VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017 David Pokorný

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

LEPTÁNÍ SIO2 POMOCÍ DEPOZICE SI
SIO2 ETCHING BY SI DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE David Pokorný
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. Josef Polčák, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2017

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	**David Pokorný**
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	**Ing. Josef Polčák, Ph.D.**
Akademický rok:	2016/17

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 bakalářské práce:

Leptání SiO2 pomocí depozice Si

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Jednou z nejzajímavějších reakcí probíhajících v pevné fázi v UHV podmínkách je rozklad SiO2 podle rovnice Si + SiO2 = 2SiO. Tato reakce probíhá následujícím způsobem: nejdříve dochází k nukleaci díry ve vrstvě SiO2 a to pravděpodobně na místě zvýšeného výskytu defektů. Tato díra posléze laterálně roste tak, že výše zmíněná reakce probíhá na jejím okraji. Jedním z doposud nevysvětlených jevů je neobvykle pomalý průběh desorpce SiO z povrchu.
Bakalářská práce má za úkol vyjasnit tento proces doposud nepoužitým přístupem – dodáním Si atomů nikoli ze substrátu, ale přímou depozicí na povrch oxidu. Zdařilá práce přispěje k pochopení reakcí, ke kterým dochází k pevné fázi a které jsou klíčové pro stabilitu oxidových vrstev v mikroelektronických součástkách.

Práce zahrnuje přípravu vzorků ve velmi vysokém vakuu (UHV) a jejich analýzu pomocí XPS a AFM.

Cíle bakalářské práce:

1. Stručně popište základní metody depozice materiálů v UHV podmínkách a reakci, při níž dochází k rozkladu SiO2.
2. Ověřte možnost leptání SiO2 depozicí Si v UHV podmínkách a stanovte teplotní závislost rychlosti této reakce.

Seznam literatury:

Lüth H.: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer–Verlag, Berlin 1997.

Dupas C., Houdy P., Lahmani M.: Nanoscience, Springer–Verlag, Heidelberg 2007.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt
Tato bakalářská práce se zabývá jednou z nejzajímavějších reakcí probíhajících v pevné fázi v UHV podmínkách, a to rozkladem SiO_2 podle rovnice $Si + SiO_2 \rightarrow 2\ SiO$. Využívá dosud nevyzkoušený postup - dodání Si atomů nikoli ze substrátu, ale přímou depozicí na povrch oxidu. Jako zdroj křemíkových atomů byla použita efuzní cela. K objasnění principu této reakce bylo využito jak depozice křemíku na SiO_2 substrát za pokojové teploty, tak za zvýšené teploty. Byla stanovena aktivační energie a teplotní závislost rychlosti této reakce. Také byla ověřena možnost leptání SiO_2 pomocí depozice Si za UHV podmínek. Připravené vzorky byly zkoumány pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie a mikroskopie atomárních sil.

Summary
This bachelor thesis deals with one of the most interesting reactions taking place in the solid phase in UHV conditions and that is decomposition of SiO_2 according to the equation $Si + SiO_2 \rightarrow 2\ SiO$. It was used the previously untested procedure - providing Si atoms not from substrate, but by direct deposition on the surface of the oxide. As a source of silicon atoms was used effusion cell. Deposition of silicon on SiO_2 substrate was used at room temperature and at elevated temperature to clarify the principle of this reaction. The activation energy and temperature dependence of the reaction rate was determined. It was also verified the possibility of etching SiO_2 by Si deposition in UHV conditions. The prepared samples were examined by x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy.

Klíčová slova
Křemík, SiO, SiO_2, depozice, termální rozklad, tenká vrstva, XPS, AFM, UHV

Keywords
Silicon, SiO, SiO_2, deposition, thermal decomposition, thin film, XPS, AFM, UHV

POKORNÝ, D. *Leptání SiO2 pomocí depozice Si.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 40 s. Vedoucí Ing. Josef Polčák, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Leptání SiO2 pomocí depozice Si* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Josefa Polčáka, Ph.D s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

David Pokorný

Děkuji svému vedoucímu Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D za odborné vedení, pozitivní přístup a pomoc při psaní i experimentování a doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za poskytnuté odborné rady bez kterých by tato bakalářská práce nemohla vzniknout.

Také bych rád poděkovat celé své rodině a přátelům, kteří mi po celou dobu pomáhali a díky nimž jsem měl ideální prostředí k vypracování celé mé práce.

David Pokorný

Obsah

Úvod **3**

1 Problematika rozkladu SiO_2 **5**
1.1 Mechanismus reakce . . . 5
1.1.1 Průběh reakce . . . 5
1.1.2 Aktivační energie . . . 6
1.1.3 Desorbce SiO z povrchu . . . 7

2 Použité metody **9**
2.1 Depozice tenkých vrstev . . . 9
2.1.1 Epitaxe z molekulárních svazků . . . 10
2.1.2 Efuzní cela . . . 11
2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie . . . 13
2.2.1 Princip fungování XPS . . . 13
2.2.2 Elektronové spektrum . . . 15
2.3 Mikroskopie atomárních sil . . . 17
2.3.1 Princip fungování AFM . . . 17
2.3.2 Mapování povrchu metodou AFM . . . 18

3 Experimentální část **21**
3.1 Teoretický základ . . . 22
3.1.1 Arrheniova rovnice . . . 22
3.1.2 Určení tloušťky tenké vrstvy . . . 23
3.2 Depozice křemíku . . . 24
3.2.1 Depoziční parametry . . . 24
3.2.2 Fitovací parametry . . . 25
3.2.3 Depozice za pokojové teploty . . . 26
3.2.4 Depozice za zvýšené teploty . . . 30
3.3 Mikroskopie atomárních sil . . . 33
3.3.1 Měření povrchu . . . 33

4 Závěr **35**

Literatura **37**

Seznam použitých symbolů, konstant a zkratek **39**

Úvod

Mikroelektronika[1] je dnes jedním z nejzajímavějších a nejpokročilejších témat, hlavně díky svému využití v široké škále různých zařízeních. Klíčovými komponenty jsou polovodiče s širokým zakázaným pásmem, kde hrají důležitou roli právě oxidy rozličného původu. Zásadním problémem je možnost vyrobit takové polovodiče za nízké teploty, s hladkým povrchem a stálými elektronickými vlastnostmi. Abychom toho dosáhli, potřebujeme dobře pochopit jejich fyzikální vlastnosti a princip jednotlivých reakcí nutných k jejich výrobě.

Právě tenká vrstva SiO_2 nanesená na křemíkový substrát patří v mikroelektronice mezi velmi významné. Přesto jsme fyzikální podstatu tohoto rozhraní doposud nebyli s to plně pochopit. Mezi neúplně objasněné, a proto zajímavé, reakce probíhající v pevné fázi za podmínek vysokého vakua patří i termální rozklad SiO_2. Bakalářská práce má za úkol tento proces popsat pomocí dosud nepoužitého přístupu, a to dodáním atomů křemíku nikoli ze substrátu, ale přímou depozicí na povrch oxidu. Tento nový pohled by mohl přispět k pochopení průběhu reakcí, ke kterým v pevné fázi dochází a které jsou klíčové pro stabilitu oxidových vrstev v mikroelektronických součástkách.

První kapitola se zabývá samotným termálním rozkladem tenké vrstvy SiO_2. Hlavně principem reakce, aktivační energií této reakce a jejích jednotlivých kroků, které se podařilo doposud alespoň přibližně určit a průběhem desorpce nestálého SiO ze vzorku. Ve druhé kapitole jsou shrnuty a vysvětleny metody, které byly během experimentu použity – jmenovitě to jsou depozice tenkých vrstev na substrát, rentgenová fotoelektronová spektroskopie a mikroskopie atomárních sil. Třetí kapitola se věnuje samotné experimentální části a jejímu vyhodnocení. Závěrem této bakalářské práce je shrnutí dosažených výsledků.

[1] Tato kapitola byla vytvořena pomocí [5].

1. Problematika rozkladu SiO_2

Termální rozklad vrstvy SiO_2[1] nanesené na Si substrát byl již v minulosti díky svému významu intenzivně zkoumán. Velmi tenká vrstva oxidu křemíku na křemíkovém povrchu je jedna z nejdůležitějších struktur v mikroelektronice. Princip termálního rozkladu v okolí Si/SiO_2 rozhraní je klíčová otázka pro dosažení dobré elektrické vodivosti v MOSFET zařízeních (z anglického Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), což je nejrozšířenější druh tranzistorů řízených elektrickým polem. Navíc tepelná stabilita velmi tenkých oxidových vrstev je zásadní pro výrobu kvalitních nanostruktur.

1.1. Mechanismus reakce

Je všeobecně známé, že za zvýšené teploty a v UHV podmínkách (z anglického Ultra High Vacuum) probíhá termální rozklad tenké vrstvy SiO_2 podle rovnice ([13], str. 1043):

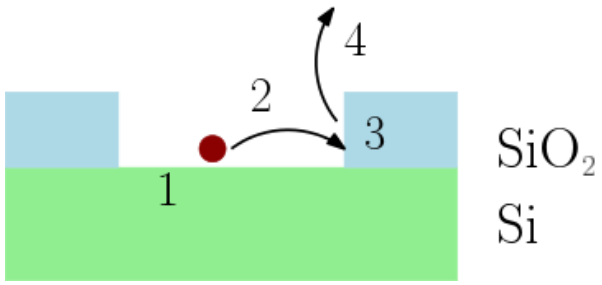
$$\mathrm{Si(s)} + \mathrm{SiO_2(s)} \rightarrow 2\ \mathrm{SiO(g)}, \tag{1.1}$$

kde (s) značí pevnou látku a (g) plynnou.

1.1.1. Průběh reakce

Tato reakce je prostorově nehomogenní a začíná v místech se zvýšeným výskytem defektů - zde dochází k nukleaci tzv. děr (místa bez SiO_2). Předpokládá se, že samotná reakce probíhá právě na hranicích těchto děr. Ty díky tomu začínají laterálně růst, spojovat se a ve výsledku se rozprostřou po celém povrchu Si.

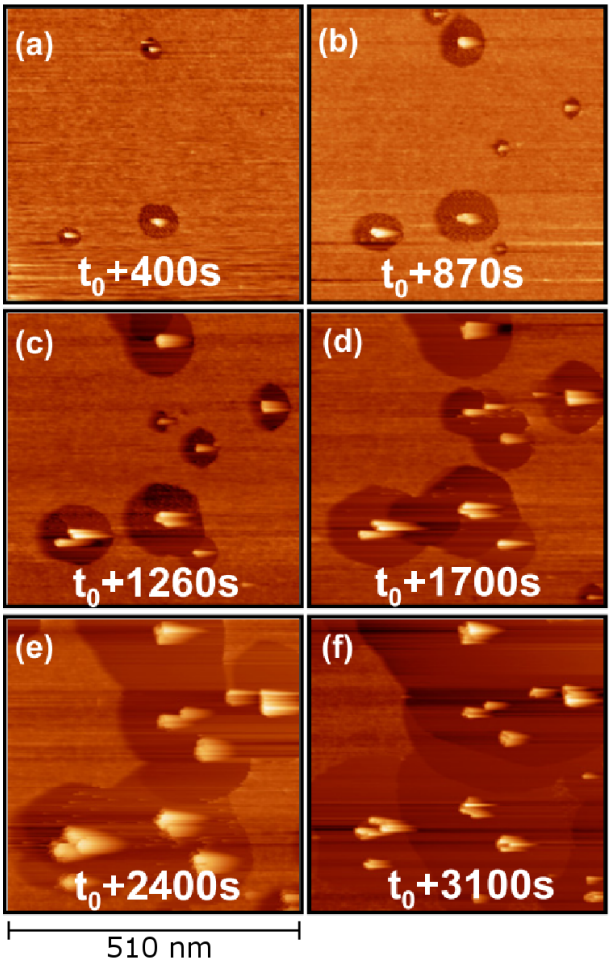
Tento proces se skládá ze čtyř rozdílných kroků znázorněných na obrázku 1.1. Nejprve se z křemíkového podkladu uvolní monomer Si (1), který začne migrovat, dokud nenarazí na Si/SiO_2 hranici (2). Poté křemíkový monomer zreaguje s oxidem křemíku podle rovnice 1.1, díky čemuž dochází k adsorpci SiO do pevné látky (3). V posledním kroku nestálý SiO desorbuje do vakua (4).



Obrázek 1.1: Znázornění procesu termického rozkladu tenké vrstvy SiO_2 z křemíkového substrátu.

Rychlost růstu děr a teplota, při níž se začne uvolňovat plynný SiO, silně závisí na tloušťce oxidu, nečistotách na povrchu, použité metodě oxidace či kvalitě rozhraní. Růst děr je zobrazený na obrázku 1.2.

