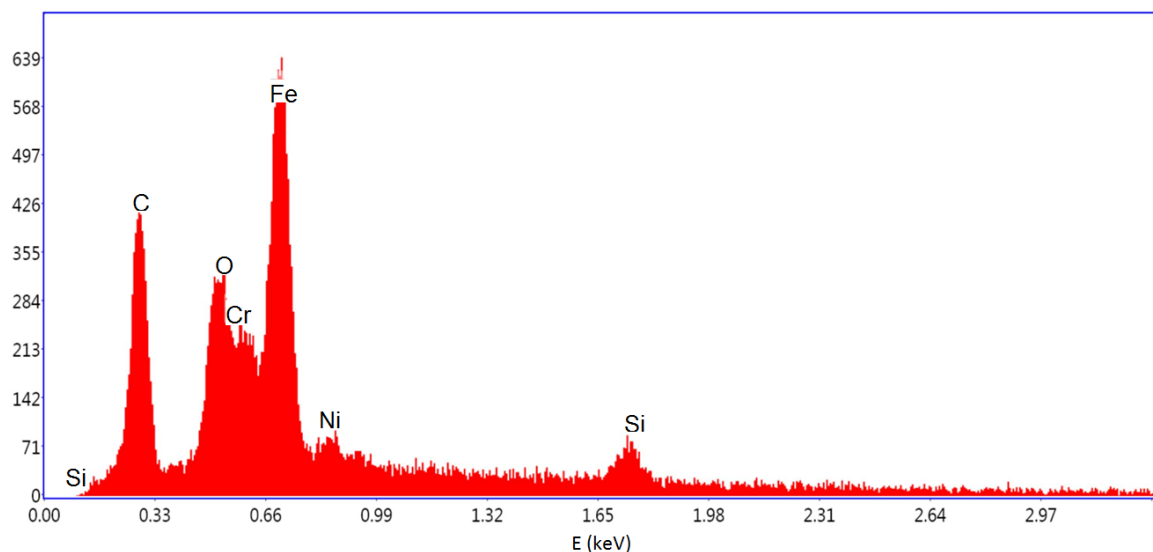
Během prvního testování se uvnitř cely napařil neznámý materiál, jak je zobrazeno na obrázku 3.5. Mělo se za to, že jde o zinek z průchodky, která má za úkol přivádět vysoké napětí na molybdenový kalíšek. Zinek se dříve běžně používal do vodičů vakuových průchodek, a tak bylo pravděpodobné, že se během zahřívání kalíšku s depozičním materiálem začne odpařovat. Proto byla průchodka vyměněna za jinou průchodku, která má vodivou část vyrobenou z molybdenu. Nicméně tím se problém nevyřešil.



Obrázek 3.5: Fotografie napařeného materiálu uvnitř cely využívající k ohřevu urychlených elektronů.

3.1. OHŘEV POMOCÍ URYCHLENÝCH ELEKTRONŮ

Proto byl materiál přenesen na křemíkový vzorek a podroben analýze na EDS², který je součástí rastrovacího elektronového mikroskopu FEI Verios 460L ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT. Naměřené spektrum je zobrazeno na obrázku 3.6. Píky uhlíku a kyslíku odpovídají kontaminaci z atmosféry a pík křemíku patří vzorku. Důležité jsou zde píky železa, niklu a chromu. Jsou to totiž prvky tvořící korozivzdorné oceli. Tudíž je vysoce pravděpodobné, že napařený materiál patří součástce realizující spojení mezi molybdenovým kalíškem a vakuovou průchodkou. Proto bylo upraveno uchycení kalíšku tak, aby byla součástka z korozivzdorného materiálu co nejdále od zahřívané části molybdenového kalíšku. Po změně již nedocházelo k tak rychlému napaření materiálu dovnitř cely. Nicméně po několika desítkách hodin provozu došlo k elektricky vodivému spojení tyčí držících vlákno a ostatních částí cely. Důvodem bylo vytvoření tenké vrstvy kovu na keramické izolaci.

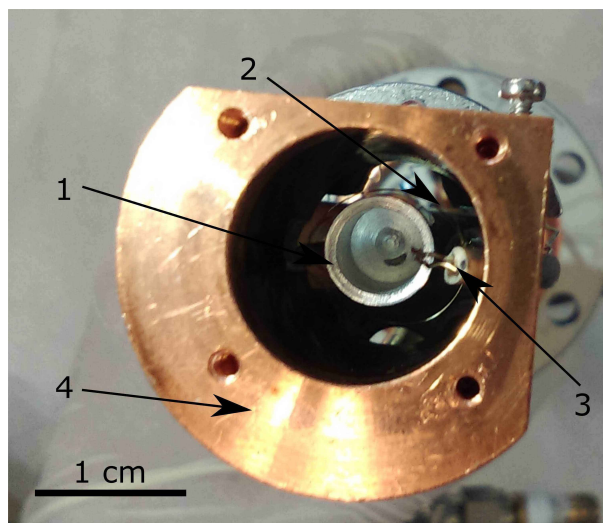


Obrázek 3.6: EDS spektrum napařeného materiálu uvnitř cely využívající k ohřevu urychlených elektronů. Spektrum naměřeno pomocí EDS analyzátoru, který je součástí rastrovacího elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.

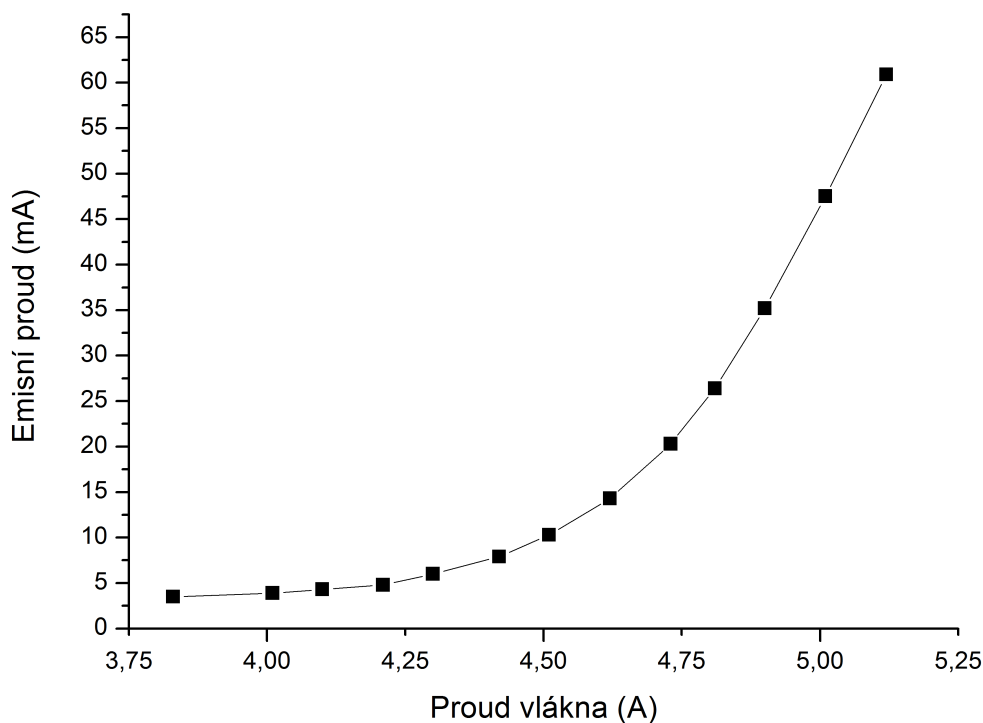
Nejproblematictější část sestavování cely bylo přivaření wolframového drátu k závitovým tyčím. Musí být dodržena taková vzdálenost drátu od kalíšku, aby nedocházelo vlivem teploty k deformaci vlákna a jeho následnému elektrickému spojení s kalíškem nebo měděným tělem. Během žhavení dochází k prodlužování a zvyšování pnutí uvnitř drátu. Vlivem těchto vlastností několikrát došlo ke kontaktu drátu s jinou částí cely, což vyvolalo zkrat. Jediným řešením je vyjmutí cely z komory a opětovné navaření drátu. Na obrázku 3.7 je zobrazeno finální uchycení žhaveného drátu uvnitř měděného těla cely.

Ohřev vlákna je nutné provádět velmi pomalu, jelikož prudké změny jeho teploty způsobují jeho křehnutí. Maximální proud, který vlákno vydrží je $I_m = 3$ A. V námi navrhovaném případě proud prochází dvěma vlákny, a tak se může použít proud až $I = 6$ A. Na obrázku 3.8 je znázorněna závislost emisního proudu vlákna na žhavicím proudu při napětí mezi kalíškem a vláknem $U = 1000$ V. Z grafu je patrné, že emise začíná při žhavicím proudu přibližně $I_v = 4$ A, poté poměrně prudce narůstá. Emise je tedy velmi závislá na žhavicím proudu, a proto je lepší určovat přesný výkon zdroje urychlovacím napětím.

²Z anglického „Energy-dispersive X-ray spectroscopy“.



Obrázek 3.7: Fotografie umístění wolframového drátu uvnitř cely: 1 - molybdenový kalíšek, 2 - wolframový drát, 3 - termočlánek a 4 - měděné tělo.



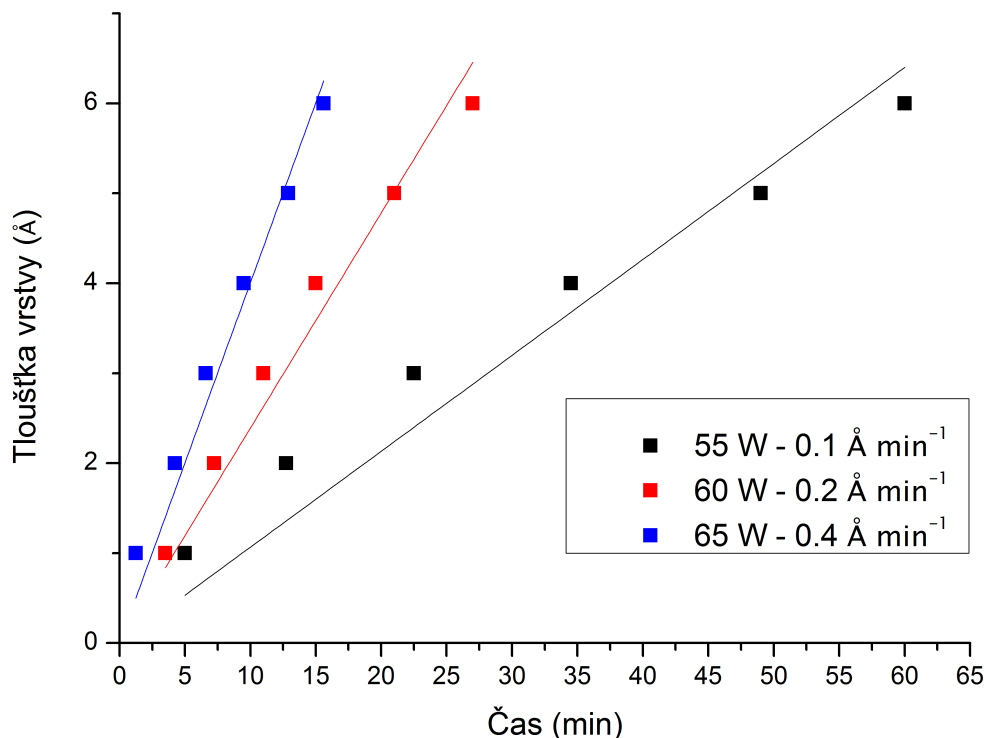
Obrázek 3.8: Závislost emisního proudu vlákna na žhavicím proudu při urychlovacím napětí $U = 1000$ V.

Ke kalibraci zdroje byla využita krystalová měrka typu STM-100. Toto zařízení měří frekvenční posuv monokrystalu křemíku, který je změněn hmotností nanesené vrstvy. Na základě frekvenčního posuvu, hustoty materiálu a z-faktoru³ se spočítá tloušťka nadeponované vrstvy. Kalibrace byla provedena za tlaku $p = 10^{-5}$ Pa pro tři různé výkony dodávané elektrony, a to 55 W, 60 W a 65 W, přičemž teploty udávané termočlánekem jsou 560 °C, 580 °C a 610 °C. Pomocí závislosti nadeponované vrstvy na čase byly vytvořeny

³Parametr elastických vlastností měřeného materiálu.

3.2. OHŘEV TEPELNÝM ZÁŘENÍM

tři kalibrační křivky, které jsou zobrazeny na obrázku 3.9. Z grafu je zřejmé, že rychlost depozice není lineárně závislá na výkonu.



Obrázek 3.9: Závislost nárůstu hliníkové vrstvy na čase pro efuzní celu využívající urychlených elektronů.

3.2. Ohřev tepelným zářením

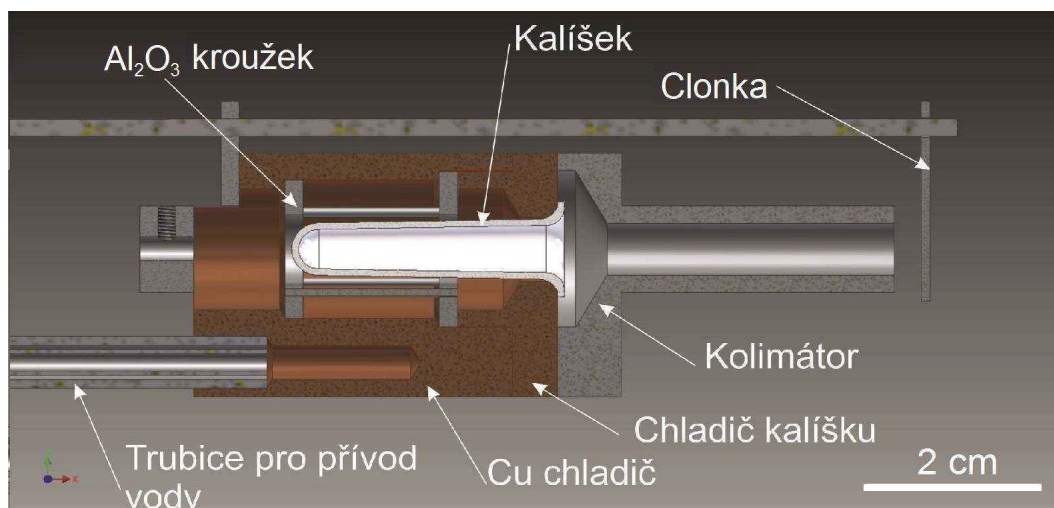
Ohřev tepelným zářením zajišťuje na rozdíl od ohřevu využívající urychlené elektrony poměrně rovnoměrné zahřívání kalíšku. Jeho výhodou je i potřeba jenom jednoho proudového zdroje a relativně jednoduché určování výkonu.