[1] Tato kapitola byla vytvořena pomocí [11], [13] a [19].



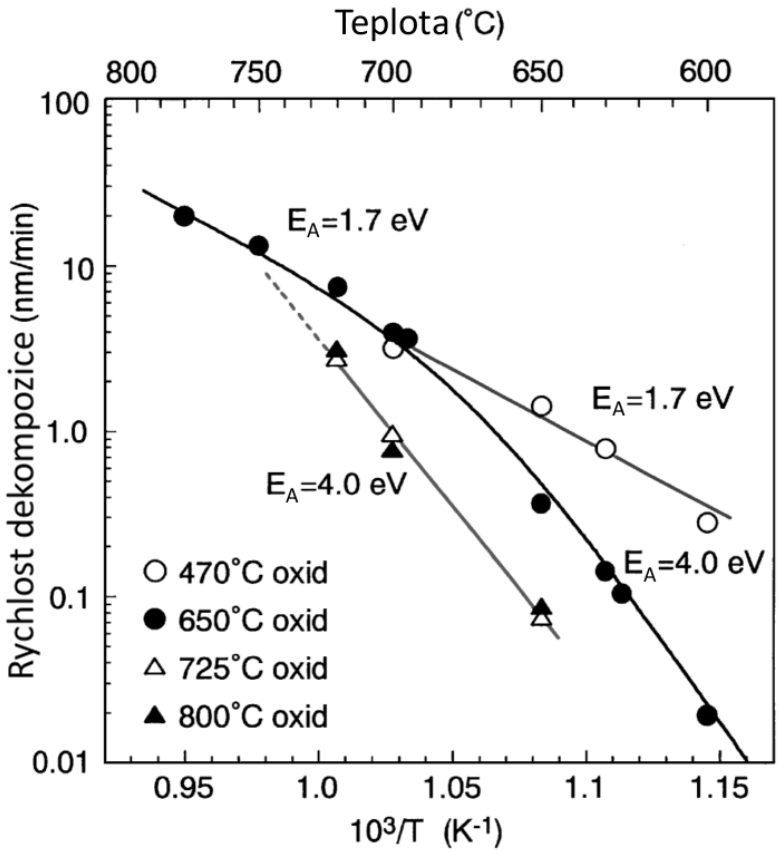
Obrázek 1.2: Tyto snímky znázorňují růst děr. Byly pořízeny pomocí řádkovacího tunelového mikroskopu (STM) během žíhání vzorku na 700 °C v UHV podmínkách. Na substrátu z křemíku se nacházela přibližně 1 nm tlustá vrstva nativního oxidu SiO_2. Čas začátku měření značí t_0. Obrázek přejat z [19].

1.1.2. Aktivační energie

Přestože existuje obecně přijímané povědomí o průběhu této reakce, její mechanismus stále ještě nebyl plně objasněn. Například nebyla přesně určena velikost aktivační energie E_A termického rozkladu. Její hodnota by měla spadat do širokého pásma mezi 1,5 eV a 4 eV ([13], str. 1043).

Dosavadní výsledky naznačují, že rychlost celé reakce ovlivňují v závislosti na struktuře daného oxidu dva různé kroky (viz obrázek 1.3). Prvním z nich je reakce křemíkového monomeru s oxidem křemíku – s aktivační energií 4 eV. Druhým krokem je samotná desorpce nestálého SiO do vakua – s aktivační energií 1,7 eV ([13], str. 1045).

Aktivační energie zbývajících dvou kroků jsou mezi 3,5 eV – 4 eV pro tvorbu Si monomeru ([19], str. 4) a přibližně 0,7 eV pro jeho migraci k Si/SiO_2 rozhraní ([11], str. 341).



Obrázek 1.3: Arrheniův graf rychlosti dekompozice čtyř typů tenkých vrstev oxidu křemíku. Obrázek přejat z [13].

1.1.3. Desorbce SiO z povrchu

Také průběh desorpce SiO[2] byl již v minulosti zkoumán. Například pomocí nanesení tenké vrstvy kyslíku na křemíkový podklad, která po zahřátí reaguje právě za vzniku SiO. Bylo zjištěno, že průběh izotermické desorpce oxidu křemíku závisí na struktuře substrátu.

Předpokládá se, že rychlost desorpce splňuje první zákon kinetiky ([15], str. 335):

$$\nu = d(t)\, n_0 \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{1.2}$$

kde ν je rychlost reakce, $d(t)$ tloušťka tenké vrstvy, n_0 teplotně závislá konstanta, E_A aktivační energie, k_B Boltzmannova konstanta a T teplota.

Aktivační energie termického rozkladu vrstvy kyslíku na substrátu z Si(100) byla určena jako 3,4 eV ([15], str, 360), případně v rozmezí 3,6 eV – 3,8 eV ([17], str. 26) a na substrátu z Si(111) 4 eV ([15], str, 360).

[2]Tato podkapitola byla vytvořeny pomocí [15] a [17].

2. Použité metody

2.1. Depozice tenkých vrstev

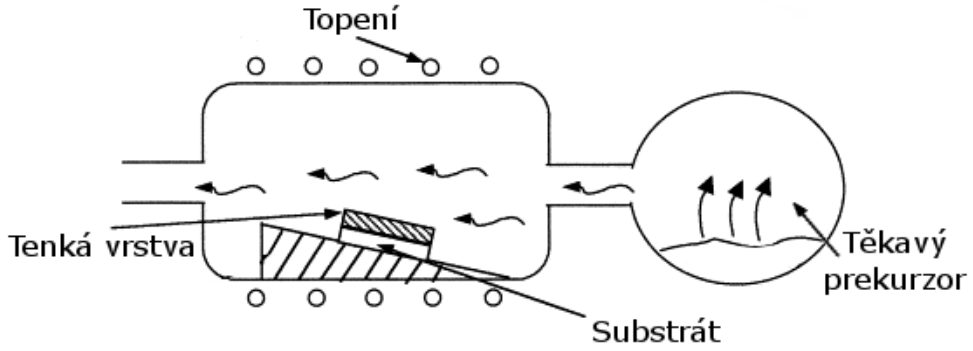
Jako tenkou vrstvu[1] označujeme vrstvu materiálu s tloušťkou od desetin nanometru (monovrstva) do několika mikrometrů. Využití tenkých vrstev je velmi rozmanité – od optických či ochranných povlaků přes solární panely až po využití v bateriích.

Způsoby depozice tenkých vrstev můžeme rozdělit do dvou širokých kategorií v závislosti na tom, zda se zakládají především na chemických, nebo fyzikálních procesech.

Chemická depozice

Při chemické depozici tekutý prekurzor zapříčiní chemické změny na povrchu látky, čímž vzniká vrstva pevné látky. Tato reakce probíhá na celém povrchu, který přijde do styku s prekurzorem – depozice tedy nemá žádný preferovaný směr.

Jeden z nejběžnějších způsobů chemické depozice je chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD), kdy je substrát vystaven účinkům jednoho nebo i více těkavých prekurzorů. Ty se na jeho povrchu rozkládají nebo reagují mezi sebou, díky čemuž vzniká požadovaná tenká vrstva (viz obrázek 2.1). Obvykle celý proces probíhá za vysoké teploty.



Obrázek 2.1: Schéma metody CVD. Obrázek přejat z [2].

Fyzikální depozice

Fyzikální depozice využívá mechanické, elektromechanické nebo termodynamické procesy vedoucí k vytvoření tenké vrstvy pevné látky. Většina metod – využívajících fyzikální depozici – potřebuje ke správnému průběhu nízký tlak nebo vysokou teplotu.

Jedna z nejčastěji používaných metod je fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor Depocition, PVD). Na rozdíl od CVD vychází metoda PVD většinou z pevného substrátu. Ten se postupně odpařuje, aby následně opět zkondenzoval na vzorku v podobě tenké vrstvy. Typickým příkladem může být například napařování.

Metoda použitá k depozici tenké vrstvy křemíku během experimentu byla epitaxe z molekulárních svazků. Přičemž tyto svazky mohou být generovány jak fyzikální, tak chemickou cestou.

[1] Tato kapitola byla vytvořena pomocí [8] a [18].

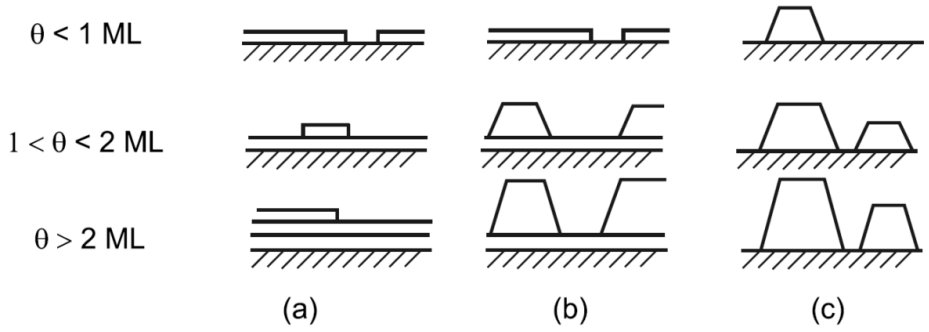
2.1.1. Epitaxe z molekulárních svazků

Epitaxe z molekulárních svazků[2] (anglicky Molecular Beam Epitaxy, zkráceně MBE) je univerzální metoda, která slouží k tzv. epitaxnímu růstu tenké vrstvy na substrátu. Epitaxní růst je umožněn zejména díky pomalé rychlosti ukládání materiálu – typicky jedna monovrstva za sekundu ([8], str. 1). MBE vyžaduje během růstu UHV prostředí, a to zejména kvůli minimalizaci kontaminace vzorku a zabránění náhodných srážek částic svazku s molekulami zbytkové atmosféry.

Metoda MBE se dá rozdělit na tři hlavní fáze. V první fázi dochází ke generování samotného molekulárního svazku. Za vysokého vakua se zde zahřívají v uzavřených Knudsenových celách čisté prvky, dokud nezačnou pomalu sublimovat. Vzhledem k dlouhým středním drahám atomů spolu navzájem (ani s žádnými jinými částicemi ve vakuové atmosféře) vypařované částice cestou nereagují. Ve druhé fázi dochází k promíchání jednotlivých molekulárních svazků v místě, kde se navzájem protínají. Díky tomu mohou vznikat i složitější krystaly (například z čistého gália a arzénu vzniká monokrystal arzenidu galia – GaAs). V poslední fázi dochází k samotnému epitaxnímu růstu tenké vrstvy.

Velkou výhodou metody MBE je fakt, že se dá v průběhu její činnosti sledovat růst krystalických vrstev. K tomu bývá nejčastěji využita difrakce elektronů s vysokou energií (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED).

V zásadě existují tři možné způsoby růstu krystalů na povrchu. Pokud jsou atomy (molekuly) deponovaného materiálu výrazně silněji vázány k substrátu než mezi sebou, začne krystal růst vrstvu po vrstvě. Tento mód se nazývá Frank-van der Merweho a je zobrazen na obrázku 2.2 (a). Tento růstový mód můžeme zaznamenat například při depozici kovu na kov nebo polovodiče na polovodič. Naproti tomu ostrůvkový růst znázorňuje přesně opačný princip, zde jsou atomy (molekuly) vázány silněji k sobě než k substrátu. Tento mód se nazývá Volmerův-Weberův a je zobrazen na obrázku 2.2 (c). Tento mód se objevuje hlavně při růstu kovů na nevodivých substrátech. Přechodný stav – tzv. Stranského-Krastanův mód – je zobrazen na obrázku 2.2 (b). Zde dochází po zformování první, nebo několika prvních monovrstev k preferování růstu ostrůvků.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění základních druhů růstu vrstev. (a) Frank-van der Merweho růst vrstva po vrstvě, (b) Stranského-Krastanův růst vrstev a ostrůvků a (c) Volmerův-Weberův ostrůvkový růst. Θ zde znázorňuje počet jednotlivých monovrstev. Obrázek přejat z [8].

[2]Tato podkapitola byla vytvořena pomocí [3] a [10].

2.1.2. Efuzní cela

Efuzní cela slouží k depozici materiálu metodou MBE. Tok částic se získává pomocí odpařování, případně sublimací ze zásobníku. Největším rozdílem oproti jiným zdrojům je splnění podmínky efuzního toku, tedy že střední volná dráha částic opouštějících zdroj λ je výrazně větší než charakteristický rozměr výstupní apertury l:

$$\lambda \gg l. \tag{2.1}$$

Pro střední volnou dráhu plyne z kinetické teorie plynů ([8], str. 3):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_{\mathrm{k}} n}, \tag{2.2}$$

kde σ_{k} je účinný průřez a n koncentrace atomů. Účinný průřez je možné vyjádřit jako:

$$\sigma_{\mathrm{k}} = \pi\delta^2, \tag{2.3}$$

kde δ je průměr atomu. Koncentrace se dá vyjádřit pomocí teploty T a tlaku p následovně ([8], str. 3):

$$n = \frac{p}{k_{\mathrm{B}} T}, \tag{2.4}$$

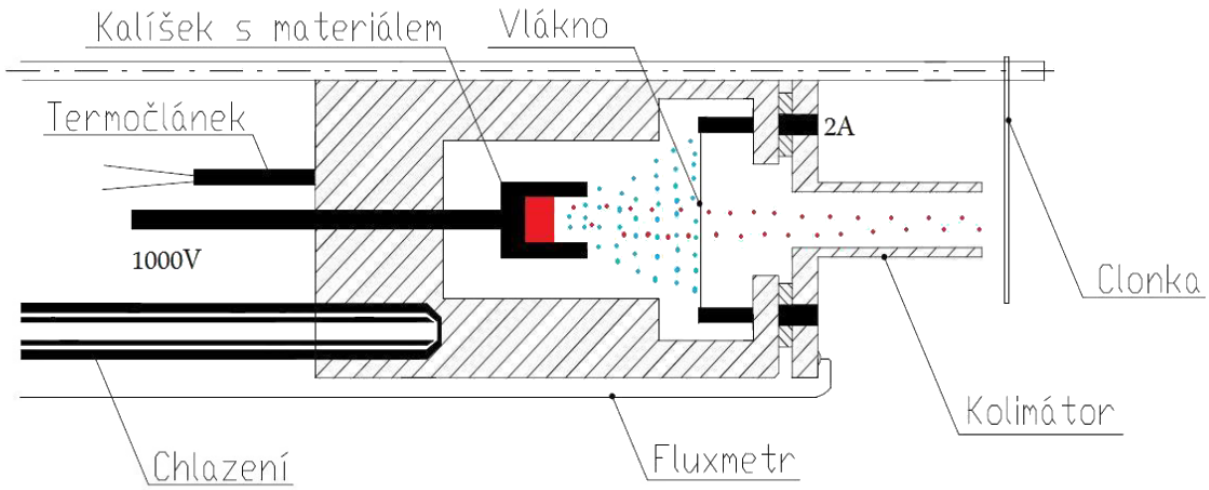
kde k_{B} značí Boltzmannovu konstantu.

Výsledný vztah je tedy:

$$\lambda = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{\sqrt{2}\pi p \delta^2}. \tag{2.5}$$

Schéma efuzní cely je zobrazeno na obrázku 2.3. Vlákno žhavené proudem $I_{\mathrm{F}} = 2$ A slouží jako zdroj termoemisních elektronů, které jsou urychlovány směrem ke kalíšku s materiálem vysokým napětím o hodnotě $U = 1000$ V. Při překročení teploty vypařování začínají z kalíšku vyletovat atomy materiálu. Určitá část atomů se v průběhu letu ionizuje a dopadá na kolimátor, čímž vzniká iontový proud I_{iont} (tzv. FLUX). Čím větší je počet atomů dopadajících na vzorek, tím větší je iontový proud. Vzhledem k vysoké teplotě je nutno efuzní celu chladit. Chlazení je realizováno měděným chladičem a koaxiálním aktivním vodním chlazením.

Efuzní cela používaná pro depozici křemíku byla sestavena Martinem Dvořákem v rámci jeho bakalářské práce [3].



Obrázek 2.3: Schéma efuzní cely a hlavních součástí. Obrázek přejat z [3].

2.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

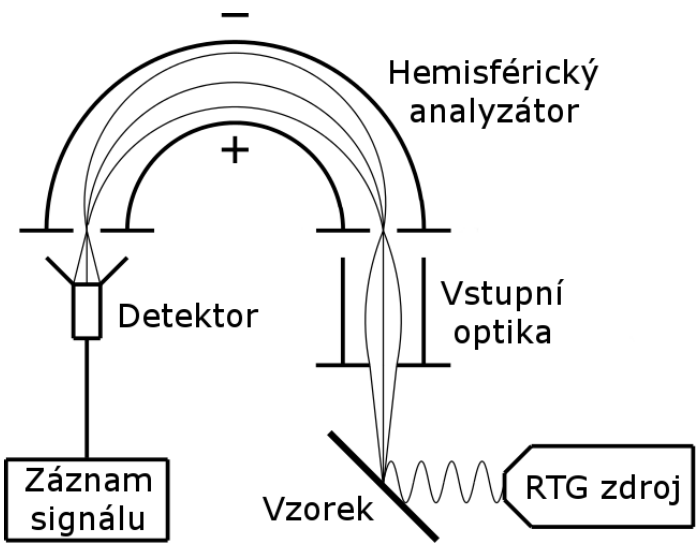
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie[3] (anglicky X-ray Photoelectron Spectroskopy, zkráceně XPS) je jedna z nejběžnějších metod používaných ke studiu povrchu látek a velmi tenkých vrstev. Díky ní můžeme snadno získat kvantitativní informace o zastoupení jednotlivých prvků v povrchu, o jejich vazbách ke svému okolí nebo tloušťku velmi tenkých vrstev. Pomocí XPS můžeme lehce detekovat všechny prvky s atomovým číslem vyšším než dva.

2.2.1. Princip fungování XPS

Podstatou fotoelektronové spektroskopie je fotoelektrický jev. Schematické znázornění této metody je na obrázku 2.4. Abychom zamezili náhodným srážkám a zajistili čistotu povrchu vzorku, musí být celé zařízení ve vakuové komoře s tlakem nižším než 10^{-5} Pa ([4], str. 14).

Zdroj záření

Ve zdroji rentgenového záření jsou elektrony před dopadem na anodu urychleny napětím několika kilovoltů (běžně 15 kV, to odpovídá energii elektronu o velikosti 15 keV). Díky tomu mají elektrony dostatečně velkou energii k emisi elektronu z vnitřní energiové hladiny. Vzniklé prázdné místo je zaplněno elektronem z vyšší vrstvy, což může vést k vzniku fotonu s energií rovnou rozdílu obou hladin. Toto záření se nazývá charakteristické rentgenové záření a díky úzké šíři rentgenové čáry hraje ve fotoelektronové spektroskopii hlavní roli. Spojité brzdné záření se v metodě XPS nevyužívá.



Obrázek 2.4: Schematické znázornění rentgenové spektroskopie. Obrázek přejat z [4].

[3]Tato kapitola byla vytvořena pomocí [4], [9] a [16].

Emise fotoelektronů

Dopadající rentgenové záření proniká až do hloubky několika mikrometrů pod povrch. Zde dochází k absorpci fotonu atomem vzorku, což vede k emisi elektronů s diskrétním spektrem kinetické energie. Pokud elektron pochází z hloubky několika nanometrů, může vzorek opustit a přispět k intenzitě měřeného píku. Pokud utrpí cestou vzorkem výrazné energiové ztráty, přispěje k tvorbě pozadí měřeného spektra. Zákon zachování energie může být pro tuto fotoemisi zapsán ve tvaru ([9], str. 194):

$$\hbar\omega = E_\mathrm{K} + \Phi + E_\mathrm{B}, \tag{2.6}$$

kde $\hbar\omega$ je energie dopadajícího fotonu, E_K je kinetická energie emitovaného elektronu, Φ je výstupní práce vzorku a E_B je vazebná energie elektronu vztažená k Fermiho hladině.

Vstupní elektronová optika fokusuje emitované elektrony, které jsou dále tříděny pomocí hemisférického analyzátoru.

Hemisférický analyzátor

Tento druh analyzátoru je pro metodu XPS nejvhodnější. Směr záporně nabitých elektronů je ovlivňován pomocí elektrického pole, přičemž míra zakřivení jejich dráhy závisí právě na zkoumané rychlosti (kinetické energii) jednotlivých elektronů.

Hemisférický analyzátor je tvořen dvěma soustřednými hemisférami o poloměrech R_1 a R_2 ($R_2 > R_1$), na něž je přiveden potenciál $-V_1$ a $-V_2$ ($V_2 > V_1$). Ideální trajektorie, po níž by měl elektron, který do analyzátoru vletěl kolmo, letět, má tedy poloměr R_0 ($2R_0 = R_1 + R_2$). Elektrony se budou pohybovat po této trajektorii právě tehdy, když budou mít kinetickou energii o hodnotě ([4], str. 18):

$$E_\mathrm{K} = e\frac{V_1R_1 + V_2R_2}{R_1 + R_2}, \tag{2.7}$$

kde e je velikost náboje elektronu.

Před vstupem do analyzátoru jsou elektrony zpomaleny pomocí brzdného pole. Toto pole buď může zůstat konstantní, přičemž se bude měnit napětí na hemisférách analyzátoru, nebo naopak. Tyto metody se nazývají mód konstantní průchozí energie (CAE – Constant Analyser Energy, případně FAT – Fixed Analyser Transmission) a mód konstantního brzdného pole (CRR – Constant Retard Ratio nebo FRR – Fixed Retard Ratio). Díky tomu je možné získat závislost intenzity prošlých elektronů na jejich kinetické energii.

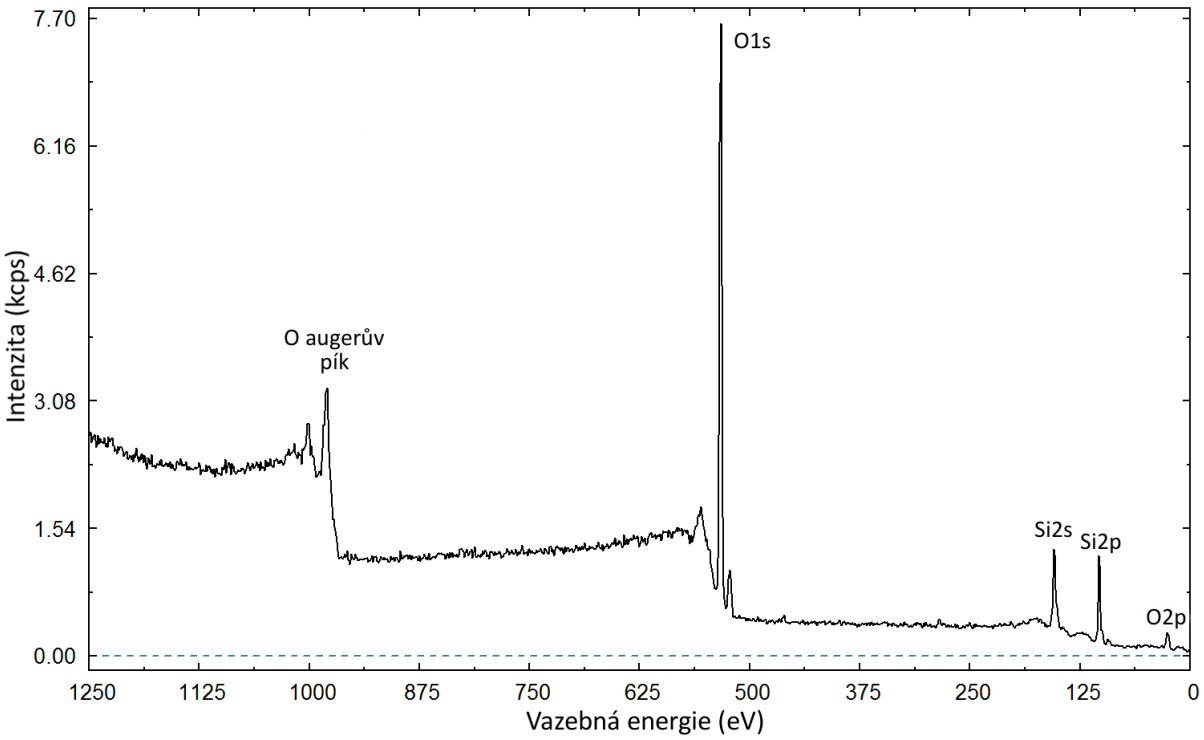
Detekce prošlých elektronů

Intenzita je dána počtem detekovaných elektronů za jednotku času. Je ovšem nezbytné ji zvýšit pomocí kanálkového násobiče. Dopadající primární elektrony vyráží z povrchu násobiče další – sekundární – elektrony, které jsou vedeny do výstupu a cestou se mohou podílet na další emisi elektronů. Tímto způsobem se dá znásobit zaznamenávaný signál řádově až 10^8 krát.

2.2.2. Elektronové spektrum

Fotoelektronová spektroskopie nám pomáhá zjistit vazebné energie elektronů ve vzorku. Tuto informaci však získáváme nepřímo. Elektronové spektrum je závislost četnosti zachycených elektronů na jejich kinetické energii, z níž jsme schopni vazebnou energii snadno dopočítat (viz rovnice 2.6).