Konstrukce cely je znázorněna na obrázku 3.10. Hlavní částí ohřevu jsou dva Al_2O_3 kroužky, mezi nimiž je navinuto vlákno o tloušťce 0,15 mm. Pro vlákno byl shledán jako vhodný materiál tantal. Ten má podobnou teplotní výdrž jako wolfram, ale na rozdíl od něj je poměrně měkký, a tudíž ho lze jednoduše navléct mezi kroužky. Řešení konstrukce je zobrazeno na obrázku 3.11. Dráty přivádějící proud do tantalového drátu jsou vyvedeny otvorem směrem k přírubě. V této cele byly rovněž využity dva termočlánky typu K. Jeden je opět pro kontrolu teploty těla. Druhý je tentokrát umístěn na dnu kalíšku. Naměřená teplota tedy přímo odpovídá teplotě hliníku v kalíšku.

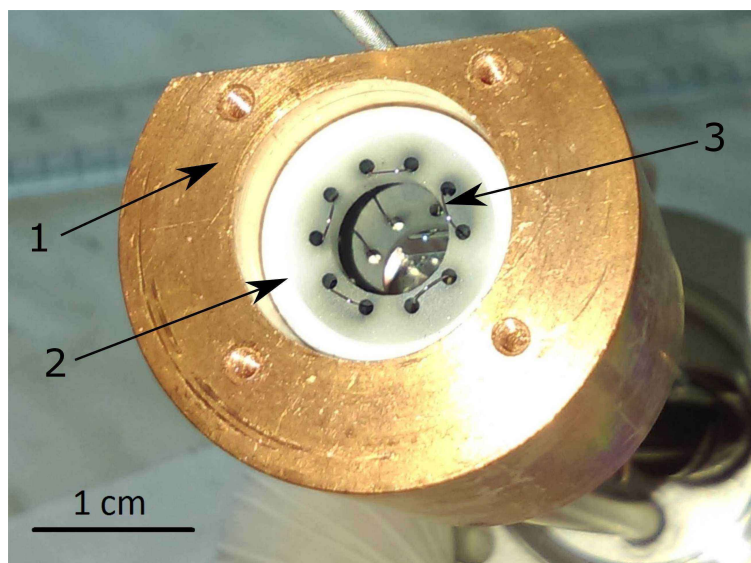
3.2.1. Kalibrace a testování

Kalibrace tohoto zdroje nebyla dokončena. Důvody, které k tomu vedly, jsou popsány v následujícím odstavci.

K dosažení potřebné teploty hliníku je nutno, aby drátem procházel proud asi 2 A. Nicméně této hodnoty nebylo dosaženo. Tantalový drát se totiž se zvyšující teplotou roztahuje a stává se měkkým. Vlivem těchto vlastností docházelo během testování k průhybu



Obrázek 3.10: Řez 3D modelem efuzní cely s ohřevem tepelným zářením. Provedeno v programu Autodesk Inventor 2012.

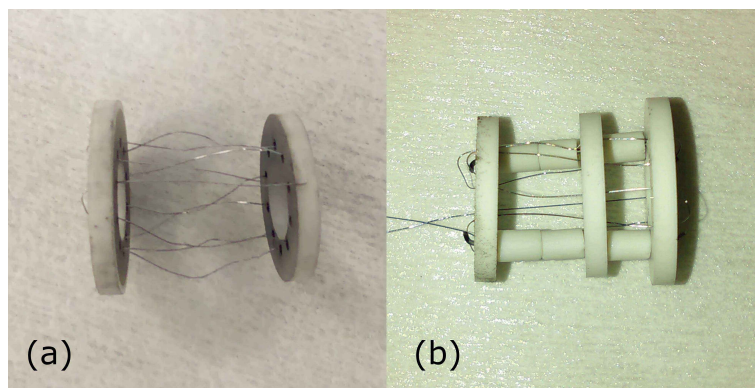


Obrázek 3.11: Fotografie vnitřní části efuzní cely sloužící k ohřevu, kde: 1 - měděné tělo, 2 - Al_2O_3 kroužek a 3 - tantalový drát.

vlákna a jeho následnému kontaktu s měděným tělem cely. Ohřev fungoval i nadále, ale přibližně 30 % dodávaného výkonu odebíralo přímo tělo. Proto byla navržena úprava uchycení tantalového vlákna. Původní řešení je zobrazeno na obrázku 3.12 (a), kde je patrné, že vlákno má poměrně velkou vůli pohybu. Na obrázku 3.12 (b) je nové konstrukční řešení. To má zajišťovat jak stálou vzdálenost mezi dvěma kroužky, tak částečně omezit možnosti prohýbání vlákna. Nicméně ani tato varianta nevedla k zamezení vzniku zkratů. Byla navrženo řešení, které počítá s větším průměrem drátu o tloušťce 0,4 mm místo původních 0,125 mm. Zvětšením tloušťky drátu by se mělo omezit deformaci drátu. Současně se zvýší pevnost části sloužící k ohřevu. Úprava rozměru tloušťky drátu povede k nutnosti využít proud kolem 8 A.

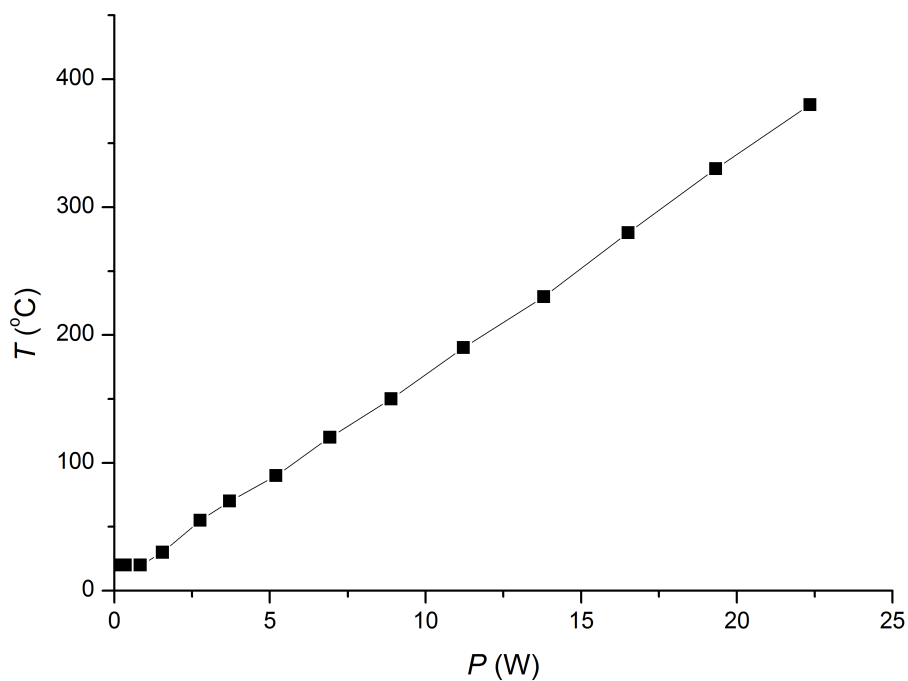
I přes nevyřešenou konstrukci byla získána nějaká data. Na obrázku 3.13 je znázorněna závislost teploty kalíšku na výkonu efuzní cely. Křivka končí u výkonu $p = 22 \text{ W}$, při němž došlo ke zkratu. Nejvyššího výkonu bylo dosaženo při 1,5 A. Z grafu je patrné, že teplota

3.2. OHŘEV TEPELNÝM ZÁŘENÍM



Obrázek 3.12: Fotografie části efuzní cely určené k ohřevu pomocí tepelného záření: (a) původní konstrukce a (b) navržená úprava.

roste lineárně s výkonem. Z vyobrazené závislosti lze vyvodit, že k dosažení teploty tání hliníku ($T_M = 660\text{ °C}$) je potřebný proud asi 1,9 A.

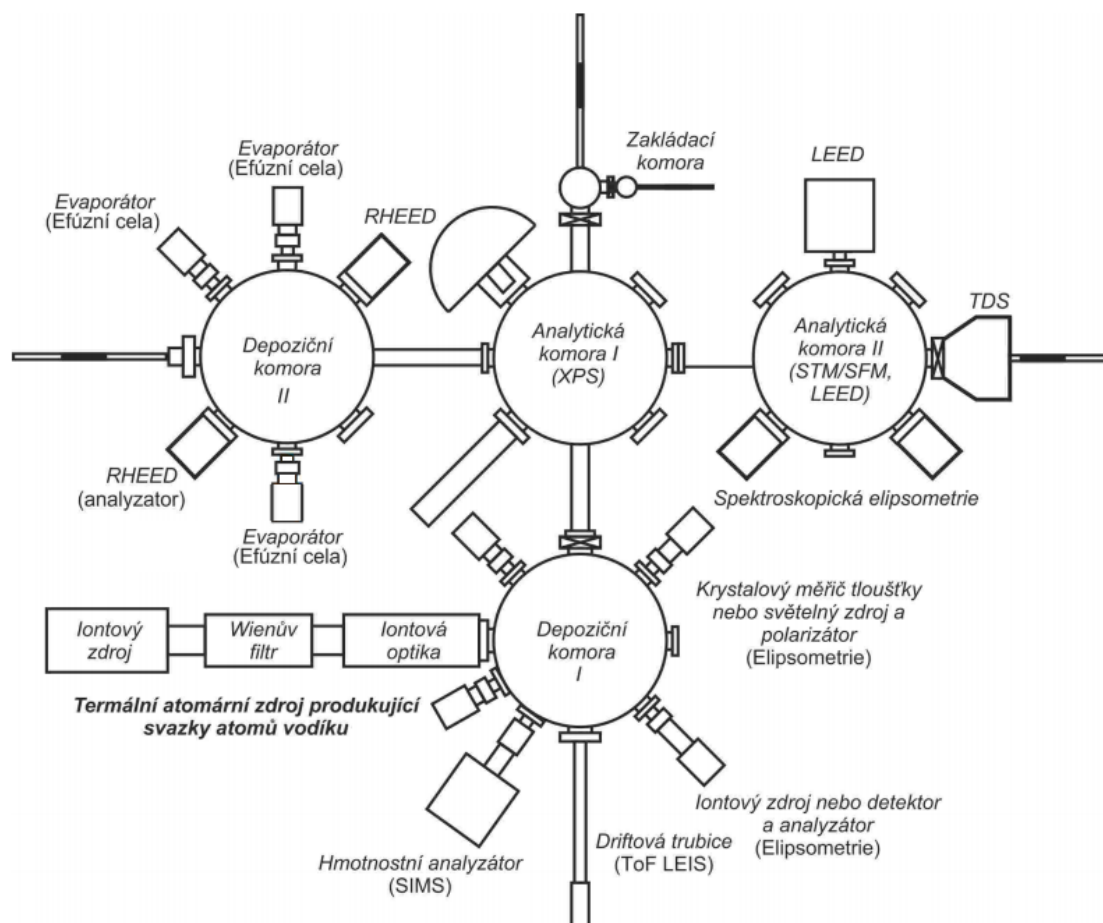


Obrázek 3.13: Závislost teploty kalíšku na výkonu efuzní cely využívající k ohřevu tepelného záření.

4. Příprava tenkých vrstev hliníku a nitridu hliníku

V této kapitole je popsána depozice tenkých vrstev hliníku a nitridu hliníku na různé substráty. Charakter struktur byl studován pomocí XPS, rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a mikroskopu atomárních sil (AFM).

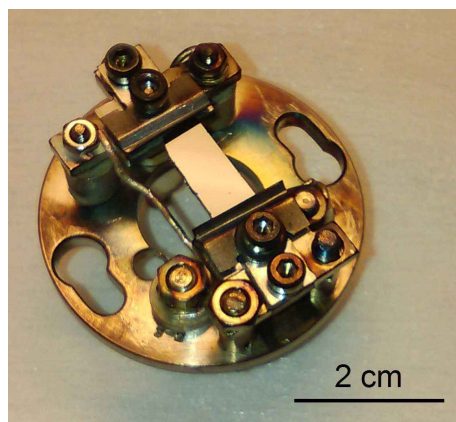
Experimenty probíhaly v komplexním UHV systému na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně, jehož schématické znázornění je na obrázku 4.1. Komplex se skládá ze čtyř hlavních UHV komor, z nichž jsou dvě depoziční a dvě analytické. Součástí je také komora na zakládání vzorků. Ta je nezbytná proto, aby nedocházelo ke zbytečnému zavzdušňování, a tím i kontaminaci komor. Depoziční komora II slouží pro přípravu tenkých vrstev polovodičových materiálů pomocí efuzních cel. K podobnému účelu je i depoziční komora I s tím rozdílem, že se zde nachází navíc iontové zdroje. Analytická komora I obsahuje pouze XPS, současně slouží jako „rozcestí“ do zbylých částí komplexu.



Obrázek 4.1: Schématické znázornění komplexního UHV systému na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Vzorky určené k depozici nebo analýze musí být v aparatuře umístěny na paletce, která je zobrazena na obrázku 4.2. Ta je vhodná pro uchycení na magnetická manipulační ramena, která slouží k přenášení vzorků mezi komorami. V komplexu je udržovaný stálý tlak mezi 10^{-7} Pa a 10^{-8} Pa.