Ukázka změřeného fotoelektronového spektra je na obrázku 2.5. Je zde kromě vlastních fotoelektronových čar vidět i několik dalších fyzikálních jevů souvisejících jak se samotnou fotoemisí (Augerovy elektrony), tak například s průchodem emitovaných elektronů vzorkem k povrchu.



Obrázek 2.5: Fotoelektronové spektrum tenké vrstvy Si na substrátu z SiO_2.

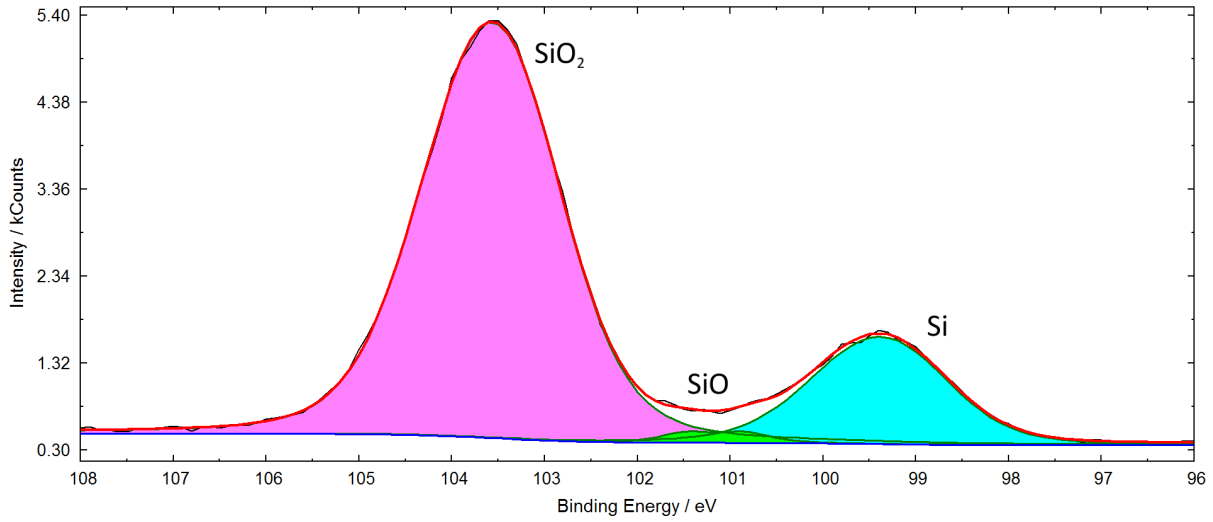
Struktura spektra

Ve spektru můžeme nalézt hned několik píků (čar) příslušících jednotlivým energiovým hladinám prvků zastoupených ve vzorku. Tyto píky vyrůstají z pozadí, jehož intenzita se s rostoucí energií zvedá. K intenzitě pozadí mohou přispívat například elektrony vybuzené pomocí brzdného rentgenového záření nebo elektrony, které cestou vlivem nepružných srážek změní svou kinetickou energii. Za nárůstem pozadí po každé čáře stojí právě nepružně rozptýlené fotoelektrony. Elektrony vzniklé za pomoci brzdného záření se ve spektru rozloží rovnoměrně.

Chemický posuv

Síla rentgenové spektroskopie spočívá v tom, že měřená vazebná energie elektronů závisí mimo jiné na chemických vazbách daného atomu nebo na jeho oxidačním stavu. Tento rozdíl nazýváme chemický posuv a díky němu jsme schopni získat velmi dobrou představu o složení vzorku.

Na obrázku 2.6 je zobrazen výřez rentgenového spektra jednoho z měřených vzorků. Substrát se skládal z čistého křemíku, na který byla nanesena pomocí termální oxidace 45 nm tlustá vrstva SiO_2. Na tento substrát jsme nadeponovali několik desetin nanometru silnou vrstvu Si. Díky rozdílné vazebné energii (chemickému posuvu) můžeme vidět poměrné rozložení elektronů ze substrátu z SiO_2, nanesené tenké vrstvy Si a z vytvořeného přechodného oxidu SiO.



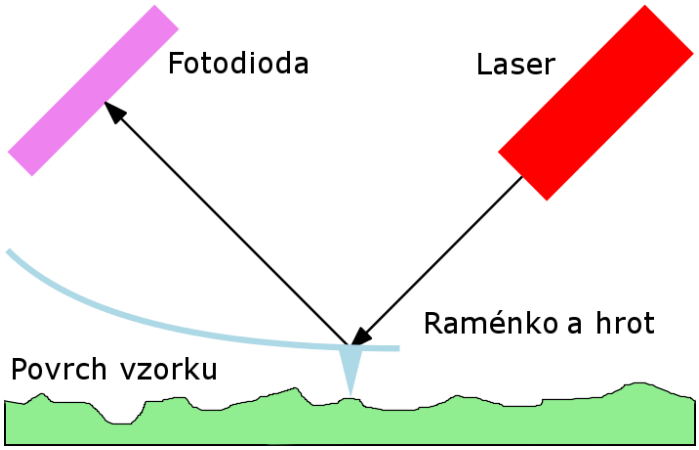
Obrázek 2.6: Chemický posuv píku Si 2p. Zleva doprava jsou zobrazeny příspěvky intenzit od křemíku vázaného v SiO_2, křemíku vázaného v SiO a čistého křemíku.

2.3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil[4] (anglicky Atomic Force Microskopy, zkráceně AFM) je jednou z nejrozšířenějších metod v oblasti rastrovacích sondových mikroskopů (Scanning Probe Microscopy, SPM). AFM má tři hlavní využití: měření sil, mapování povrchu a manipulace.

2.3.1. Princip fungování AFM

Na obrázku 2.7 vidíme schematický nákres principu fungování mikroskopie atomárních sil. Během mapování povrchu se raménko důsledkem silové interakce mezi hrotem a vzorkem vychyluje z rovnovážné polohy. Velikost tohoto vychýlení se určuje pomocí laseru, který dopadá na konec raménka. Ten se po dopadu odráží směrem na fotodetektor, který je tvořen čtyřmi kvadranty - fotodiodami. Porovnáním elektrického signálu z jednotlivých fotodiod je možné určit velikost výchylky raménka, a tím i morfologii povrchu vzorku.



Obrázek 2.7: Schéma mikroskopie atomárních sil.

Silová interakce mezi hrotem a vzorkem

Silovou interakci mezi hrotem a vzorkem můžeme popsat pomocí Lennard-Jonesova potenciálu ([14], str. 11):

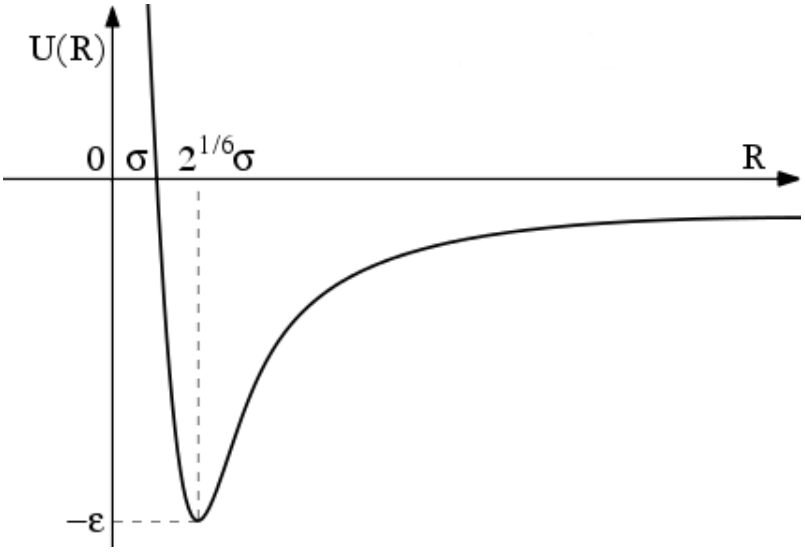
$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right], \tag{2.8}$$

kde R je vzdálenost hrotu od vzorku, ε je konstanta odpovídající minimu potenciální energie a σ je konstanta, pro niž platí: $U(R = \sigma) = 0$. Minimum potenciálu nastává pro hodnotu $R = 2^{1/6}\sigma$ (viz obrázek 2.8).

Výslednou sílu je možné z potenciálu dopočítat jako:

$$F(R) = -\frac{\partial U(R)}{\partial R} = 2\varepsilon \left[\frac{6\sigma^{12}}{R^{13}} - \frac{3\sigma^{6}}{R^{7}} \right]. \tag{2.9}$$

[4]Tato kapitola byla vytvořena pomocí [1], [6] a [7].

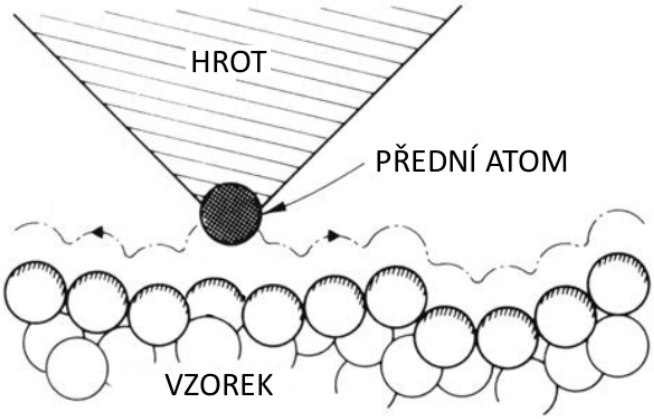


Obrázek 2.8: Lennard-Jonesův potenciál.

Lennard-Jonesův potenciál je složený z odpudivé a přitažlivé interakce. Přitažlivá interakce je zapříčiněna působením Van der Waalsových sil (v rovnici 2.8 složka úměrná R^{-6}), zatímco odpudivá interakce Pauliho vylučovacím principem (v rovnici 2.8 složka úměrná R^{-12}).

2.3.2. Mapování povrchu metodou AFM

Právě silová interakce mezi atomy vzorku a atomy hrotu umožňuje efektivně měřit morfologii povrchu. K tomuto účelu se používají hlavně dvě metody, a to tzv. kontaktní a bezkontaktní mód.



Obrázek 2.9: Princip fungování AFM v režimu konstantní síly. Obrázek přejat z [1].

Kontaktní mód AFM

Při kontaktním módu je hrot v přímém kontaktu se vzorkem, díky čemuž vzniká odpudivá síla, která závisí na vzdálenosti hrotu od povrchu. Velikost této síly se dá snadno určit jako ([7], str. 958):

$$\Delta q = \frac{F}{k}, \tag{2.10}$$

kde Δq je výchylka konce raménka z rovnovážné polohy, k je tuhost raménka a F je síla působící mezi hrotem a povrchem vzorku. U kontaktního módu je lepší použít raménko s nižší tuhostí, aby nedošlo během mapování povrchu k poškození vzorku.

Režim konstantní síly:

V tomto režimu je udržována pomocí zpětné vazby konstantní výchylka raménka, tím pádem i konstantní síla na něj působící. Výchylka raménka kopíruje povrch vzorku (viz obrázek 2.9).

Režim konstantní výšky:

V tomto případě se hrot pohybuje ve stále stejné výšce, morfologie povrchu se určuje pomocí měnící se velikosti síly působící na raménko. Vzhledem k vypnuté zpětné vazbě je tento režim rychlejší, ale je vhodný spíše pro rovné povrchy, kde nehrozí ulomení raménka.

Bezkontaktní mód AFM

U bezkontaktního módu se raménko pohybuje ve větší výšce. Díky tomu přitažlivá síla působící mezi hrotem a vzorkem není dost silná na to, abychom mohli tvar povrchu určit pomocí jeho ohybu. Proto se používají raménka s nižší tuhostí, která se rozkmitají s frekvencí blízkou jejich rezonanční frekvenci. Síla působící na hrot mění efektivní rezonanční frekvenci raménka, a právě tímto způsobem je možné určit morfologii povrchu. Velikost efektivní rezonanční frekvence f_{rez} se dá určit jako ([6], str. 208):

$$f_{\mathrm{rez}} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{ef}}}{m}}, \tag{2.11}$$

kde m je hmotnost a k_{ef} je efektivní tuhost raménka. Efektivní tuhost raménka se určí jako ([6], str. 208):

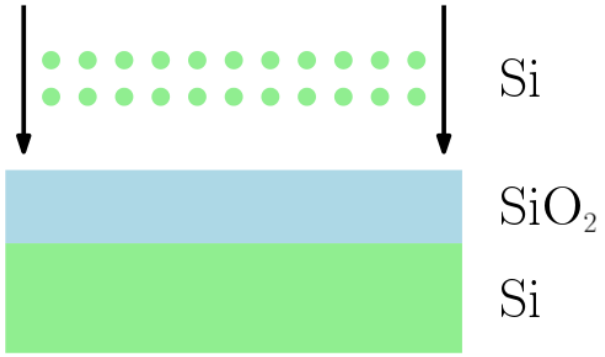
$$k_{\mathrm{ef}} = k - \frac{\partial F}{\partial q}, \tag{2.12}$$

kde k je tuhost raménka a q vzdálenost hrotu od povrchu vzorku. $\frac{\partial F}{\partial q}$ představuje gradient síly působící na hrot.