4.1. DEPOZICE HLINÍKU



Obrázek 4.2: Fotografie paletky se vzorkem

4.1. Depozice hliníku

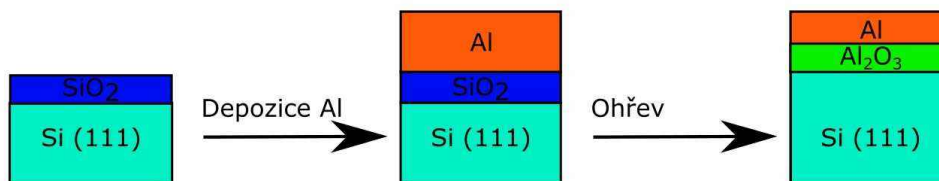
4.1.1. Depozice na křemík s nativním oxidem křemíku

Depozice byla prováděna pomocí efuzní cely využívající k ohřevu materiálu urychlených elektronů v depoziční komoře II, popsané v v odstavci 3.1

Materiál vzorků určených k experimentu byl zvolen křemík Si(111) s 2nm nativní vrstvou oxidu, kterým se křemík pasivuje. Na jeho povrchu bývají zpravidla adsorbované různé nečistoty z atmosféry. Zejména se jedná o uhlíkaté sloučeniny, které jsou v experimentech nežádoucí. K jejich odstranění bylo provedeno žíhání vzorku na teplotu 450 °C. Během žíhání nesmí být ale překročena teplota 550 °C, při níž dochází k degradaci nativního oxidu na povrchu.

Depozice za různých teplot

Vzorky byly žíhány při teplotě 450 °C po dobu minimálně dvou hodin, čímž došlo k odstranění nasorbovaných nečistot na povrchu substrátu Si(111) s nativním SiO₂. Byly provedeny depozice na čtyři substráty za různých teplot, konkrétně 20 °C, 200 °C, 300 °C a 400 °C. Postup a parametry depozice byly pro všechny experimenty totožné. Schematické znázornění postupu je zobrazeno na obrázku 4.3. Depozice hliníku probíhala rychlostí 0,4 Å min⁻¹ po dobu 30 minut. Výsledná tloušťka vrstvy tedy činila 1,2 nm; při mřížkové konstantě 4,05 Å to odpovídá třem monovrstvám.



Obrázek 4.3: Schématické znázornění postupu při vytváření tenkých vrstev hliníku na nativním oxidu křemíku.

Po depozici hliníku bylo provedeno in-situ měření XPS spekter. Následné fitování naměřených dat bylo provedeno pomocí tří píků: Al 2p (atomy na rozhraní kovového a oxidovaného hliníku), Al 2p ox (oxid hliníku) a Al 2p dublet (dublet kovového hliníku) skládající se z píků Al 2p_{3/2} a Al 2p_{1/2}. Parametry píků jsou vypsány v tabulce 4.1. Na-

4. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV HLINÍKU A NITRIDU HLINÍKU

fitovaná spektra jsou zobrazena na obrázku 4.4. Vazebná energie kovového hliníku byla 72,5 eV. Ze spekter byl rovněž určen chemický posuv Al_2O_3 v Al 2p píku o velikosti 2,5 eV. Atomům hliníku na rozhraní kovového hliníku a Al_2O_3 odpovídá posuv 1,3 eV. Pík křemíku Si 2p obsahuje pouze spektrum kovového křemíku. Výjimkou je depozice za pokojové teploty, kde je přítomno přibližně 17 % SiO_2 . Nepřítomnost píku oxidu křemíku je způsobena reakcí oxidu křemičitého s hliníkem popisované v odstavci 1.1.1. Z naměřených dat je patrná velká teplotní závislost poměru kovového hliníku a jeho oxidu Al_2O_3 . Koncentrace jednotlivých složek Al 2p píku je znázorněna na obrázku 4.5. Obsah kovového hliníku s rostoucí teplotou substrátu klesá, současně se zvyšuje podíl oxidu hlinitého. Naproti tomu atomy na rozhraní zaujímají stále přibližně objem po celou dobu. Tento jev odpovídá rovnoměrné oxidaci hliníku směrem zespodu, tzn. od substrátu.

Pík	Pozice (eV)	GP-FWHM (eV)	LP-FWHM (eV)	Asymetrie
Al 2p _{3/2}	72,14	0,64	0,31	0,19
Al 2p _{1/2}	72,54	0,73	0,03	0,19
Al 2p	73,64	1,91	0,91	0,05

Tabulka 4.1: Použité fitovací parametry píku Al 2p, kde je GP-FWHM a LP-FWHM gaussovské (respektive lorentzovské) rozšíření svazku.

Vzorky byly analyzovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L. Během získávání snímků bylo použito urychlovací napětí 5 kV a proud svazku 50 pA. Pořízené topografie jsou zobrazeny na obrázku 4.6. Na snímcích je zřetelný ostrůvkový růst hliníku na SiO_2 , přičemž velikost a hustota ostrůvků závisí na teplotě během depozice. Na obrázku 4.7 je znázorněn histogram závislosti počtu ostrůvků hliníku na velikosti jejich průměru. Z dat je patrná závislost velikosti ostrůvků na teplotě substrátu, přičemž vyšším teplotám odpovídá větší průměr ostrůvků. Současně je při vysokých teplotách velikost ostrůvků rovnoměrněji rozdělena.

Během experimentů probíhaly v komoře depozice organokovových látek. Ty měly za následek zvýšenou kontaminaci vzorků uhlíkem. Proto byla efuzní cela přesunuta do depoziční komory I. Vlivem toho byla snížena kontaminace uhlíkem. Rovněž bylo dosaženo nižších tlaků během depozice.

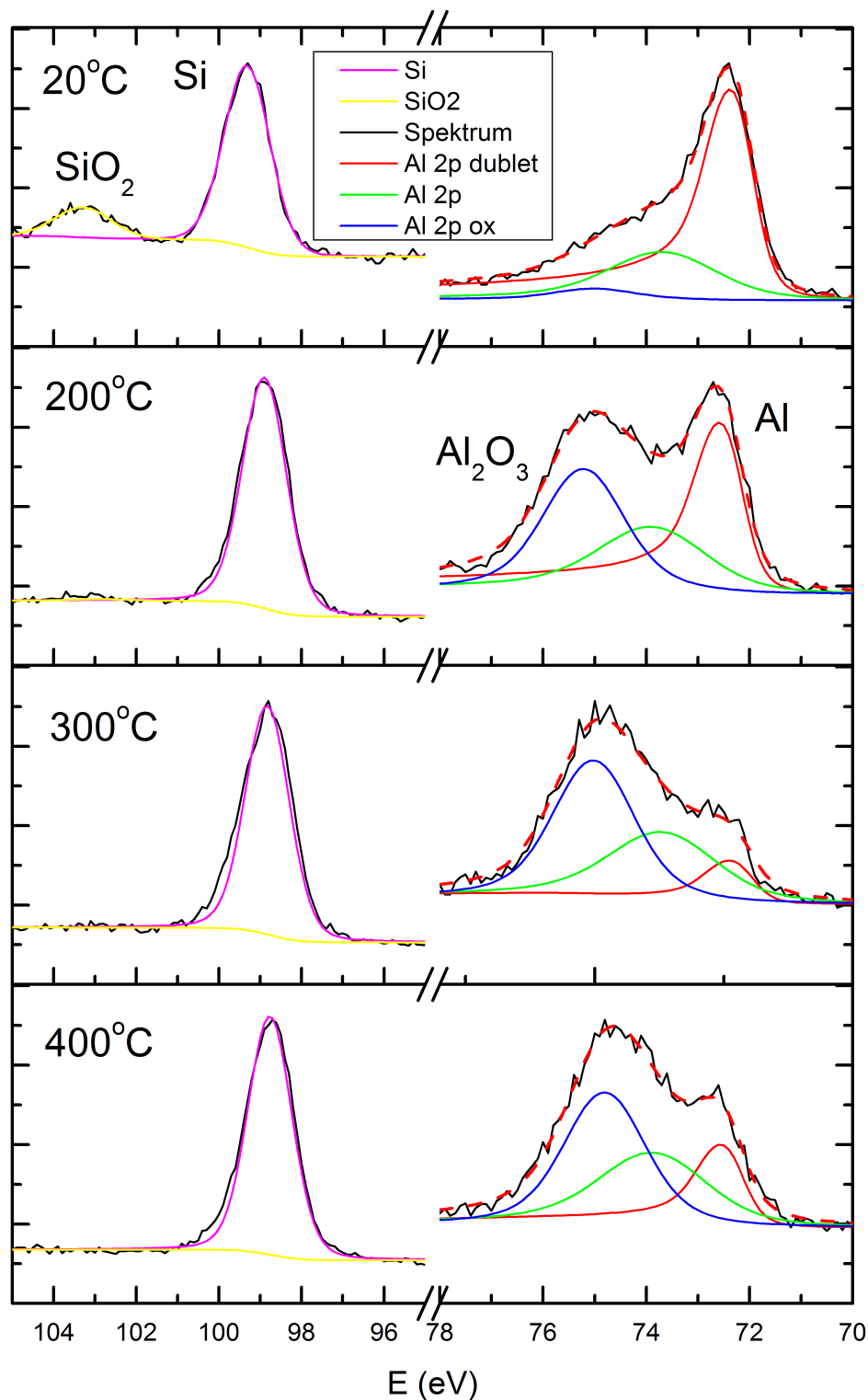
U depozice za teploty 300 °C je obsah hliníku nižší, než se dá předpokládat z ostatních bodů křivky. Proto byla provedena nová depozice, po níž byla provedena analýza pomocí XPS. Výsledné spektra píku Al 2p jsou na obrázku 4.8. Pík obsahuje 29 % oxidu hliníku, přičemž se na XPS spektru neobjevily vazby odpovídající atomům na rozhraní hliníku.

Na obrázku 4.9 je zobrazen snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu spolu s histogramem udávající závislost četnosti ostrůvků na jejich průměru. Ostrůvky hliníku jsou zde podstatně větší než bylo v předchozích experimentech. Nejvyšší četnosti dosahují u průměru 30 nm, což je oproti 13 nm z předchozího experimentu znatelný nárůst. Větší ostrůvky jsou pravděpodobně důsledkem menší vzdálenosti ústí kolimátoru cely a vzorku. Vlivem toho bylo dosaženo vyšších depozičních rychlostí, což mělo za následek větší pokrytí křemíkového substrátu hliníkem, a tím i nárůstu plochy ostrůvků.

Žíhání substrátu s nadeponovaným hliníkem

Pro získání představy o teplotní/časové závislosti oxidování hliníku přebíráním kyslíku z oxidu křemičitého byl proveden následující experiment. Křemík Si(111) byl žíhán při teplotě 450 °C po dobu dvou hodin. Poté na něj byly za pokojové teploty nadeponovány tři

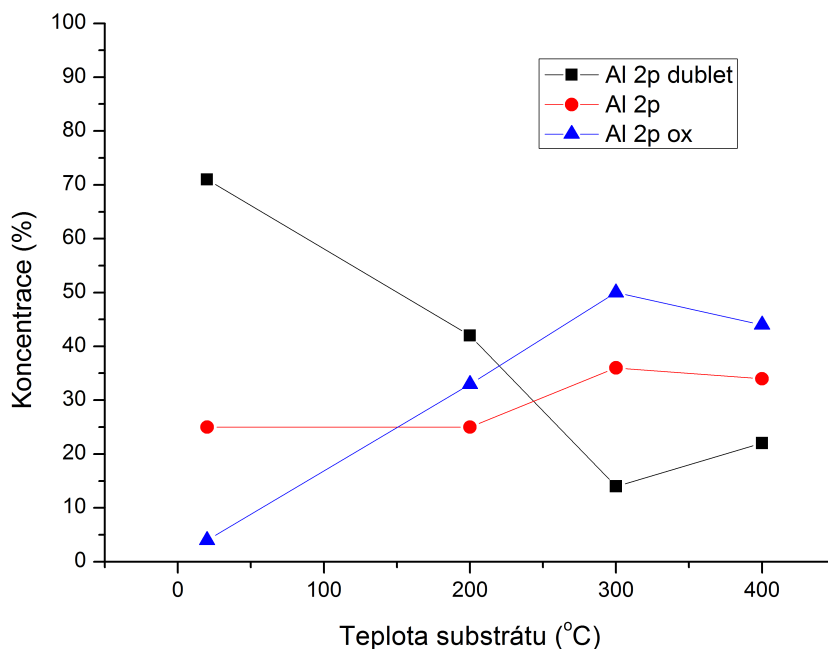
4.1. DEPOZICE HLINÍKU



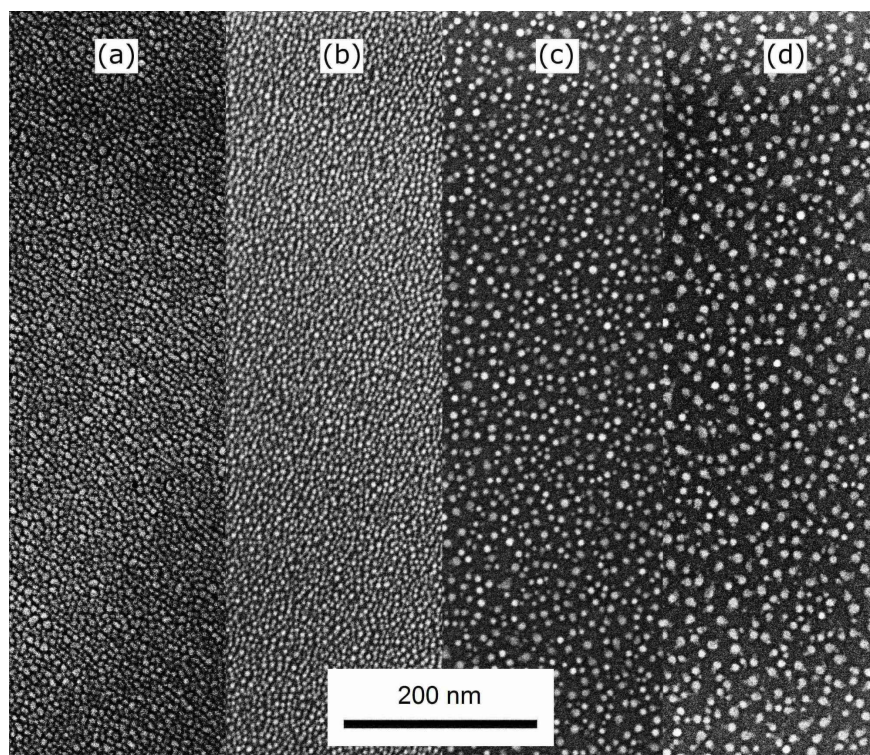
Obrázek 4.4: XPS spektra píku hliníku Al 2p a křemíku Si 2p po depozici 3 monovrstev hliníku za různých teplot substrátu Si(111) s nativní vrstvou SiO₂.

monovrstvy hliníku. Následně bylo změřeno XPS spektrum vzorku, přičemž před každým měřením byl vzorek žíhán po dobu dvou minut. Na obrázku 4.10 je znázorněna závislost koncentrace hliníku a oxidů hliníku v Al 2p píku na žíhací teplotě. Do grafu je také vynešena koncentrace SiO₂ v píku křemíku Si 2p. Z obrázku je zřejmé, že při nízkých teplotách

4. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV HLINÍKU A NITRIDU HLINÍKU



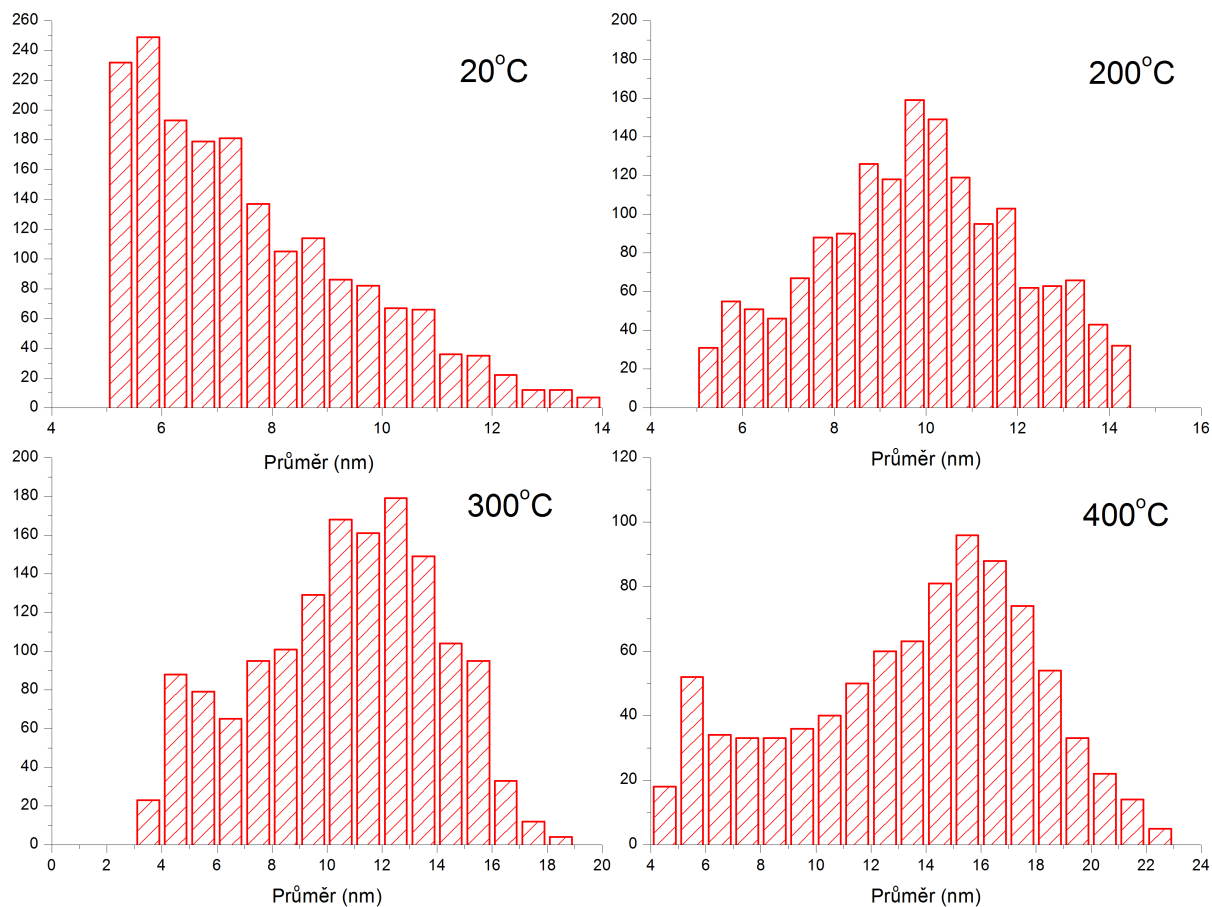
Obrázek 4.5: Složky Al 2p píku XPS spektra pro různé teploty substrátu během depozice hliníku na nativní oxid křemíku.



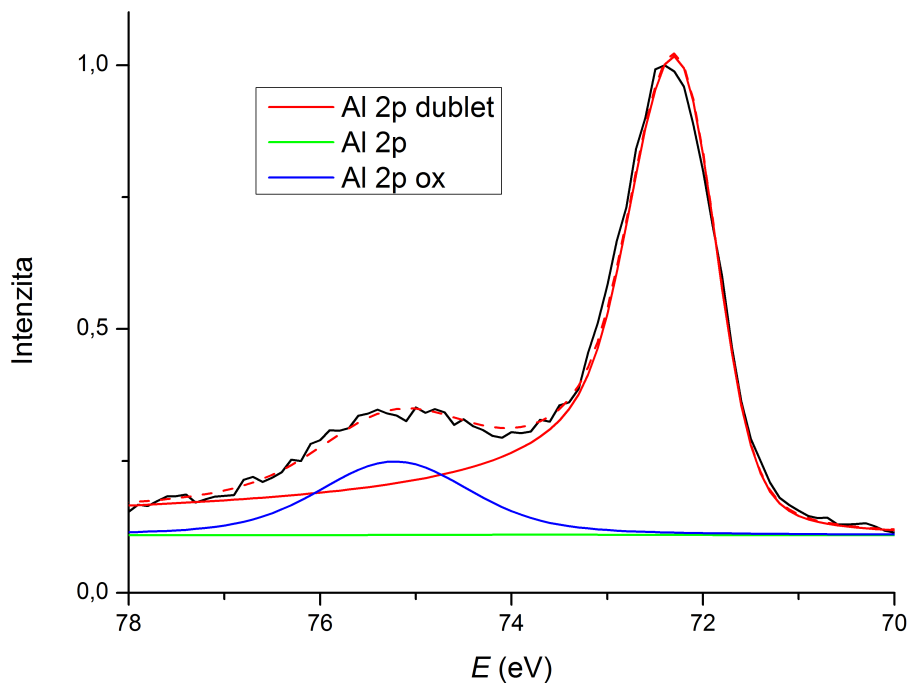
Obrázek 4.6: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu nadeponovaného hliníku na nativním oxidu křemíku za teploty (a) 20 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C a (d) 400 °C. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

k oxidaci nedocházelo, to je patrné z křivky Al 2p dublet. Nejprve dochází ke vzniku vazeb, které jsou typické pro atomy hliníku na rozhraní kovového hliníku, v grafu jsou znázorněny červeně. Současně začíná ubývat koncentrace SiO_2 v Si 2p píku. Od teploty

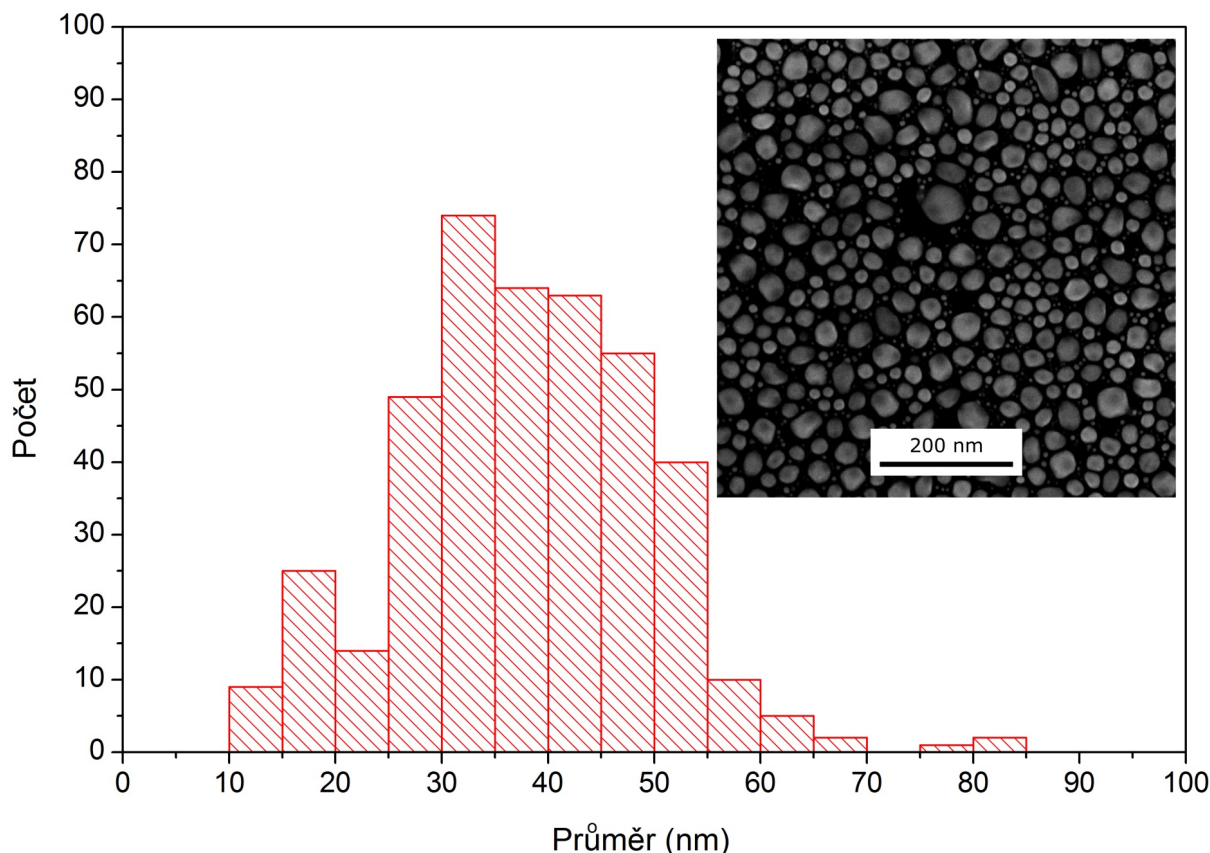
4.1. DEPOZICE HLINÍKU



Obrázek 4.7: Histogram závislosti počtu ostrůvků na jejich ploše pro hliník nadeponovaný na nativním oxidu křemíku.



Obrázek 4.8: XPS spektra píku hliníku Al 2p po depozici 3 monovrstev hliníku za teploty substrátu 300 °C.



Obrázek 4.9: Histogram závislosti počtu ostrůvků na jejich velikosti pro hliník nadeponovaný při teplotě substrátu 300 °C. Snímek pořízen rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

250 °C nastává oxidace hliníku, přičemž se rovněž zvyšuje koncentrace atomů na rozhraní. S ubývajícím obsahem oxidu křemičitého dochází ke zpomalování oxidace hliníku. Snížená rychlost reakce může být rovněž způsobena zvyšující se tloušťkou vrstvy Si/Al₂O₃.

4.1.2. Depozice na křemík Si(111) 7 × 7

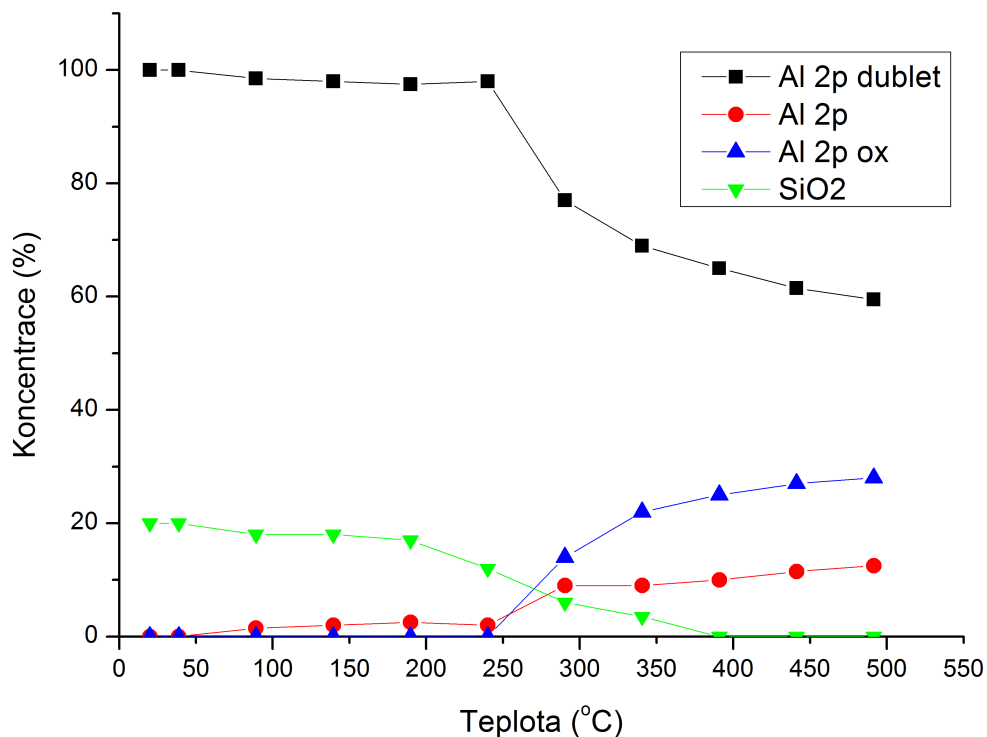
V předchozím odstavci byla popsána depozice hliníku na substrát křemíku Si(111) s nativním oxidem. Pro některé aplikace je však potřebné znát chování hliníku i na čistém křemíku. Pro získání přímého porovnání růstu na křemíku a oxidu křemíku byly podmínky depozice zvoleny stejné jako v předchozím experimentu.