Tvar povrchu vzorku se pak dá určit bud pomocí změny rezonanční frekvence (FM mód - Frequency Modulation), nebo pomocí změny amplitudy ustálených kmitů (AM mód - Amplitude Modulation). Bezkontaktní mód má hlavní využití u měkkých vzorků, které jsou citlivé na poškrábání.

3. Experimentální část

Ke zkoumání termického rozkladu tenké vrstvy SiO_2 byl využit nový pohled. Na rozdíl od dosavadního přístupu nebyly křemíkové atomy dodávány ze substrátu (viz obrázek 1.1), ale naopak pomocí přímé depozice na povrch oxidu (viz obrázek 3.1). Tímto způsobem se podařilo odbourat kroky (1) a (2) zmiňované v kapitole 1 a tím celou reakci zjednodušit.



Obrázek 3.1: Znázornění využité metody depozice atomů křemíku přímo na povrch oxidu.

Použité vzorky

Během experimentu byly použity vzorky z křemíkového substrátu, na kterém je z výroby nanesena 45 nm silná vrstva termálního oxidu SiO_2. Deponovaný křemík byl nanášen na tuto oxidovou vrstvu. Vzhledem k tomu, že hlavní citlivost XPS sahá přibližně do hloubky 5 nm, není tato metoda schopna detekovat Si ze substrátu.

Při depozici křemíku byly využity dva přístupy vedoucí k objasnění principu reakce. Jedním z nich byla depozice Si atomů na vzorek za pokojové teploty a jeho následné žíhání, druhým depozice na vzorek za zvýšené teploty (řádově stovky stupňů Celsia). Dále byla zkoumána morfologie povrchu vzorků za využití mikroskopie atomárních sil.

3.1. Teoretický základ

3.1.1. Arrheniova rovnice

Arrheniova rovnice udává závislost rychlosti reakce na teplotě a aktivační energii. Díky tomu hraje tato rovnice neopomenutelnou roli právě při určování rychlosti chemických reakcí a při výpočtu velikosti aktivační energie. Tato závislost vypadá následovně ([12], str. 494):

$$\nu = A \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}\right), \tag{3.1}$$

kde ν je rychlost reakce, A pre-exponenciální faktor, E_A aktivační energie reakce, T teplota a R molární plynová konstanta.

Alternativně se dá Arrheniova rovnice napsat ve tvaru:

$$\nu = A \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{3.2}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. Rozdíl je ve významu aktivační energie. Ve starším vyjádření 3.1 se používá energie vztažená na jeden mol látky (toho se využívá hlavně v chemii), v novějším vyjádření 3.2 se počítá s aktivační energií vztaženou přímo na molekulu (toto je běžné hlavně ve fyzice).

Logaritmováním obou stran rovnice a následnými drobnými úpravami je možné získat závislost logaritmu rychlosti reakce na reciproké teplotě:

$$\ln(\nu) = \ln\left[A \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}\right)\right],$$

$$\ln(\nu) = \ln(A) + \ln\left[\exp\left(-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}\right)\right],$$

$$\ln(\nu) = C - \frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}}\frac{1}{T}. \tag{3.3}$$

Tato závislost je lineární s konstantou úměrnosti $-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}}$, díky čemuž se dá snadno určit velikost aktivační energie.

3.1.2. Určení tloušťky tenké vrstvy

Jednou z možností určení tloušťky tenké vrstvy[1] je využití metody XPS (viz podkapitola 2.2). Poměr intenzity Si píku k SiO_2 píku můžeme určit z fotoelektronového spektra. Zároveň víme, že je tento poměr roven ([4], str. 71):

$$\frac{I_{\mathrm{Si}}}{I_{\mathrm{SiO_2}}} = \frac{s_{\mathrm{Si}}\left[1 - \exp\left(-\dfrac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta}\right)\right]}{s_{\mathrm{SiO_2}}\exp\left(-\dfrac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta}\right)}, \tag{3.4}$$

kde I_{Si} je velikost intenzity píku Si, $I_{\mathrm{SiO_2}}$ píku SiO_2, d je hledaná tloušťka vrstvy, θ emisní úhel, s_{Si} a $s_{\mathrm{SiO_2}}$ je faktor citlivosti křemíku v tenké vrstvě, respektive v substrátu a λ_{Si} je efektivní útlumová délka, která vyjadřuje zeslabení intenzity signálu vycházejícího ze substrátu v závislosti na tloušťce vrstvy – je v ní zahrnut i elastický rozptyl elektronů.

V substrátu i ve vrstvě se nachází stejný prvek (křemík), chemický posuv je dostatečně malý (řádově jednotky elektronvoltů), a díky tomu mají emitované elektrony téměř stejnou kinetickou energii, tudíž i velmi podobnou efektivní útlumovou délku. Aproximace jednou hodnotou útlumové délky λ_{Si} je tedy dostatečně přesná.

Tloušťka tenké vrstvy se dá vyjádřit pomocí jednoduché úpravy rovnice a jejího zlogaritmování:

$$\frac{I_{\mathrm{Si}}\ s_{\mathrm{SiO_2}}}{I_{\mathrm{SiO_2}}}\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta}\right) = s_{\mathrm{Si}}\left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta}\right)\right],$$

$$s_{\mathrm{Si}} = \left(\frac{I_{\mathrm{Si}}\ s_{\mathrm{SiO_2}}}{I_{\mathrm{SiO_2}}} + s_{\mathrm{Si}}\right)\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta}\right),$$

$$\ln\left(s_{\mathrm{Si}}\right) = \ln\left(\frac{I_{\mathrm{Si}}\ s_{\mathrm{SiO_2}}}{I_{\mathrm{SiO_2}}} + s_{\mathrm{Si}}\right) - \frac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta},$$

$$\frac{d}{\lambda_{\mathrm{Si}}\cos\theta} = \ln\left(\frac{I_{\mathrm{Si}}\ s_{\mathrm{SiO_2}}}{I_{\mathrm{SiO_2}}\ s_{\mathrm{Si}}} + 1\right). \tag{3.5}$$

Tímto způsobem je možné z fotoelektronového spektra určit tloušťku tenké vrstvy křemíku.

[1] Tato podkapitola byla vytvořena pomocí [4] a [20].

3.2. Depozice křemíku

Jak bylo již zmíněno na začátku této kapitoly, během experimentu bylo využito dvojího přístupu k depozici tenké vrstvy křemíku na substrát s vrstvou SiO_2. Obě metody jsou níže vysvětleny. Princip depozice tenkých vrstev na substrát byl objasněn v podkapitole 2.1.

Depozice a následná rentgenová spektroskopie byly provedeny in-situ (tedy bez vystavení vzorku atmosféře) ve vakuové aparatuře na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT. Tato aparatura má XPS zařízení od firmy Omicron skládající se ze zdroje rentgenového záření DAR400 a energiového analyzátoru EA125.

3.2.1. Depoziční parametry

Experiment probíhal za podmínek vysokého vakua – všechny vzorky byly deponovány za nižšího tlaku než $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ Pa, rentgenová spektroskopie probíhala nejhůře za tlaku $3 \cdot 10^{-7}$ Pa. Depozice byla provedena pomocí efuzní cely. Vlákno bylo během depozice žhaveno proudem $I_{\mathrm{F}} = 2{,}3$ A. Termoemisní elektrony byly směrem ke kalíšku s deponovaným materiálem urychlovány napětím $U = 1000$ V. Emisní proud byl přibližně 51 mA. Pro měření XPS bylo použito rentgenové záření Al Kα s energií 1487 eV. Emisní úhel byl $\theta = 50$ °C.

Depoziční parametry pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny v následujících tabulkách.

Tabulka 3.1: Depoziční parametry pro depozici za zvýšené teploty.

Číslo vzorku	Iontový proud [nA]	Doba depozice [min]
24	25	20
25	24	20
27	6,1	90
28	6,6	60
29	14,8	60
30	13,8	60

Tabulka 3.2: Depoziční parametry pro depozici za pokojové teploty.

Číslo vzorku	Iontový proud [nA]	Doba depozice [min]
34	14	20
35	14,1	10
36	14,2	30
37	14,1	15
38	13,6	5
40	13,4	10

3.2.2. Fitovací parametry

Určení Si, SiO a SiO_2 píků ve změřeném fotoelektronovém spektru bylo provedeno pomocí softwaru Unifit - verze 2013, revize M.

Všechny tři píky byly díky spinu (rozdílné vazebné energii) emitovaných elektronů tvořeny dublety. Poloha druhého píku je vždy posunuta o 0,61 eV a jeho velikost je poloviční (kromě píku SiO, kde je velikost stejná).

Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 3.3.

Tabulka 3.3: Nafitované polohy a velikosti píků pro jednotlivé vzorky.

Číslo vzorku	Intenzita píku SiO_2 [s^{-1}]	Poloha píku SiO_2 [eV]
24	7492	103,35
25	6838	103,35
27	6620	103,40
28	3754	103,39
29	5124	103,33
30	6262	103,50
34	3573	103,48
35	4411	103,50
36	3564	103,39
37	3502	103,44
38	3701	103,58
40	8784	103,50

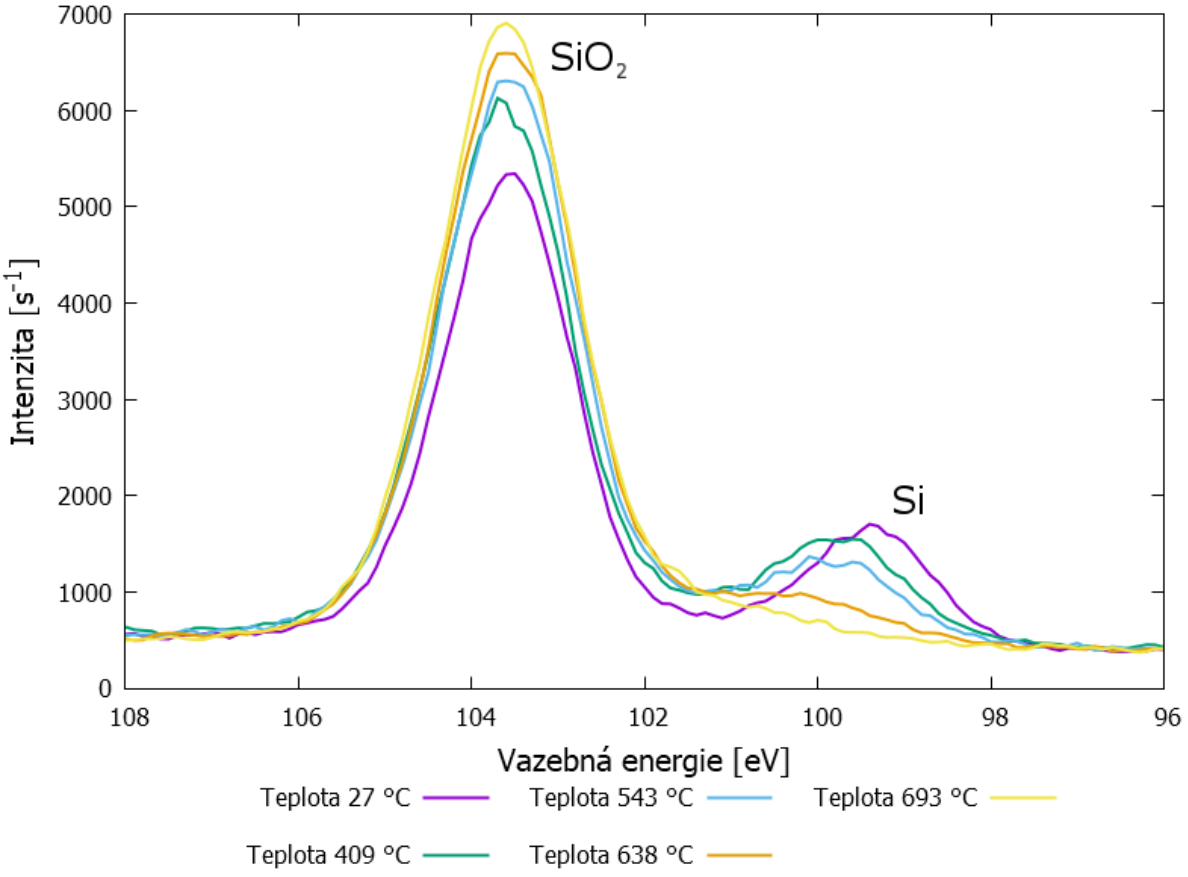
Číslo vzorku	Intenzita píku Si [s^{-1}]	Poloha píku Si [eV]
24	305	99,51
25	573	99,51
27	193	99,56
28	39	99,55
29	329	99,57
30	142	99,58
34	671	99,44
35	355	99,60
36	923	99,21
37	264	99,58
38	77	99,84
40	261	99,66

Číslo vzorku	Intenzita píku SiO [s^{-1}]	Poloha píku SiO [eV]
24	46	100,81
25	119	100,91
27	45	100,86
28	7	100,85
29	110	100,79
30	42	100,96
34	32	101,04
35	27	100,96
36	112	100,85
37	0	101,00
38	0	101,04
40	0	100,96

3.2.3. Depozice za pokojové teploty

Při depozici za pokojové teploty byla na povrchu substrátu vytvořena několik desetin nanometru silná vrstva křemíku. Takto vytvořený vzorek byl nejprve analyzován pomocí rentgenové spektroskopie (což umožnilo určit podíl Si, SiO a SiO_2 na povrchu vzorku), a poté byl zahřán (žíhání probíhalo 10 min). Tento krok byl několikrát opakován, přičemž teplota žíhání se pokaždé zvýšila – až dokud nedosáhla 693 °C. Díky tomu byla získána závislost poměrného rozložení jednotlivých složek na teplotě. Cílem tohoto měření bylo mimo jiné ověření možnosti leptat vrstvu SiO_2 pomocí depozice křemíku.