Na křemíkovém substrátu se běžně nachází vrstva nativního oxidu, tu je tedy nutno odstranit. Vzorek se nejprve žíhá několik hodin při teplotě kolem 500 °C, aby se odstranily nečistoty z povrchu. Poté je vzorek takzvaně „fleşován“¹, schéma tohoto procesu znázorněno na obrázku 4.11. Při tomto procesu je vzorek udržován při teplotě přibližně 700 °C a několikasekundovými pulzy každou minutu zahříván na 1250 °C. Tento proces se opakuje několik desítek minut. Výsledkem bývá čistý povrch křemíkového substrátu.

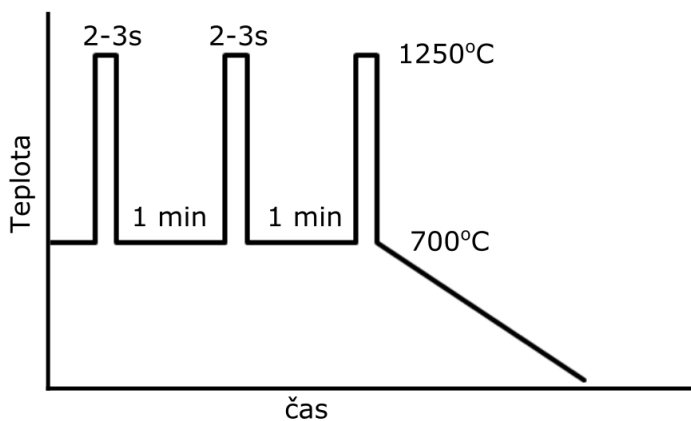
Na flešovaný křemík o teplotě 300 °C byly nadeponovány tři monovrstvy hliníku rychlostí 0,4 Å min⁻¹. Po depozici bylo in-situ změřeno XPS spektrum. Získané XPS spektrum je zobrazeno na obrázku 4.12, současně jsou na něm vyznačeny píky hliníku Al 2p a kře-

¹Z anglického slova „*flashing*“.

4.1. DEPOZICE HLINÍKU



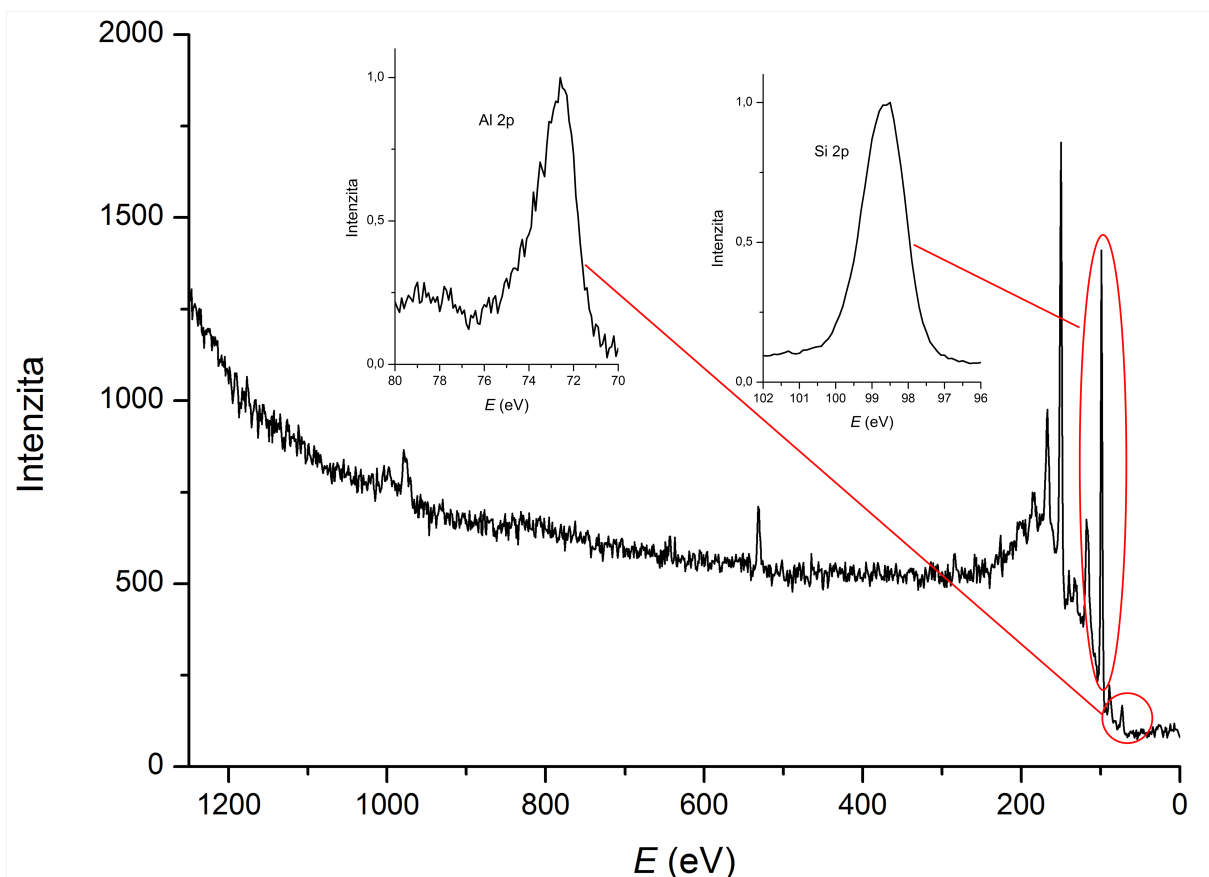
Obrázek 4.10: Závislost koncentrace hliníku a oxidů hliníku v Al 2p píku a koncentrace SiO₂ v píku křemíku Si 2p na žíhací teplotě (vzorek křemíku Si(111) s nativním oxidem).



Obrázek 4.11: Schéma flešování křemíku.

míku Si 2p. Na spektru píku křemíku Si 2p lze vidět pouze složku patřící čistému křemíku. Ve spektru hliníku Al 2p je kromě výrazného píku patřící kovovému hliníku patrný i malý pík, který je pravděpodobně důsledkem nedokonalého flešování vzorku.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byl pořízen snímek, který je zobrazen na obrázku 4.13. Velké světlé struktury na snímku představují ostrůvky hliníku. Ty jsou v porovnání s ostrůvky hliníku, které jsou popisovány v odstavci 4.1.1, znatelně větší a dále od sebe. Během procesu flešování vznikají na křemíku terasy, jejichž vysoká koncentrace značí nedokonale vyčištěný povrch. Právě u těchto teras lze nalézt nejvíce hliníkových ostrůvků. Tyto struktury jsou patrné i na obrázku. Shluky malých kulatých útvarů jsou zbytky karbidu křemíku SiC, tzv. „pinks“ po nedokonalém flešování vzorku.



Obrázek 4.12: XPS spektrum hliníku na flešovaném křemíku. Detaily píků hliníku Al 2p a křemíku Si 2p.

Do histogramu na obrázku 4.14 byla zanesena závislost četnosti ostrůvků hliníku na jejich průměru. Nejčetnější průměr ostrůvků je 60 nm. V porovnání s ostrůvky na SiO₂ jsou však dále od sebe.

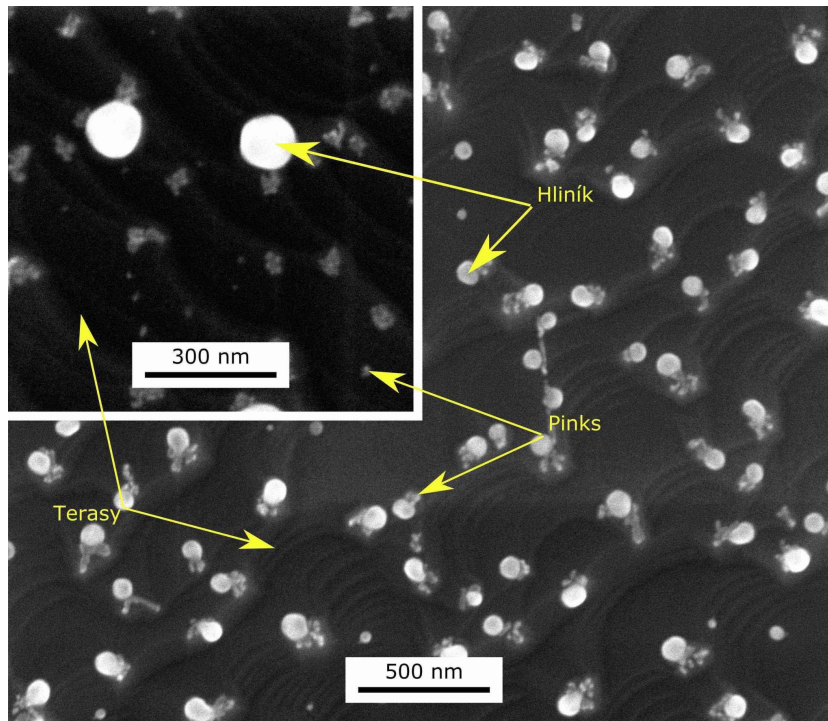
4.1.3. Depozice na grafen

Oxidace hliníku ze substrátu SiO₂ může být v některých případech nežádoucí. Naproti tomu odstranění oxidu může být někdy problematické, ne-li neproveditelné. Z tohoto důvodu se jeví grafen jako vhodná difuzní bariéra, která by mohla zabránit oxidaci. Proto byl proveden následující experiment.

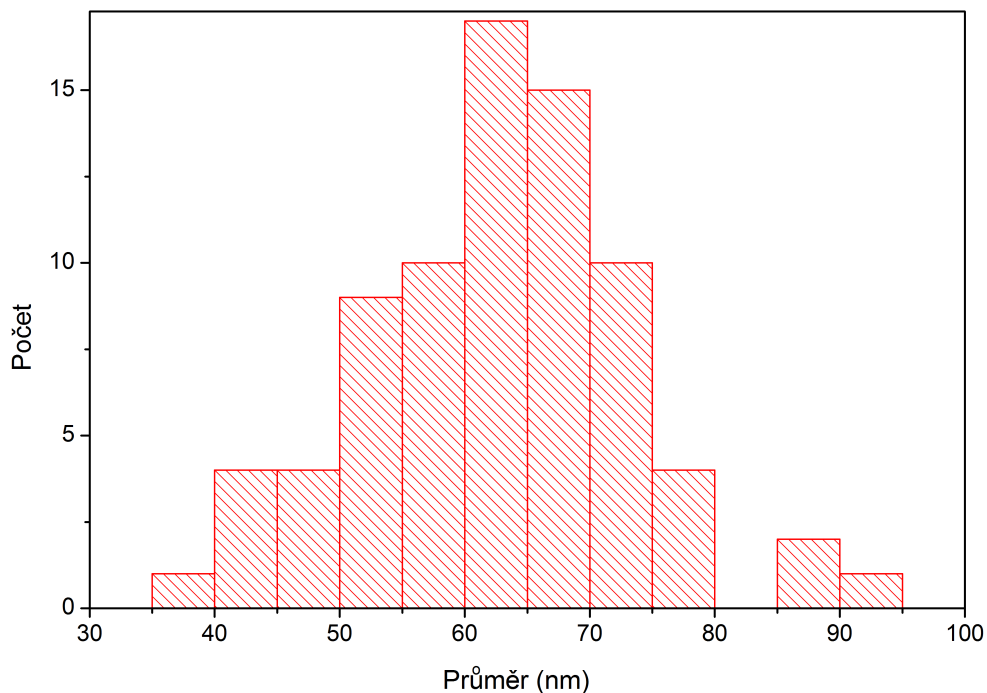
Grafen byl pro tento experiment vyroben Bc. Stanislavem Bárdym metodou CVD². Ta se od PVD liší tím, že během depozice probíhají chemické reakce. Příprava CVD grafenu probíhala ve vakuové komoře. Schematický postup přípravy je znázorněn na obrázku 4.15. Nejprve byla v atmosféře vodíku H₂ žhánána měděná folie při teplotě $T \sim 1000^\circ\text{C}$. Následně byl do komory pouštěn metan CH₄, který slouží jako prekurzor pro grafen. Ten byl u povrchu žhánané folie pyrolyticky rozložen na uhlík a vodík, přičemž vodík zůstával v plynné formě a uhlík ulpíval na mědi ve formě grafenu. Po ochlazení a vyjmutí vzorku z komory byl následně na povrch vzorku nanesen polymethylmetakrylát (PMMA), který slouží jako podpora grafenu při dalším kroku. Poté byl vzorek vložen do roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého Fe(NO₃)₃·9H₂O, který slouží k odleptání mědi. Na hladině

² z anglického „Chemical vapour deposition“ - chemická depozice z plynné fáze

4.1. DEPOZICE HLINÍKU



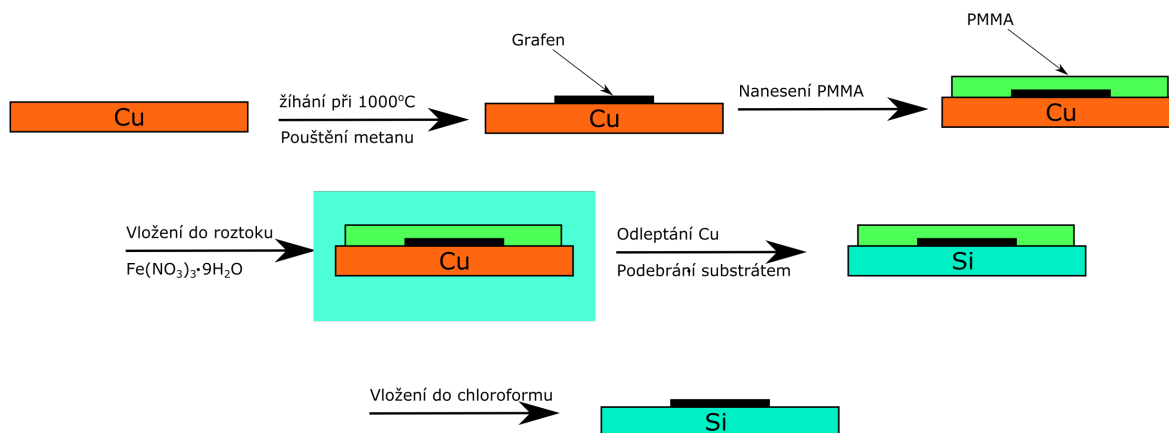
Obrázek 4.13: Snímek hliníku na flešovaném křemíku. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.



Obrázek 4.14: Histogram závislosti počtu ostrůvků hliníku na substrátu Si(111) 7×7 na jejich velikosti.

poté zůstal plavat grafen s podpůrnou vrstvou PMMA, který byl podebrán křemíkovým substrátem. Následně byl vzorek vložen na hodinu do chloroformu, kde bylo PMMA odleptáno [31].

4. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV HLINÍKU A NITRIDU HLINÍKU



Obrázek 4.15: Schéma přípravy CVD grafenu.

Popsaným způsobem byla na substrát křemíku Si(111) s nativní vrstvou oxidu SiO_2 nanášena vrstva polykrystalického CVD grafenu. Vzorek byl následně žhán v UHV podmínkách při teplotě $T = 450^\circ\text{C}$ po dobu $t = 12$ hodin. Následně na něj byly nanášeny tři monovrstvy hliníku rychlostí $0,4 \text{ Å min}^{-1}$ při teplotě substrátu $T = 300^\circ\text{C}$.

Získaná XPS spektra píků hliníku Al 2p, křemíku Si 2p a uhlíku C 1s jsou zobrazena na obrázku 4.16. Při depozici hliníku na nativní oxid křemíku za 200°C všel SiO_2 zreagoval s hliníkem a zůstal jen čistý křemík, viz odstavec 4.1.1. Zde i při teplotě substrátu 300°C zůstává v píku křemíku Si 2p stále patrná část patřící SiO_2 . Rozdíl je patrný rovněž v píku hliníku Al 2p, který obsahuje asi 15 % Al_2O_3 , narozdíl od předešlých experimentů, kde byl obsah oxidu hliníku při depozici na substrát Si(111) s nativním oxidem SiO_2 o teplotě 300°C mezi 29 % a 50 %. Tvar píku uhlíku C 1s zůstává i po depozici stejný, což značí, že křemík ani hliník nebyl na grafen chemicky navázán.

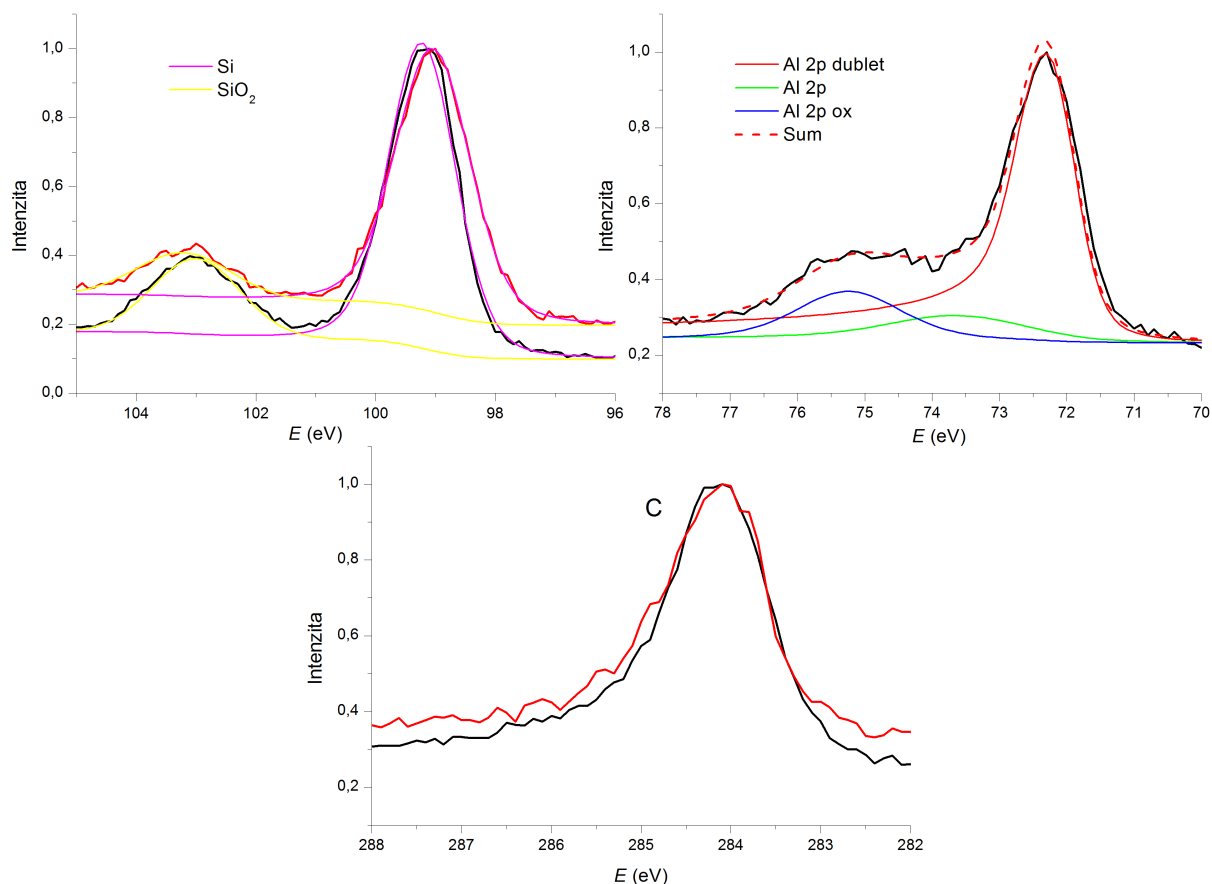
Úbytek oxidovaného hliníku má dvě pravděpodobné příčiny. Jedním z nich jsou defekty v polykrystalu grafenu. V nich dochází ke kontaktu SiO_2 s hliníkem a jeho následné oxidaci. Druhým důvodem je, že zdroj rentgenového záření má na vzorku větší stopu, než je velikost grafenové vločky. Vlivem toho jsou elektrony emitovány i mimo grafen, kde je ve velkém množství zastoupen oxid hlinitý. Z těchto výsledků vyplývá, že grafen významně zabraňuje reakci hliníku s SiO_2 .

Hliník roste ostrůvkově jak na nativním SiO_2 , tak i na grafenu, jak ukazuje SEM měření. Porovnání ostrůvků hliníku na grafenu a oxidu křemíku je na obrázku 4.17. Je z něj patrné, že na grafenu dosahují hliníkové ostrůvky větších rozměrů.

Rozdělení velikosti ostrůvků v závislosti na jejich počtu je znázorněno na histogramu na obrázku 4.18. Na SiO_2 jsou nejvíce zastoupeny ostrůvky s průměrem 9 nm až 10 nm, kdežto na grafenu 11 nm. Hlavním rozdílem je ale rozptýl jejich velikosti. Zatímco na SiO_2 dosahují průměru nanejvýš 13 nm, na grafenu je to až 19 nm.

Pro potvrzení předpokladu tvorby difuzní bariéry pomocí grafenu byl navrhnut experiment znázorněný na obrázku 4.19. Na vzorek křemíku Si(111) byly nanášeny monokrystaly grafenu. Po depozici hliníku za teploty 300°C by podle našeho předpokladu mělo docházet k oxidaci hliníku pouze mimo grafen. Tento experiment měl být proveden na zařízení Kratos Analytical Axis Supra, které umožňuje pomocí XPS vytvořit mapu složení povrchu substrátu s laterálním rozlišením až $15 \mu\text{m}$. Na výsledných snímcích měly být v místech s grafenem pozorovány oxid křemíku a kovový hliník. Mimo grafen měl být naměřen čistý

4.2. PŘÍPRAVA ULTRATENKÝCH VRSTEV NITRIDU HLINÍKU



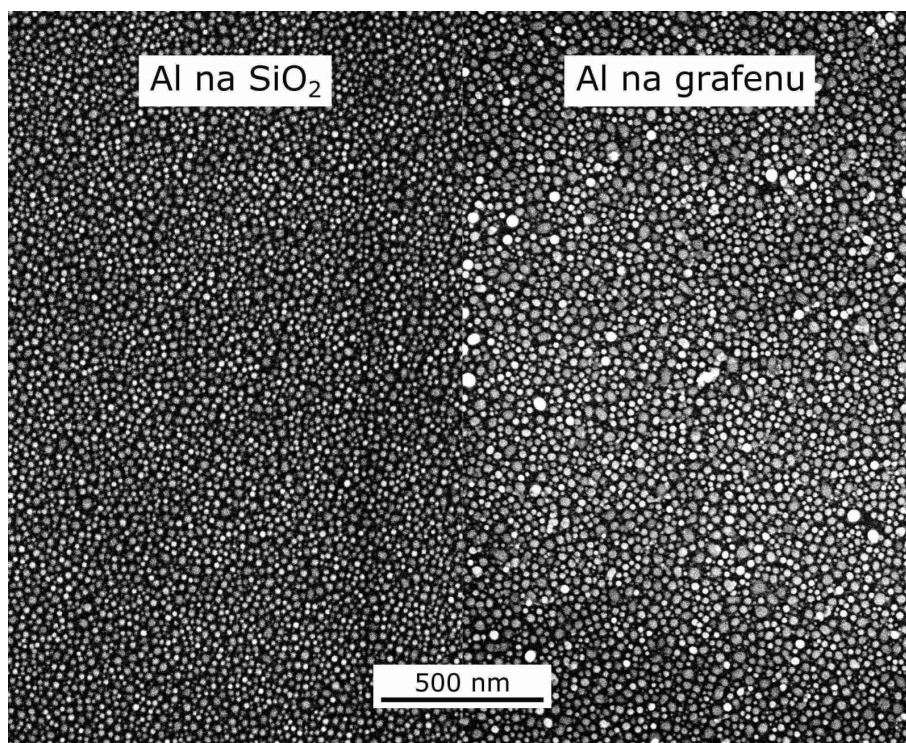
Obrázek 4.16: XPS spektrum povrchu vzorku s grafenem na němž je nadeponovaný hliník. Grafy obsahují spektra křemíku Si 2p, hliníku Al 2p a uhlíku C 1s.

křemík a oxid hlinitý. Tento experiment byl připraven, ale z důvodu závady na zařízení nebyl proveden. Nicméně bude předmětem dalšího studia interakce hliníku s SiO₂.

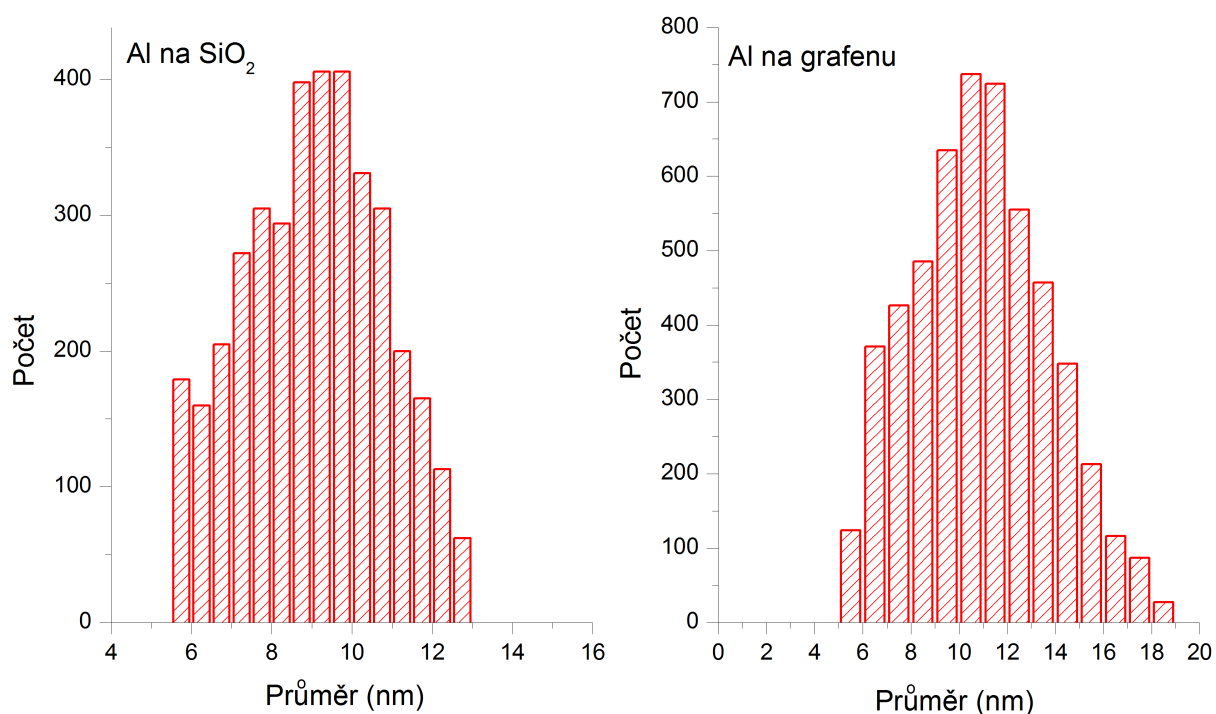
4.2. Příprava ultratenkých vrstev nitridu hliníku

V následujícím odstavci je popsána snaha o přípravu nitridu hliníku se strukturou grafenu popisovaného v odstavci 1.2.2. AlN byl připravován pomocí efuzní cely využívající urychlených elektronů a dusíkového iontového zdroje v UHV komoře na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Jako metoda přípravy nitridu hliníku byla zvolena nitridace ze substrátu nitridu křemíku Si₃N₄. Celý postup je schématicky shrnut na obrázku 4.20. Materiálem substrátu pro depozici byl zvolen křemík Si(111) s nativní vrstvou SiO₂. Tato vrstva byla pro experiment nežádoucí, protože by kvůli kyslíku v ní obsaženém došlo k oxidování hliníku. Proto byla tato vrstva flešováním odstraněna, viz odstavec 4.1.2. Příprava ultratenké nitridové vrstvy probíhala za teploty substrátu 930 °C, kdy na ni dopadaly dusíkové ionty o energii $E = 50 \text{ eV}$ po dobu jedné hodiny. Proudová hustota dusíkových iontů byla $j = 650 \text{ nA cm}^{-2}$. Tímto procesem vznikla vrstva nitridu křemíku, tak jak ukazuje XPS měření. Po nitridaci byly za pokojové teploty nadeponovány 3 monovrstvy hliníku rychlostí $0,4 \text{ Å min}^{-1}$. Aby došlo k reakci mezi Si₃N₄ a Al bylo nutné zahřát vzorek na teplotu 930 °C.