Na obrázku 3.2 je zobrazeno fotoelektronové spektrum vzorku 36, na který byla nanesena 0,46 nm silná vrstva křemíku, v závislosti na teplotě žíhání. Je patrné, že podíl křemíku se s rostoucí teplotou snižuje, což naznačuje průběh reakce zobrazené v rovnici 1.1 a odchod SiO do vakua. Průběh reakce by potvrdil možnost leptat SiO_2 pomocí depozice Si.



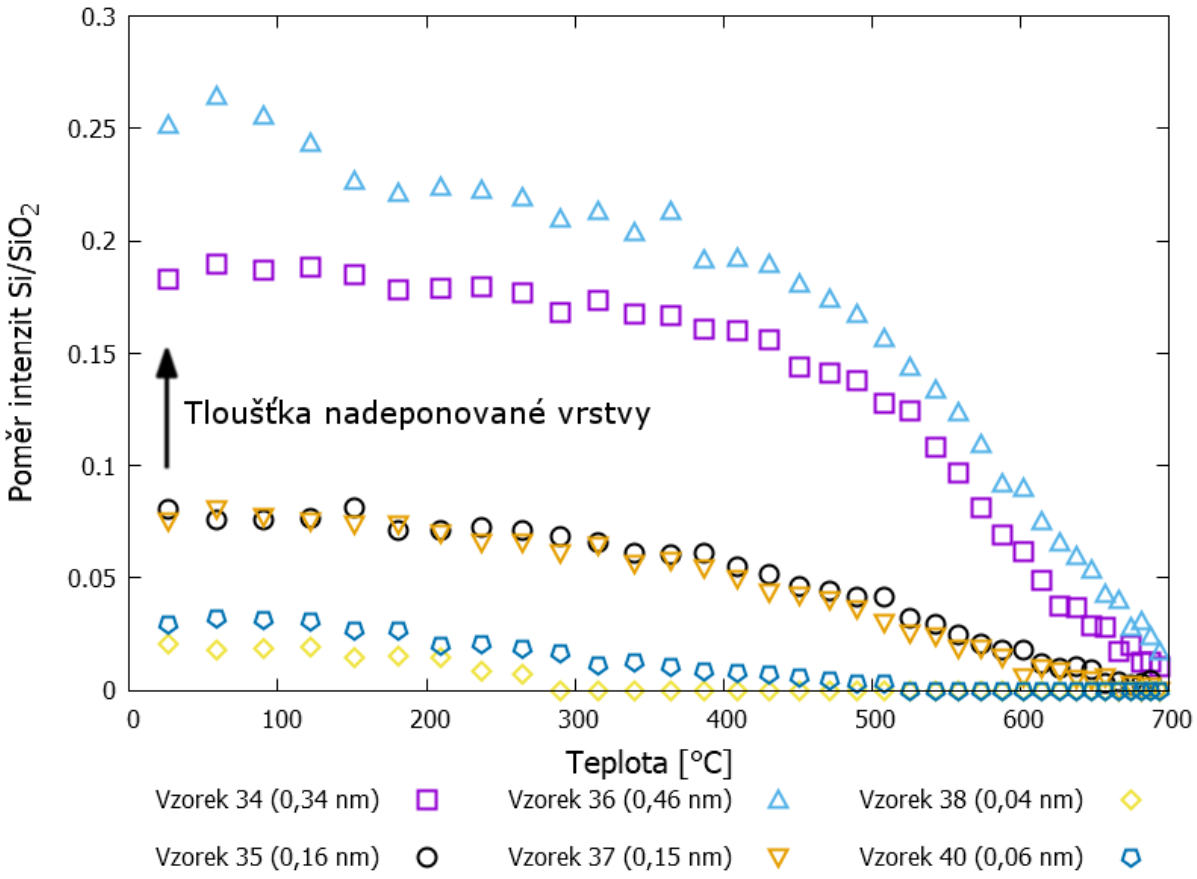
Obrázek 3.2: Znázornění změny fotoelektronového spektra vzorku 36 v průběhu jeho žíhání. Na substrát z SiO_2 byla nanesena 0,46 nm tenká vrstva křemíku.

Obrázek 3.3 zobrazuje naměřenou závislost poměru intenzity detekovaných elektronů pocházejících z tenké vrstvy Si a elektronů pocházejících z SiO_2 substrátu na teplotě. Počáteční tloušťka jednotlivých tenkých vrstev křemíku byla určena pomocí vztahu v rovnici 3.5 a je zobrazena v tabulce 3.4.

Intenzita jednolivých píků byla brána z prvního měření rentgenovou spektroskopií. Emisní úhel byl $\theta = 50°$, útlumová délka pro energii rentgenového záření 1487 eV (Al Kα) byla $\lambda_{Si} = 3{,}4$ nm a poměr faktorů citlivosti $s_{SiO_2}/s_{Si} = 0{,}9329$ ([4], str. 75).

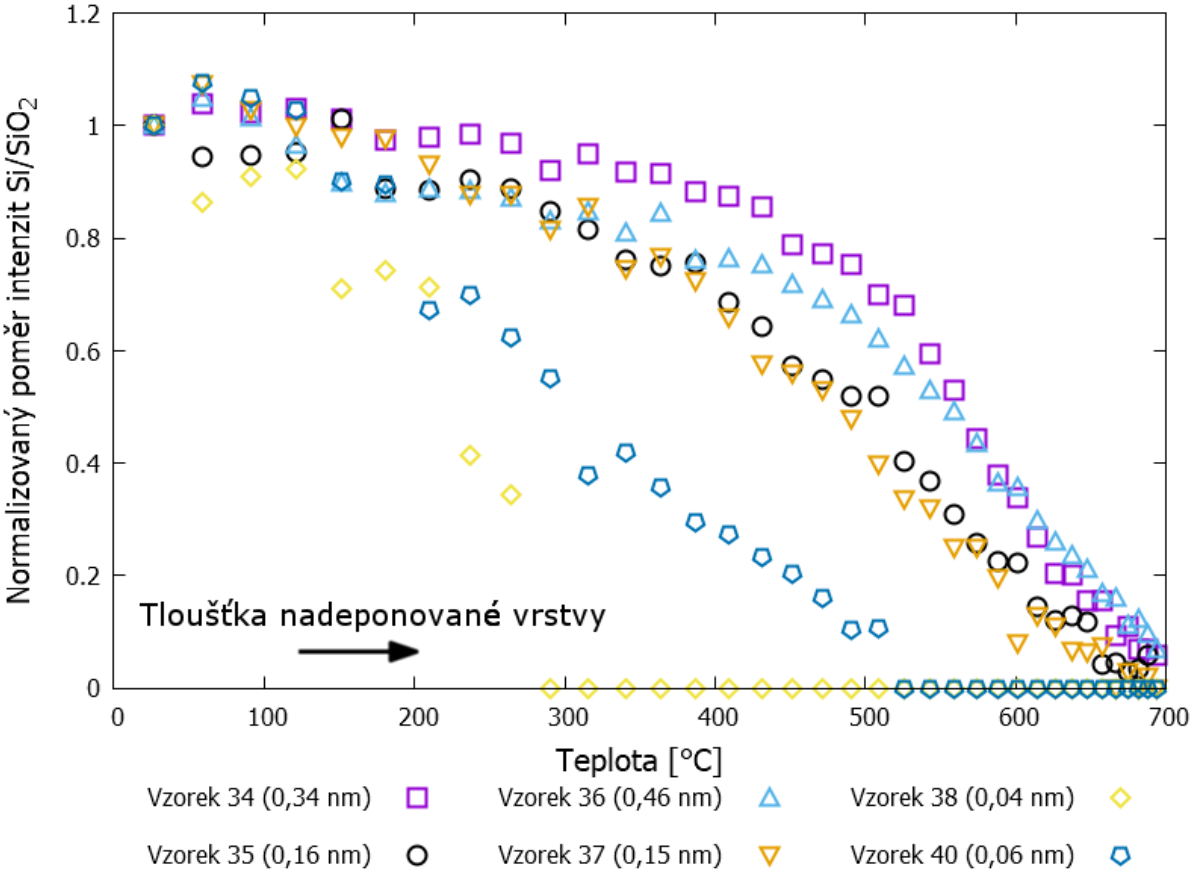
Tabulka 3.4: Určení tloušťky nadeponované tenké vrstvy Si.

Číslo vzorku	Intenzita píku Si [s^{-1}]	Intenzita píku SiO_2 [s^{-1}]	Poměr Si/SiO_2	Tloušťka vrstvy [nm]
34	671	3573	0,188	0,34
35	355	4411	0,080	0,16
36	923	3564	0,259	0,46
37	264	3502	0,075	0,15
38	77	3701	0,021	0,04
40	261	8784	0,030	0,06



Obrázek 3.3: Změřená teplotní závislost poměru intenzity Si/SiO_2 na teplotě pro všechny vzorky deponované za pokojové teploty.

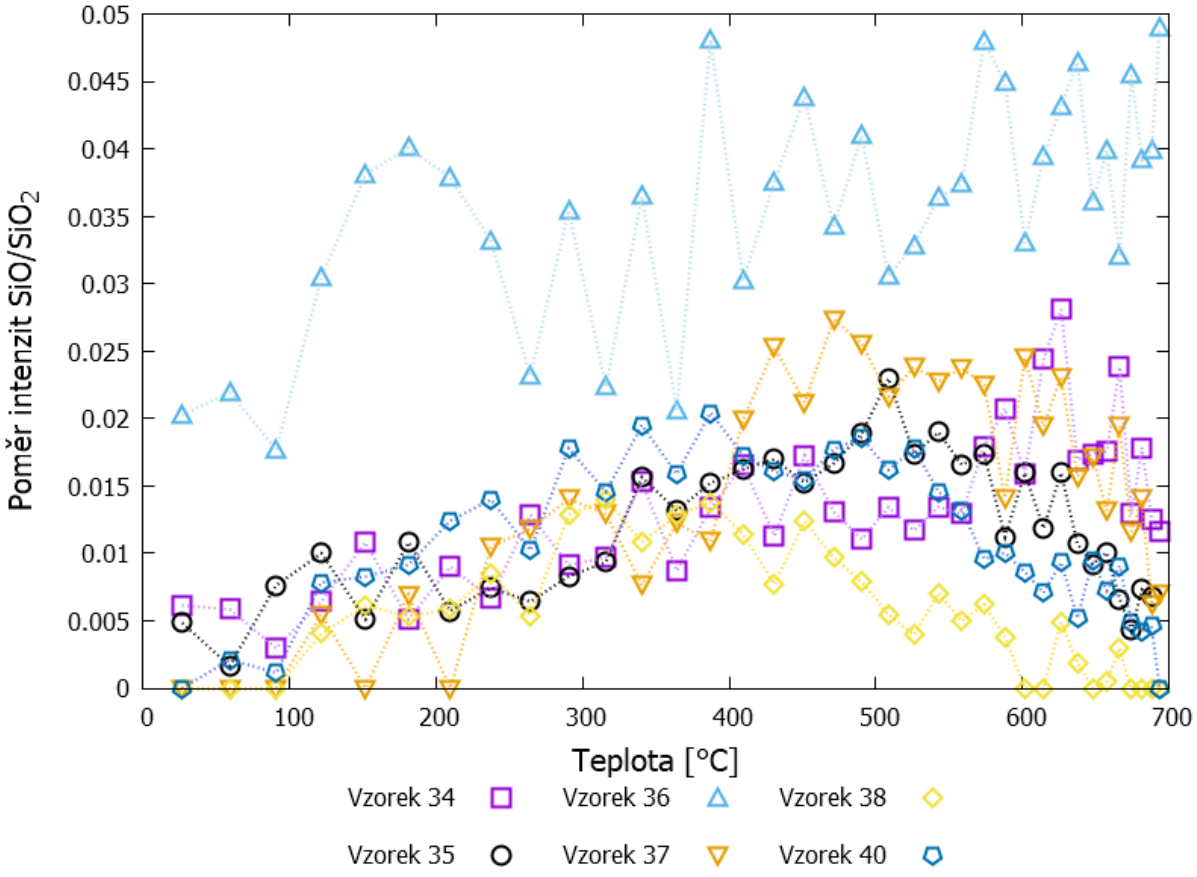
Pokud změřená data u všech vzorků podělíme jejich počáteční hodnotou, dostaneme graf normalizovaných hodnot. Tento graf je zobrazen na obrázku 3.4.