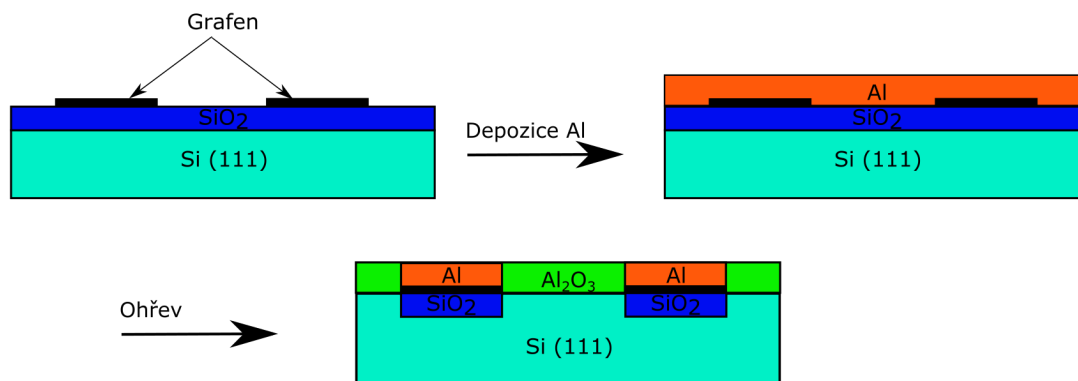
Obrázek 4.17: Snímek hliníku na SiO_2 a grafenu. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.



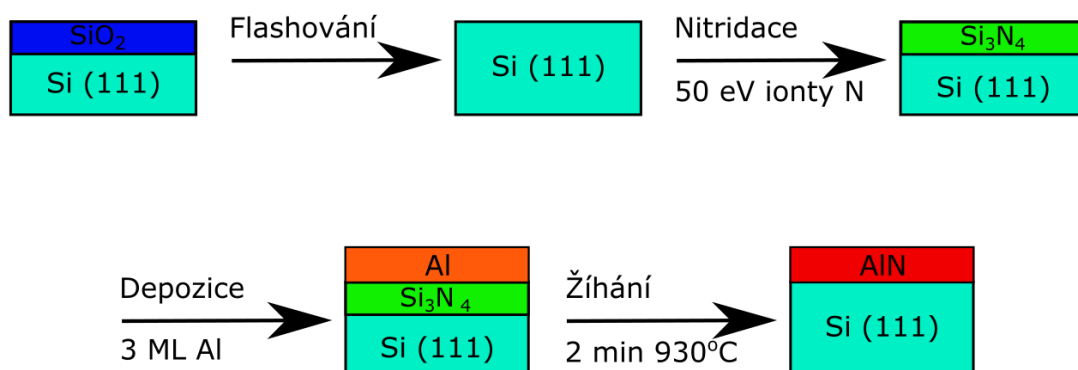
Obrázek 4.18: Histogram závislosti četnosti zrn na jejich velikosti pro hliník na SiO_2 a grafenu.

Mezi jednotlivými kroky byla provedena XPS měření. Jejich spektra jsou zobrazena na obrázku 4.21. Z měření povrchu křemíku $\text{Si}(111)$ s vrstvou nitridu křemíku je patrný velmi výrazný pík na pozici dusíku N 1s. Ten po nadeponování hliníku téměř vymizel,

4.2. PŘÍPRAVA ULTRATENKÝCH VRSTEV NITRIDU HLINÍKU



Obrázek 4.19: Předpokládaný výsledek depozice hliníku na monokrystaly grafenu umístěné na nativním SiO₂.



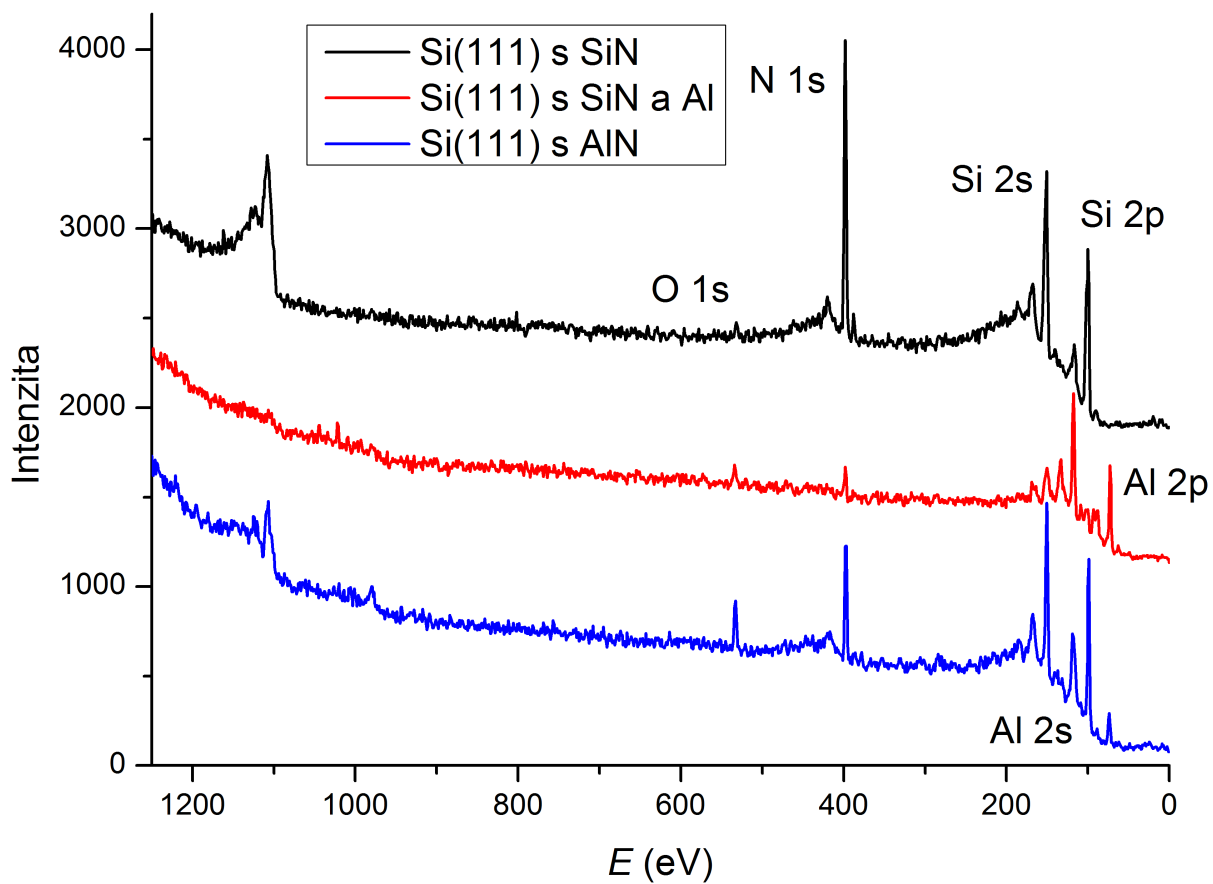
Obrázek 4.20: Schéma pracovního postupu přípravy nitridu hliníku.

což je dané odstíněním velké části emitovaných elektronů vrstvou hliníku. Píky křemíku Si 2s a Si 2p rovněž po depozici ztratily část své intenzity. Hliník má po depozici výrazné píky Al 2s a Al 2p, které po žihání také ztrácí část své intenzity, což může být dané jeho odpařením z povrchu substrátu.

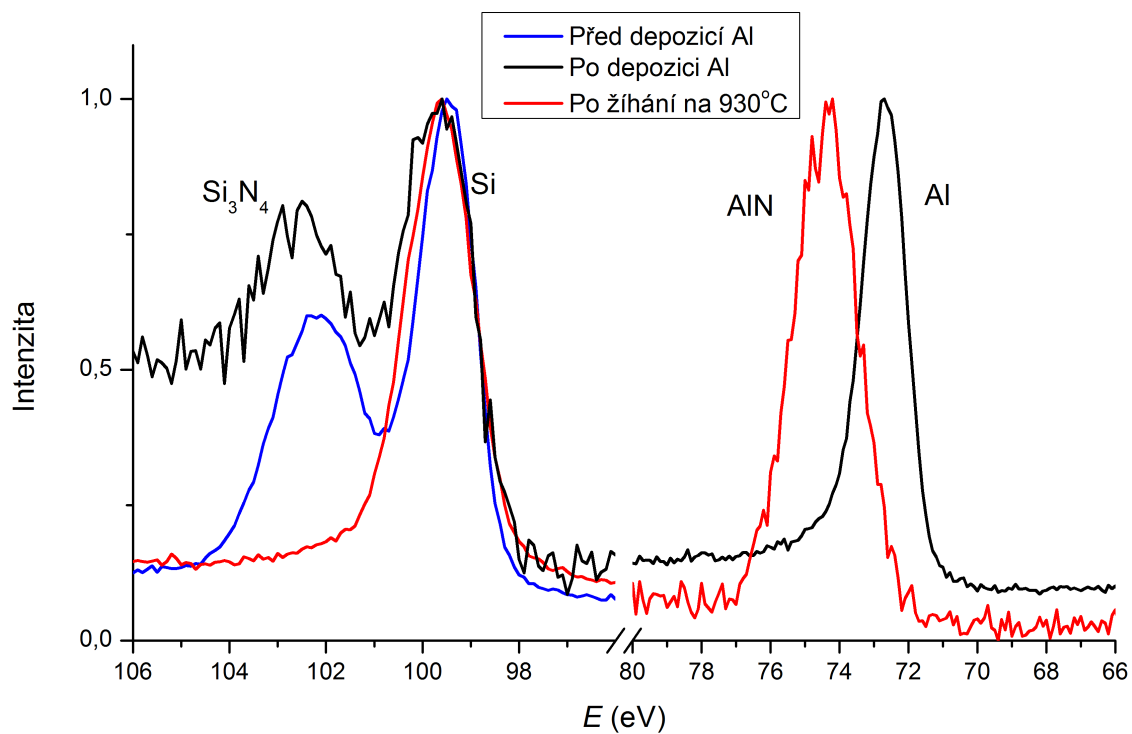
Na obrázku 4.22 jsou zobrazeny píky hliníku Al 2p a křemíku Si 2p v průběhu přípravy ultratenké vrstvy AlN. Před depozicí hliníku je v křemíkovém píku patrný posuv, který nastal interakcí křemíku s ionty dusíku o energii 50 eV. Následnou depozicí hliníku je tento pík značně odstíněn vzniklou vrstvou, nicméně jsou stále patrné obě jeho složky. Al 2p pík hliníku obsahuje pouze složku kovového hliníku. Během žihání dochází k reakci mezi hliníkem a Si₃N₄, což se projevilo nepřítomností posuvu v křemíkovém píku vzniklým vazbami s dusíkem. Naproti tomu kovová složka hliníku v Al 2p píku zcela zmizela. Zůstal pouze pík odpovídající nitridu hliníku, u nějž byl naměřen chemický posuv 1,7 eV. Udávané hodnoty pro wurtzitický AlN jsou $2 \pm 0,2$ eV. Je pravděpodobné, že naměřený pík obsahuje nejen složku wurtzitického AlN, ale i část AlN se strukturou grafenu.

Na snímku z elektronového mikroskopu zobrazeném na obrázku 4.23 jsou jasně viditelné monokrystaly AlN. Pro doplnění informací o morfologii vzorku bylo provedeno měření AFM v kontaktním módu. Snímek z měření a výškové profily zrn jsou znázorněny na obrázku 4.24. Na vzorku jsou patrné dva druhy struktur. Velké a pravidelné monokrystaly, které mají tvar téměř pravidelných šestiúhelníků. Patrně se jedná o krystaly s orientací (0001). Tyto monokrystaly dosahují průměru až 200 nm. Z výškových profilů

4. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV HLINÍKU A NITRIDU HLINÍKU



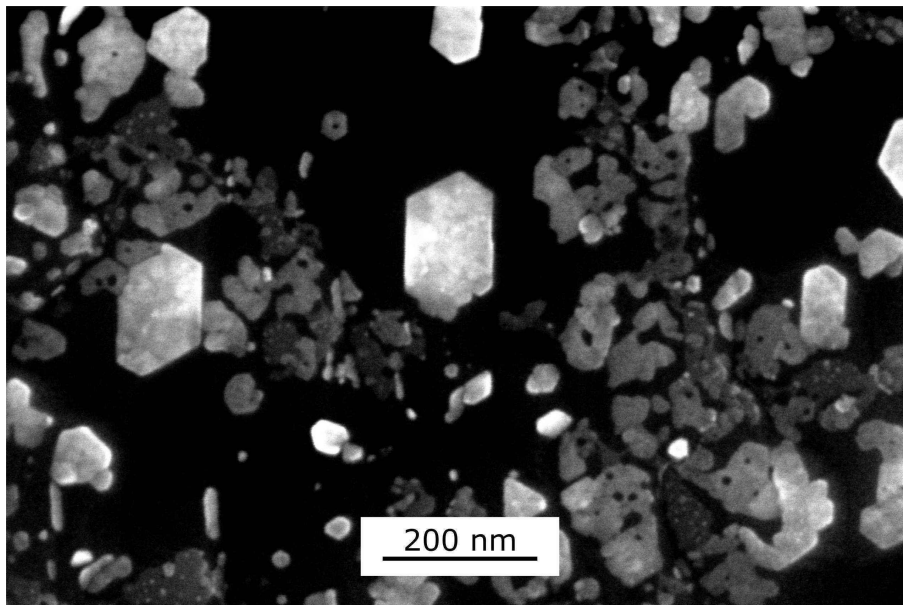
Obrázek 4.21: XPS spektra povrchu vzorku Si(111).



Obrázek 4.22: XPS spektra píků hliníku Al 2p a křemíku Si 2p před a po žitání.

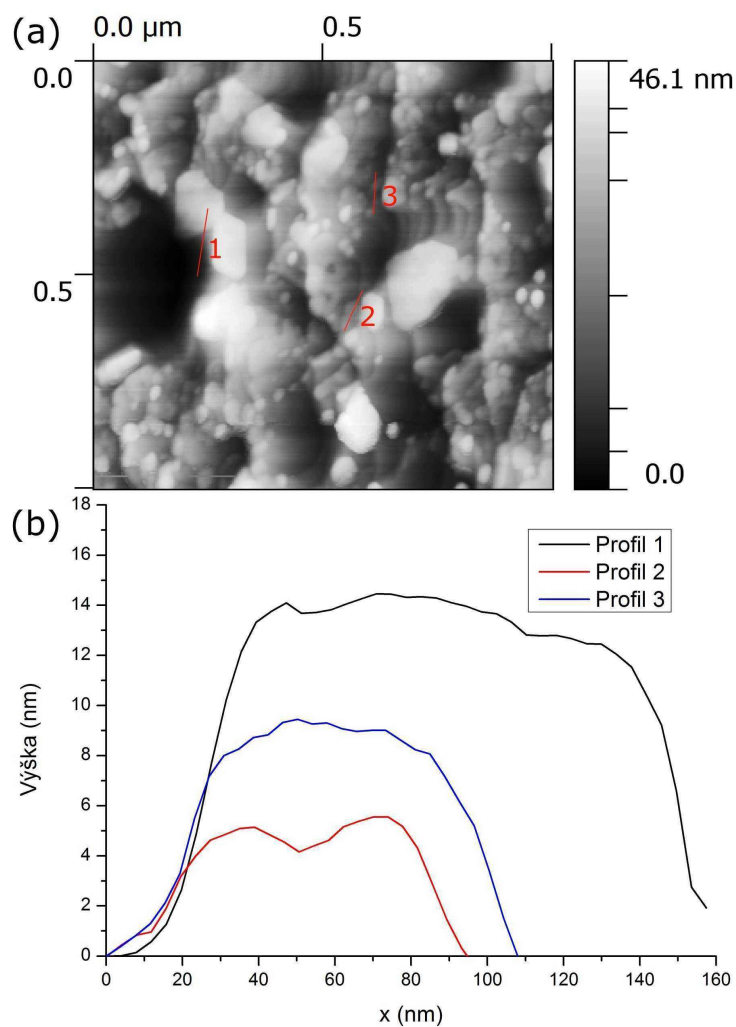
4.2. PŘÍPRAVA ULTRATENKÝCH VRSTEV NITRIDU HLINÍKU

na obrázku 4.24(b) je zřejmé, že mají poměrně rovinný povrch a dosahují výšky až 15 nm, což odpovídá asi 30 monovrstvám. Podle výpočtů uvedených v odstavci 1.2.2 se tedy s vysokou pravděpodobností nejedná o grafitický AlN. Nicméně jsou zde i menší struktury o výšce kolem 4 nm, tedy asi 8 monovrstev. U těchto nanokrystalů je možné, že se jedná o nitrid hliníku se strukturou grafenu.



Obrázek 4.23: Snímek krystalů nitridu hliníku na křemíku. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

4. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV HLINÍKU A NITRIDU HLINÍKU



Obrázek 4.24: Nitrid hliníku na křemíku Si(111). (a) snímek nitridu hliníku pořízený AFM v kontaktním módu a (b) výškové profily vybraných nanokrystalů.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat vlastnosti utlratenkých vrstev hliníku a nitridu hliníku deponovaných na různé substráty.

První část je teoreticky založena a popisuje vlastnosti hliníku a nitridu hliníku. Je zde věnována pozornost depozici hliníku na nativní oxid křemíku, při níž dochází k reakci mezi těmito dvěma látkami. Jejimi produkty jsou čistý křemík a oxid hlinitý Al_2O_3 . Dále jsou popsány některé možnosti přípravy tenkých vrstev nitridu hliníku. Jsou zde rovněž diskutovány vlastnosti relativně nově objevené struktury nitridu hliníku jakou má grafen, z nichž byly některé pouze teoreticky spočteny. V závěru kapitoly jsou uvedeny vybrané současné vědecké výsledky získané při řešení této problematiky.

Druhá část pojednává o přípravě vzorků pomocí metody MBE a jejich následné analýze spektroskopickou metodou XPS. Rovněž jsou zde popsány základní vlastnosti efuzní cely a s ní související teorie atomárních svazků. Součástí podkapitoly o XPS je i vyhodnocování spekter hliníku a jeho oxidů.

V následující části je popsáno dokončení konstrukce dvou typů efuzních cel, které byly navrženy během předchozí bakalářské práce [29]. Jsou zde uvedeny problémy, s nimiž se bylo nutné vypořádat před uvedením cel do provozu. Nicméně zcela využívající k ohřevu tepelného záření nebyla dokončena z důvodů popisovaných v této kapitole. Zdroj využívající k ohřevu dopadu urychlených elektronů byl následně otestován a zkaliťován. Pomocí něj byly následně vytvářeny vrstvy hliníku a nitridu hliníku popsané v následující kapitole.

Poslední část se věnuje samotné přípravě vrstev hliníku a nitridu hliníku. Během depozice hliníku na nativní oxid křemíku byla pozorována rozdílná koncentrace oxidu hlinitého ve vytvořených ostrůvcích. V následném experimentu byla žíhána vrstva hliníku vytvořená na SiO_2 . Určovala se závislost koncentrace oxidu hlinitého v závislosti na teplotě substrátu. Ukázalo se, že hliník začíná ve větší míře reagovat s oxidem křemičitým od teploty asi 250°C . Reakcí dochází k přeměně vrstvy nativního křemíku na čistý křemík. Při depozici hliníku na grafen naneseném na SiO_2 docházelo ke snížení podílu oxidu hliníku ve vrstvě. To bylo pravděpodobně způsobeno difuzní bariérou představovanou grafenem. Pro potvrzení tohoto závěru byl navržen experiment, který se z technických důvodů nepodařilo provést. Chování hliníku na krystalu čistého křemíku oproti nativnímu oxidu křemíku se značně lišilo. Zejména docházelo ke zvětšení ostrůvků hliníku a nárůstu jejich vzájemné vzdálenosti.

Na závěr byla provedena depozice hliníku na nitrid křemíku vytvořeným dopadem dusíkových iontů na substrát křemíku $\text{Si}(111)$. Po následném žíhání vzorku při teplotě 930°C byl vytvořen nitrid hliníku. Vzniklé struktury měly velikost do 200 nm a tvar šestiúhelníků. Také byly pozorovány menší nepravidelné struktury, u nichž je možné, že patří nitridu hliníku se strukturou grafenu.

Literatura

- [1] TOTTEN, G. E. a D. S. MACKENZIE: *Handbook of aluminum*, Basel: M. Dekker, **2003**. ISBN 08-247-0896-2.
- [2] KNIGHT, M. W., N. S. KING, L. LIU, H. O. EVERITT, P. NORDLANDER a N. J. HALAS: Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano*, **2014**, vol. 8, s. 834-840, DOI: 10.1021/nn405495q.
- [3] TEMPEL, A., M. BÜSCHEL a T. GANTZ: The Epitaxial Orientation of Al on Si. *Crystal Research and Technology*, **1993**, vol 28(3), s. 317-324. DOI: 10.1002/crat.2170280309.
- [4] DADABHAI, F., F. GASPARI, S. ZUKOTYNSKI a C. BLAND: Reduction of silicon dioxide by aluminum in metal–oxide–semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*, **1996**, vol. 80(11), s. 6505-. DOI: 10.1063/1.363669.
- [5] PRABRIPUTALOONG, K. a M. R. PIGGOTT: Thin-Film Studies of the Reduction of SiO₂ by Al. *Journal of the American Ceramic Society*, **1973**, vol. 56(4), s. 177-180. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12449.x.
- [6] BRENDDEL, R., R. HEZEL, S. ZUKOTYNSKI a C. BLAND: Infrared observation of thermally activated oxide reduction within Al/SiO_x/Si tunnel diodes. *Journal of Applied Physics*, **1992**, vol. 71(9), s. 4377-. DOI: 10.1063/1.350774.
- [7] PRABRIPUTALOONG, K., M. R. PIGGOTT, Stefan ZUKOTYNSKI a C. BLAND: The Reaction Between Silica and Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, **1974**, vol. 121(3), s. 430-. DOI: 10.1149/1.2401831.
- [8] SEMALTIANOS, N.G.: Thermally evaporated aluminium thin films. *Applied Surface Science*, **2001**, vol. 183(3-4), s. 223-229. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00565-7.
- [9] HIGO, M., X. LU, U. MAZUR a K. W. HIPPS: Preparation of Atomically Smooth Aluminum Films: Characterization by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, **1997**, vol. 13(23), s. 6176–6182, DOI: 10.1021/la9703959.
- [10] GIANREGGREGORIO, M. M., W. JIAO, G. V. BIANCO, P. CAPEZZUTO, A. S. BROWN, G. BRUNO a M. LOSURDO: Insights into the effects of metal nanostructuring and oxidation on the work function and charge transfer of metal/graphene hybrids. *Nanoscale*, **2015**, vol. 7(30), s. 12868-12877. DOI: 10.1039/C5NR02610E.
- [11] KHOMYAKOV, P. A., G. GIOVANNETTI, P. C. RUSU, G. BROCKS, J. VAN DEN BRINK a P. J. KELLY: First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Physical Review B.*, **2009**, vol. 79(19), DOI: 10.1103/PhysRevB.79.195425.
- [12] MUSSLER, B. H.: *Advanced Materials and Powders Handbook Aluminium Nitride (AlN)*, Am. Ceram. Soc. Bull. 79 (6), **2000**

LITERATURA

- [13] TANIYASU, Yoshitaka, Makoto KASU a Toshiki MAKIMOTO: An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, **2006**, vol. 441(7091), s. 325-328, DOI: 10.1038/nature04760
- [14] BERGMAN, Leah. a J. L. MCHALE: *Thermally evaporated aluminium thin films*, Boca Raton, FL: CRC Press, **2012**. ISBN 14-398-3467-9.
- [15] WANG, X., A. KOLITSCH, F. PROKERT a W. MÖLLER: Ion beam assisted deposition of AlN monolithic films and Al/AlN multilayers: a comparative study. *Surface and Coatings Technology*, **1998**, vol. 103-104, s. 334-339, DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00410-1.
- [16] TELBIZOVA, T., S. PARASCANDOLA, U. KREISSIG, R. GUUNZEL a W. MOLLER: Mechanism of diffusional transport during ion nitriding of aluminum. *Applied Physics Letters*, **2000**, vol. 76(11), s. 1404-. DOI: 10.1063/1.126070.
- [17] MANSUROV, V., T. MALIN, Yu. GALITSYN a K. ZHURAVLEV: Graphene-like AlN layer formation on (111)Si surface by ammonia molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, **2015**, vol. 428, s. 93-97. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.07.030.
- [18] TSIPAS, P., S. KASSAVETIS, D. TSOUTSOU, a kol.: Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111). *Applied Physics Letters*, **2013**, vol. 103(25), s. 251605-. DOI: 10.1063/1.4851239.
- [19] LEVINE, Igal, A. YOFFE, A. SALOMON, W. LI, Y. FELDMAN a A. VILAN: Epitaxial two dimensional aluminum films on silicon (111) by ultra-fast thermal deposition. *J. Appl. Phys.*, **2012**, vol. 11, DOI: 10.1063/1.4730411.
- [20] DOS SANTOS, R. B, F de B. MOTA, R. RIVELINO, A. KAKANAKOVA-GEORGIEVA a G. K. GUEORGUIEV: Van der Waals stacks of few-layer h-AlN with graphene: an ab initio study of structural, interaction and electronic properties. *Nanotechnology*, **2016**, vol. 27(14), s. 145601-. DOI: 10.1088/0957-4484/27/14/145601.
- [21] ARTHUR, J. R.: Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, **2002**, vol. 500, s. 189-217. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01525-4.
- [22] VENABLES, J.A.: *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, New York: Cambridge University Press, **2000**. ISBN 05-217-8500-6.
- [23] MACH, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (atomární a iontové svazkové systémy*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, **2009**, 103 s.
- [24] VÁLYI, L.: *Atom and Ion Sources*, Akadémiai Budapest, **1997**.
- [25] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, **1905**, vol. 322(6), s. 132-148, DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [26] WATTS, John F.: X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, **1994**, vol. 45, s. 653-671, DOI 10.1016/0042-207X(94)90107-4.

- [27] ALEXANDER, M. R., THOMPSON, G. E. a BEAMSON, G.: Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surface and Interface Analysis*, **2000**, vol. 29(7), s. 468–477. DOI:10.1002/1096-9918(200007)29:7<468::AID-SIA890>3.0.CO;2-V
- [28] SHERWOOD, P. M. A.: Introduction to Studies of Aluminum and its Compounds by XPS. *Surface Science Spectra*, **1998**, vol. 5, DOI: 10.1116/1.1247880.
- [29] ŘIHÁK, R.: *Návrh efuzní cely pro depozici ultratenkých vrstev Al*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, **2014**. 27 s.
- [30] KERLIN, T. W. a M. JOHNSON: *Practical thermocouple thermometry: nonferrous alloys and special-purpose materials*, Research Triangle Park, NC: ISA,, **2012**. ISBN 978-193-7560-270.
- [31] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. [Diplomová práce.] Brno: VUT, FSI, **2012**. 65 s.