Obrázek 3.4: Změřená normalizovaná teplotní závislost poměru intenzity Si/SiO_2 na teplotě.

Je vidět, že u vzorků s vrstvou křemíku slabší než 0,1 nm proběhla reakce rychleji. U ostatních vzorků byla reakce velice podobná. Také je zde vidět – mezi 400 °C a 500 °C – zlom, který by mohl naznačovat změnu průběhu reakce.

Obdobně byla získána závislost poměru intenzity detekovaných elektronů pocházejících z přechodného oxidu SiO a elektronů pocházejících z SiO_2 substrátu na teplotě. Výsledek je zobrazen na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Změřená teplotní závislost poměru intenzity SiO/SiO_2 na teplotě pro všechny vzorky deponované za pokojové teploty.

Měnící se množství přechodného SiO naznačuje průběh reakce zobrazené v rovnici 1.1, což ukazuje na možnost leptání SiO_2 pomocí depozice Si.

Reakce probíhající způsobem $Si + {}^1/_2\, O_2 \rightarrow SiO$ se nepředpokládá.

3.2.4. Depozice za zvýšené teploty

Cílem depozice za zvýšené teploty bylo hlavně určení rychlosti reakce a její aktivační energie. Na vzorek byl za zvýšené teploty a za známé rychlosti depozice nanášen křemík, a poté byl analyzován pomocí rentgenové spektroskopie. Pokud se na vzorku žádný křemík neuchytil, znamenalo to, že byla rychlost depozice nižší jak rychlost reakce za dané teploty. Pokud křemík naměřen byl, znamenalo to naopak, že rychlost depozice je vyšší jak rychlost reakce. Cílem tohoto měření bylo najít právě takovou teplotu, při níž se začíná křemík uchytávat – tzn. kdy je rychlost depozice ν' stejná jako rychlost reakci při dané teplotě ν:

$$\nu'(I_{\mathrm{iont}}) = \nu(T).$$

Změřené výsledky jsou zobrazeny v tabulce 3.5 a na obrázku 3.6.

Tabulka 3.5: Závislost teploty vzorku, při níž se začínal uchytávat deponovaný křemík, na iontovém proudu.

Číslo vzorku	Teplota vzorku [K]	Iontový proud [nA]
24	893	25
25	893	24
27	833	6,1
28	813	6,6
29	883	14,8
30	883	13,8

Aby bylo možné tato data vynést do Arrheniova grafu a určit aktivační energii, je zapotřebí přepočítat iontový proud na rychlost depozice (tedy zároveň i na rychlost reakce).

Rychlost depozice ν' je přímo úměrná iontovému proudu I_{iont} s konstantou úměrnosti ξ:

$$\nu' = \xi\, I_{\mathrm{iont}}. \tag{3.6}$$

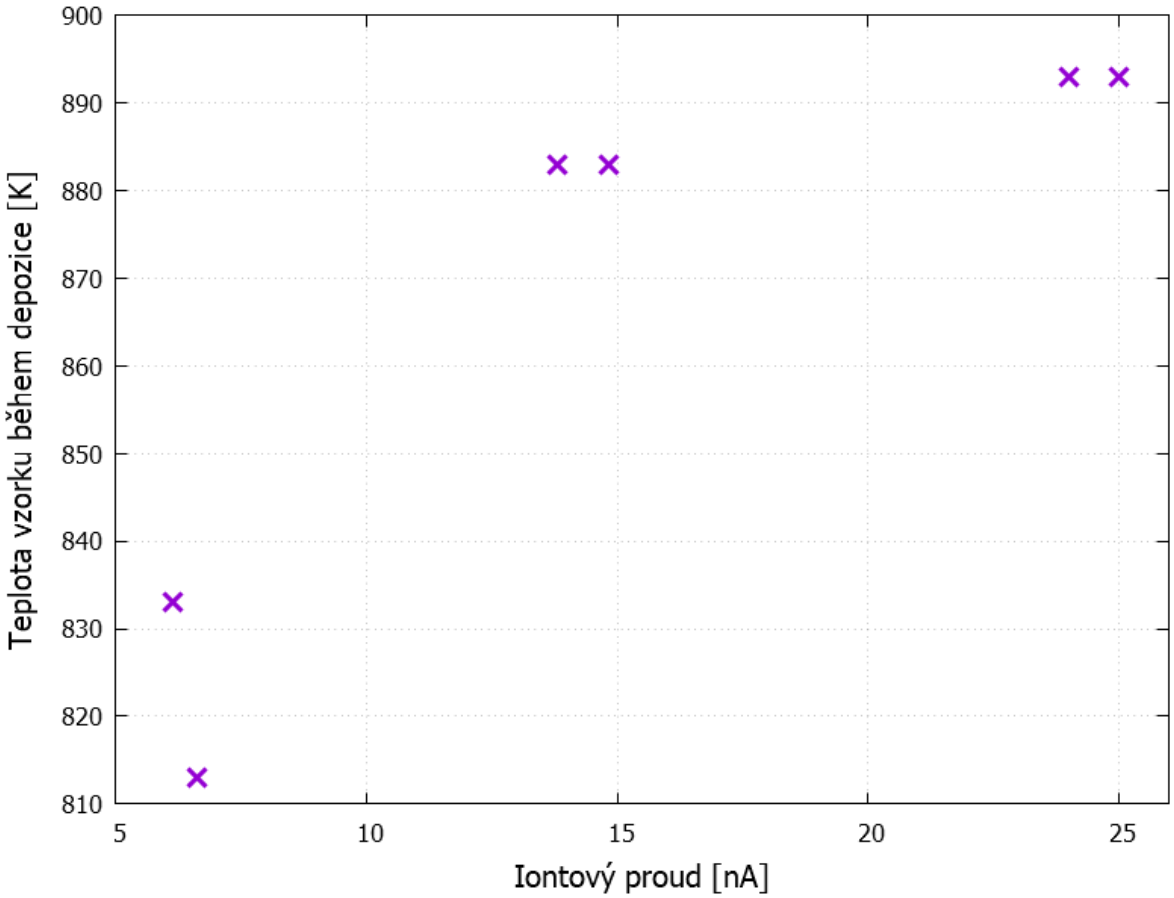
U vzorků deponovaných za pokojové teploty je známý iontový proud I_{iont}, tloušťka tenké vrstvy d i délka depozice τ. Konstantu úměrnosti, která je pro všechny depozice stejná, je tedy možné určit jako:

$$\xi = \frac{d}{\tau I_{\mathrm{iont}}}. \tag{3.7}$$

Konstanta úměrnosti ξ byla vypočítána pomocí hodnot ze vzorku 36, jelikož byl deponován nejdelší dobu (uchytila se na něm největší vrstva Si), díky čemuž byla vypočítaná konstanta nejpřesnější.

Konstanta úměrnosti rychlosti depozice byla určena jako:

$$\xi = 1{,}08\ \mathrm{pm\ nA^{-1}\ min^{-1}}.$$

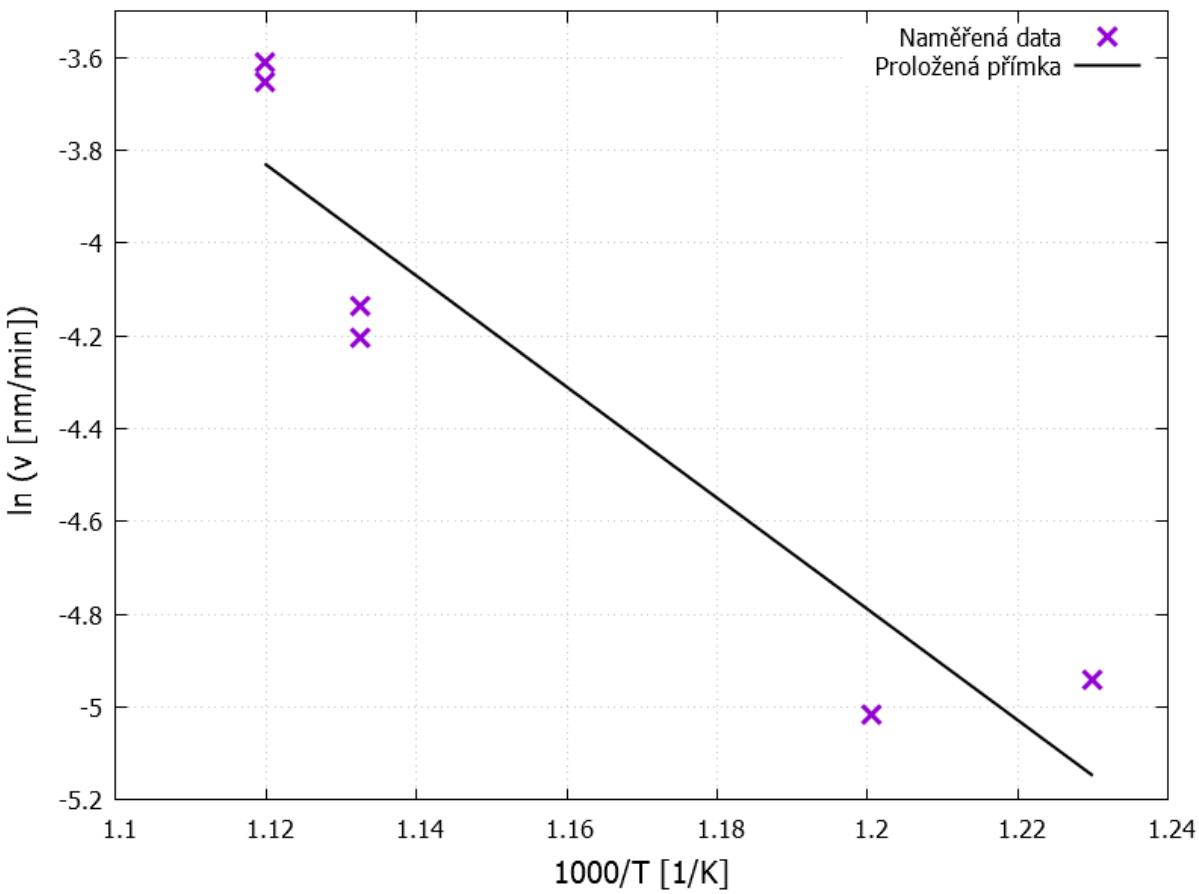


Obrázek 3.6: Závislost teploty vzorku během depozice, při níž již nestihl všechen nanesený křemík zreagovat, na iontovém proudu.

Data přepočtená z iontového proudu na rychlost depozice jsou zobrazeny v tabulce 3.6. Na obrázku 3.7 jsou pak tato data vynesena do Arrheniova grafu.

Tabulka 3.6: Vypočítaná rychlost depozice, její logaritmus a hodnota reciproké teploty.

Číslo vzorku	Iontový proud [nA]	Rychlost depozice [nm/min]	Logaritmus rych. dep. [nm/min]	Reciproká teplota [1/K]
24	25,0	0,0270	-3,61	0,00112
25	24,0	0,0259	-3,65	0,00112
27	6,1	0,0066	-5,02	0,00120
28	6,6	0,0071	-4,94	0,00123
29	14,8	0,0160	-4,13	0,00113
30	13,8	0,0149	-4,21	0,00113



Obrázek 3.7: Vynesení vypočtených hodnot do Arrheniova grafu a jejich proložení lineární funkcí.

Změřená data byla proložena pomocí metody nejmenších čtverců přímkou ve tvaru $\ln(\nu) = \frac{\alpha}{T} + \beta$. (Rozložení naměřených hodnot v grafu naznačuje, že by bylo přesnější je proložit lomenou čarou, na to ovšem nebyl změřen dostatek dat.) Vypočtené konstanty jsou:

$$\alpha = (-12000 \pm 2336)\ \mathrm{nm/min\,K} \quad \text{a} \quad \beta = (10 \pm 2{,}7)\ \mathrm{nm/min}$$

Z konstanty α je možné jednoduše určit aktivační energii reakce jako:

$$\alpha = -\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}} \Rightarrow E_\mathrm{A} = -\alpha\, k_\mathrm{B}. \tag{3.8}$$

Vypočtená aktivační energie rozkladu tenké vrstvy křemíku na substrátu z SiO_2 je:

$$E_\mathrm{A} = (1{,}0 \pm 0{,}2)\ \mathrm{eV}.$$

Po dosazení aktivační energie E_A a konstanty $A = \exp(\beta)$ do rovnice 3.2 získáme teplotní závislost rychlosti reakce:

$$\nu = 14314 \cdot \exp\left(\frac{-1 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}}{k_\mathrm{B} T}\right)\ \mathrm{nm/min}. \tag{3.9}$$

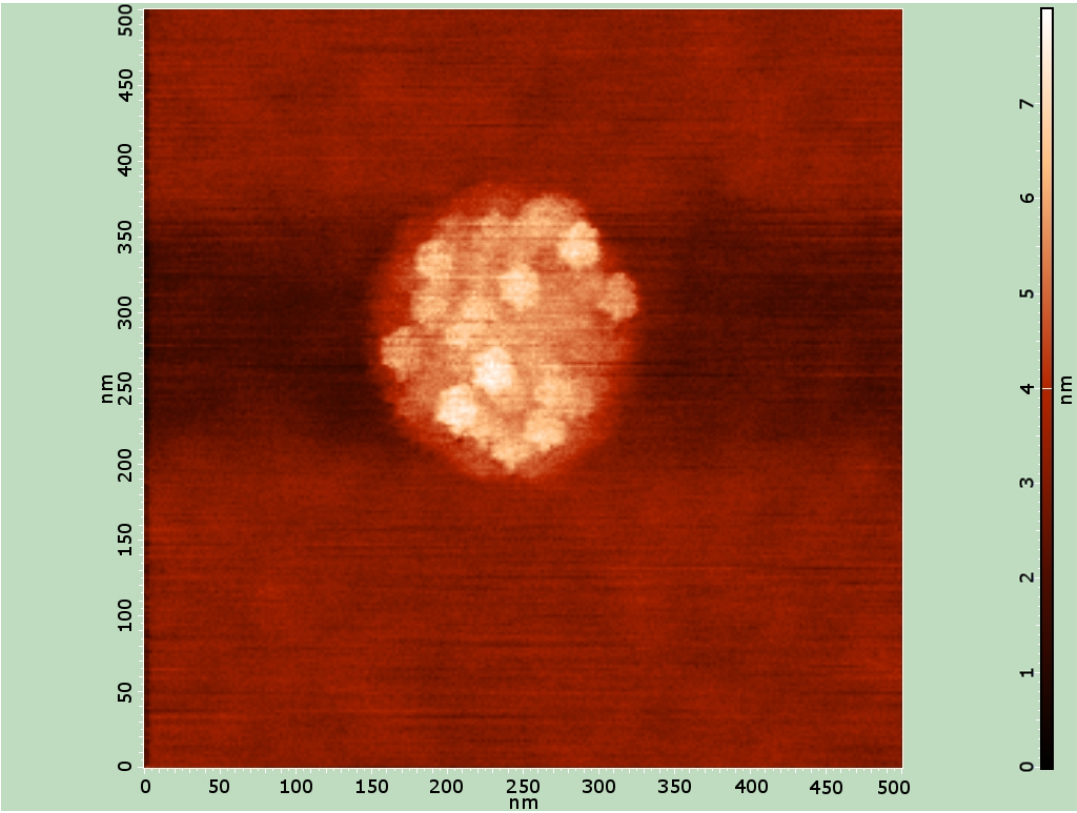
3.3. Mikroskopie atomárních sil

3.3.1. Měření povrchu

Metoda měření povrchu pomocí mikroskopie atomárních sil byla zmíněna v podkapitole 2.3. Měření AFM probíhalo ex-situ (vzorek byl vystaven atomosféře) na přístroji NT-MDT Ntegra Prima. Ke zkoumání vzorků byl využit kontaktní mód.

U vzorků deponovaných za pokojové teploty nebyl nalezen na povrchu žádný neobvyklý útvar. U vzorků deponovaných za zvýšené teploty se místy objevily na povrchu 'vločky' podobné té na obrázku 3.8. Pravděpodobně se jedná o krystalky křemíku vznikající na nečistotách.

Byla proměřena i drsnost povrchu jednotlivých vzorků, ale před žíháním a po něm nebyla zjištěna žádná výrazná změna. Výrazný rozdíl v drsnosti nebyl pozorován ani při porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou. Toto ukazuje na rovnoměrný průběh reakce na celém povrchu.



Obrázek 3.8: Topografie povrchu vzorku 25 změřená metodou AFM.

4. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala termálním rozkladem SiO_2, na který byla nanesena tenká vrstva křemíku. Termální rozklad probíhá podle rovnice $Si + SiO_2 \rightarrow 2\ SiO$. Tato reakce již byla v minulosti intenzivně zkoumána, přesto se její princip nepodařilo plně objasnit. Cílem práce bylo ověřit možnost leptání SiO_2 v UHV podmínkách a stanovení teplotní závislosti rychlosti této reakce.

V prvních kapitolách jsou shrnuty dosavadní znalosti o průběhu termálního rozkladu vrstvy SiO_2 nanesené na křemíkový substrát a také princip metod použitých během experimentu – depozice tenkých vrstev pomocí efuzní cely, rentgenové fotoelektronové spektroskopie a mikroskopie atomárních sil.

Na rozdíl od dosud využitých přístupů nebyl křemík dodán ze substrátu, ale pomocí přímé depozice na povrch oxidu. K pochopení principu reakce byly využity dvě odlišné metody – depozice křemíku na vzorek za pokojové teploty a depozice křemíku za teploty zvýšené na několik set stupňů celsia.

Pomocí depozice tenké vrstvy křemíku za pokojové teploty byla určena teplotní závislost podílu Si/SiO_2 a SiO/SiO_2 na povrchu vzorku. Díky tomu bylo možné určit tloušťku nadeponované vrstvy. Změřená fotoelektronová spektra také jasně ukázala, že poměr křemíku se vzrůstající teplotou klesá. Naopak poměr přechodného oxidu SiO roste až do výrazně vyšších teplot, kdy začíná rychle desorbovat do vakua. Toto naznačuje, že dochází k termálnímu rozkladu oxidu křemíku podle očekávání a potvrzuje možnost leptání vrstvy SiO_2 pomocí depozice křemíku.

Data naměřená pomocí depozice za zvýšené teploty se podařilo vynést do Arrheniova grafu, proložit přímkou a díky tomu vypočítat aktivační energii reakce. Její velikost byla určena jako $E_\mathrm{A} = (1{,}0 \pm 0{,}2)$ eV. Rozložení změřených dat by vyhovovalo spíše proložení lomenou křivkou, na to by bylo ovšem zapotřebí více experimentálně zjištěných hodnot. Dále byla stanovena teplotní závislost reakce jako:

$$\nu = 14314 \cdot \exp\left(\frac{-1 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}}{k_\mathrm{B} T}\right) \mathrm{nm/min}.$$

Morfologie povrchu vzorků byla proměřena pomocí kontaktního módu AFM. Na povrchu vzorků, který byly deponovány za zvýšené teploty, byly nalezeny s největší pravděpodobností počínající krystalky křemíku rostoucí na nečistotách. Na vzorcích deponovaných za pokojové teploty žádné neobvyklé útvary nalezeny nebyly. Také byla proměřena drsnost povrchu vzorků před a po depozici. Nebylo ale zjištěno, že by docházelo k její významné změně v průběhu reakce. Rozklad tedy pravděpodobně probíhá rovnoměrně na celém povrchu.

Literatura

[1] Binning, G., Quate, C. F., and Gerber, C. Atomic force microscope. *Physical review letters 56* (1986), 930–933.

[2] Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science 48* (2003), 57 – 170.

[3] Dvořák, M. *Příprava ultratenkých vrstev SiN.* Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2011.

[4] Čechal, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie.* Dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, 2006.

[5] Fortunato, E., Barquinha, P., and Martins, R. Oxide semiconductor thin--film transistors: A review of recent advances. *Advanced Materials 24*, 22 (2012), 2945 – 2986.

[6] Garcia, R., and Perez, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports 47* (2002), 198–301.

[7] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rewiews of modern physics 75*, 3 (2003), 949–983.

[8] Herman, M. A., and Sitter, H. *Molecular beam epitaxy – Fundamentals and current status*, 2 ed. Springer, 1989.

[9] Hollander, J. M., and Jolly, W. L. X-Ray photoelectron spectroscopy. *Accounts of chemical research 3* (1970), 193–200.

[10] Řihák, R. *Depozice Al a AlN ultratenkých vrstev na křemíkový a grafenový substrát.* Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2016.

[11] Johnson, K. E., and Engel, T. Direct measurement of reaction kinetics for the decomposition of ultrathin oxide on Si(001) using scanning tunneling microscopy. *Physical review letters 69*, 2 (1992), 339 – 342.

[12] Laidler, K. J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education 61* (1984), 494 – 498.

[13] Miyata, N., Watanabe, H., and Ichikawa, M. Thermal decomposition of an ultrathin Si oxide layer around a Si(001)-(2 x 1) window. *Physical review letters 84*, 5 (2000), 1043 – 1046.

[14] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of computational physics 117*, 1 (1995), 1–19.

[15] Raschke, M. B., Bratu, P., and Höfer, U. Optical second-harmonic investigations of the isothermal desorption of SiO from the Si(100) and Si(111) surfaces. *Surface Science 410*, 2-3 (1998), 351 – 361.

[16] Tilinin, I. S., Jablonski, A., and Werner, W. S. M. Quantitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science 52*, 4 (1996), 193–335.

[17] Uchiyama, T., Uda, T., and Terakura, K. Desorption of SiO molecule from the Si(100) surface. *Surface Science 474* (2001), 21 – 27.

[18] Wikipedia. [Online] Poslední revize: duben 2017. Dostupný z: https://en.wikipedia.org/wiki/Thin˙film.

[19] Xue, K., Xu, J. B., and Ho, H. P. Nanoscale in situ investigation of ultrathin silicon oxide thermal decomposition by high temperature scanning tunneling microscopy. *Nanotechnology 18*, 48 (2007), 1 – 7.

[20] Yamamoto, H., Baba, Y., and Sasaki, T. A. Application of high-energy synchrotron-radiation XPS to determine the thickness of SiO2 thin films on Si(100). *Surface Science 349*, 1 (1996), 133 – 137.

[21] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science 290* (1993), 688–692.

Seznam použitých symbolů, konstant a zkratek

Použité symboly

E_{A}	aktivační energie
ν	rychlost reakce
T	teplota
d	tloušťka tenké vrstvy
λ	volná dráha částic opouštějících zdroj
l	charakteristický rozměr výstupní apertury
σ_{k}	charakteristický průřez
δ	průměr atomu
n	koncentrace atomů
p	tlak
I_{F}	žhavicí proud
U	urychlovací napětí
I_{iont}	iontový proud
ω	úhlová frekvence vlnění
E_{K}	kinetická energie
Φ	výstupní práce
E_{B}	vazebná energie vztažená k Fermiho hladině
R_1, R_2	poloměry soustředných hemisfér
V_1, V_2	potenciál přivedený na hemisféry
R	vzdálenost hrotu od vzorku
Δq	výchylka raménka z rovnovážné polohy
F	síla působící na hrot
k	tuhost raménka
f_{rez}	rezonanční frekvence
k_{ef}	efektivní tuhost raménka
m	hmotnost
I_{Si}, $I_{\mathrm{SiO_2}}$	velikost intenzity píku Si, resp. SiO_2
θ	emisní úhel
s_{Si}, $s_{\mathrm{SiO_2}}$	faktor citlivosti křemíku ve vrstvě, resp. v substrátu
λ_{Si}	efektivní útlumová délka Si
ν'	rychlost depozice
τ	délka depozice

Použité konstanty

k_B	Boltzmannova konstanta
π	Ludolfovo číslo
$\hbar$	Redukovaná Planckova konstanta
e	velikost náboje elektronu
σ, ϵ	materiálové konstanty
R	molární plynová konstanta

Použité zkratky

AFM	mikroskopie atomárních sil
CVD	chemická depozice z plynné fáze
MBE	epitaxe z molekulárních svazků
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
RHEED	difrakce elektronů s vysokou energií
SPM	rastrovací sondová mikroskopie
STM	řádkovací tunelový mikroskop
UHV	ultravysoké vakuum
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie