

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA TROJVRSTEV AG/CO/AG

PREPARATION OF AG/CO/AG TRILAYERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL BURDA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Pavel Burda

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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:

Příprava trojvrstev Ag/Co/Ag

v anglickém jazyce:

Preparation of Ag/Co/Ag Trilayers

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Trojvrstvy Ag/Co/Ag jsou užívané v oblasti plazmoniky, kde můžeme magnetickým polem ovlivnit chování povrchových plazmonových polaritonů. Práce se zabývá přípravou trojvrstvy s optimálními vlastnostmi včetně její analýzy.

Cíle bakalářské práce:

1. Proved'te rešeršní studii růstu tenkých vrstev Ag a Co na oxidových substrátech (SiO₂, sklo).
2. Experimentálně studujte vliv depozičních parametrů na morfologii jednotlivých vrstev.

Seznam odborné literatury:

- [1] H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Third ed., Springer–Verlag, Berlin 1997.
- [2] C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani: Nanoscience, Springer–Verlag, Heidelberg 2007.
- [3] D. Briggs, J. Grant (eds.): Surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy, IM Publications and Surface Spectra Ltd., Trowbridge 2003.
- [4] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz: Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip, Springer–Verlag, Berlin 2003.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Čechal, Ph.D.

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

V Brně, dne 19.11.2009

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Bakalářská práce je věnována přípravě a studiu ultratenkých vrstev stříbra a kobaltu. Z těchto materiálů jsou tvořeny vrstvy na křemíkových substrátech. Substráty tvoří povrchově upravený krystalický křemík ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, $\text{Si}(111) \delta\text{H}$, $\text{Si}(111) 7\times 7$) a amorfnní SiO_2 ve formě křemenného skla. Růst vrstev je prováděn pomocí epitaxe molekulárním svazkem (MBE) za využití efuzní cely. Na vzorek připravený z uvedených substrátů je postupně deponována vrstva stříbra, poté kobaltu a stříbra. Tloušťka každé vrstvy je 6 nm. Vrstvy jsou studovány užitím metod rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Typ růstu vrstvy se zásadně liší u různých povrchových úprav substrátu. Výsledkem jsou připravené trojvrstvy Ag/Co/Ag na $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ a $\text{Si}(111) 7\times 7$, které lze využít v oblasti plazmoniky a lze magnetickým polem ovlivnit chování povrchových plazmonových polaritonů.

Summary

The Bachelor's thesis is aimed to the preparation of silver and cobalt ultrathin films. The films are formed on modified surfaces of crystalline silicon substrates ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, $\text{Si}(111) \delta\text{H}$, $\text{Si}(111) 7\times 7$) and amorphous SiO_2 in a form of a quartz glass. Thin films are grown using an effusion cell for Molecular Beam Epitaxy (MBE). Surface modified surfaces are covered subsequently by a silver, cobalt and silver thin layer. The individual film thickness is 6 nm. Consequently the samples are studied by the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and the Atomic Force Microscopy (AFM). The morphology of thin films and growth modes are compared among the substrates. Growth modes change with the surface modification type. Complete trilayer system Ag/Co/Ag was prepared on $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ and $\text{Si}(111) 7\times 7$. Such system can be employed in plasmonics in order to allow the control of surface plasmon polariton properties by an external magnetic field.

Klíčová slova

stříbro, kobalt, křemík, růst tenkých vrstev, trojvrstva, Ag, Si, SiO_2 , MBE, AFM, XPS

Keywords

silver, cobalt, silicon, thin film growth, trilayer, Ag, Si, SiO_2 , MBE, AFM, XPS

BURDA, P. *Příprava trojvrstev Ag/Co/Ag*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jindřicha Macha, Ph.D. a uvedl v ní všechny použité literární a jiné odborné zdroje.

V Brně dne 28. května 2010

vlastnoruční podpis autora

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky a rady, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce.

OBSAH

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY PLAZMONŮ	8
1.1 Základní pojmy	8
1.2 Aplikace plazmoniky	9
1.2.1 Vývoj výpočetní techniky	10
1.2.2 Vývoj biosenzorů	10
1.2.3 Aktivně ovládaná plazmonová zařízení	10
2 RŮST ULTRATENKÝCH VRSTEV	12
2.1 Epitaxní růst	12
2.2 Růstové módy	13
2.3 Růst Ag na substrátech Si	14
2.3.1 Ag/SiO ₂	14
2.3.2 Ag/Si(111) δH	14
2.3.3 Ag/Si(111) 7×7	14
2.4 Růst Co na Ag	16
3 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV	17
3.1 Depozice iontů	17
3.2 Depozice neutrálních atomů	17
3.3 Epitaxní růst pomocí efuzní cely	17
3.4 Význam ultravysokého vakua pro depozici	18
4 METODY ANALÝZY TENKÝCH VRSTEV	20
4.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	20
4.2 Mikroskop atomárních sil	21
4.3 Krystalový měřič tloušťky vrstev	22
5 SUBSTRÁTY PRO RŮST AG VRSTEV	23
5.1 Příprava vzorků	23
5.2 Si(111) 7×7	23
5.3 Si(111) δH	24
5.4 SiO ₂ /Si(111)	24
5.5 Křemen	24
6 STUDIUM RŮSTU TENKÝCH VRSTEV STRÍBRA	25
6.1 Depozice Ag	25
6.2 Analýza vrstev Ag pomocí AFM	26
6.3 Analýza vrstev Ag pomocí XPS	27
6.4 Změny vrstev Ag za vyšších teplot	28
7 STUDIUM MULTIVRSTEV	30
7.1 Depozice Co	30
7.2 Analýza vrstev Ag/Co a Ag/Co/Ag	31
7.2.1 Vývoj morfologie trojvrstvy na vybraných substrátech pomocí AFM	31
7.2.2 XPS vrstev Co/Ag	32
7.2.3 XPS vrstev Ag/Co/Ag	33
7.3 Ověření magnetických vlastností trojvrstvy Ag/Co/Ag	33
8 ZÁVĚR	35
9 LITERATURA	36

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY PLAZMONŮ

Plazmonika je oblastí fyziky, která se zabývá studiem elektromagnetického vlnění šířícího se na rozhraní kovu a dielektrika. Jedná se o interakci elektromagnetického záření s vodivostními elektrony v kovech a kovových nanostrukturách.

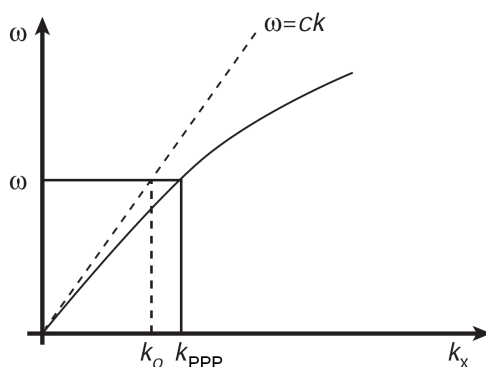
Velká část principů plazmoniky byla objasněna již na počátku 20. století, kdy byly pozorovány neočekávané poklesy intenzit ve spektrech viditelného záření po odrazu od kovové mřížky. Až v polovině století byl tento jev spojen s povrchovými plazmony. Významnější rozvoj této oblasti byl vázán na technologický pokrok, který umožnil vytváření přesně definovaných povrchových struktur (nanotečky, nanodráty).

Základem teorie popisující šíření plazmonových vln v prostředí jsou Maxwellovy rovnice. Vlivem velké hustoty volných nábojů v kovech není nutné uvažovat principy kvantové fyziky. I tak se objevují nečekané optické efekty a to díky závislosti šíření světla na vlnové délce. Kovy mohou být pro světlo jedné vlnové délky (viditelná oblast) téměř dokonale odrazivé a pro jinou vlnovou délku (ultrafialová oblast) velmi dobře propustné [1].

1.1 Základní pojmy

Významným pojmem v této oblasti je „plazmon“. Plazmon je chápán jako kvantum kolektivních podélných oscilací plynu vodivostních elektronů v kovech [2]. Tyto oscilace lze vyvolat elektromagnetickým vlněním dopadajícím na kov, kde dochází k rozpohybování volných elektronů. Ty následně vytváří elektromagnetické pole, které se skládá s dopadajícím elektromagnetickým zářením. Kvantum výsledného pole se nazývá polariton.

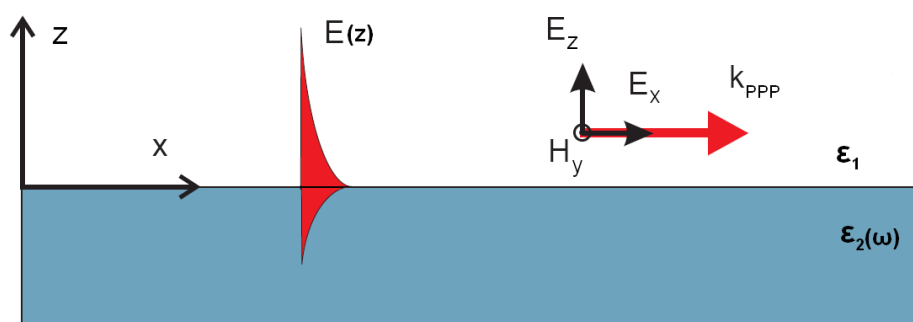
Představa volných elektronů v kovech dobře odpovídá definici plazmatu. Jedná se o soubor elektronů a iontových zbytků mřížky, tj. nabitých částic, jejichž náboj se vzájemně vykompenzuje a systém se navenek jeví neutrální. Proto jsou polaritony vyvolané v kovech často nazývány plazmonové polaritony. Zvláštním druhem takové kvazičástice je povrchový plazmonový polariton (SPP – Surface Plasmon Polariton). Ten je význačný svojí vazbou na rozhraní kovu a dielektrika [1, 2]. Na obr. 1 je znázorněna disperzní křivka pro SPP. Pro srovnání je čárkovaně znázorněna lineární disperzní křivka pro světlo ve vakuu.



Obr. 1: Disperzní křivka SPP. Čárkovaně disperzní křivka pro světlo ve vakuu. Převzato z [3].

Z disperzních křivek je patrné, že při každé frekvenci ω je pro SPP vlnový vektor k_{ppp} větší než vlnový vektor k_0 pro světlo při stejné frekvenci. Proto není možné SPP přímo emitovat dopadajícím světlem. K jeho vyvolání jsou potřeba určité podmínky, při kterých se změní k_0 tak, aby platilo $k_0 \geq k_{\text{ppp}}$. Například jistá geometrie průchodu světla prostředím s vysokým indexem lomu nebo použití SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy – optická mikroskopie blízkého pole), kde díky malé apertuře objektivu, má vycházející světlo vhodný vlnový vektor [4].

Vybuzené SPP se mohou šířit na určitou vzdálenost ve směru povrchu než dojde k jejich utlumení. Směrem do objemu materiálu, vodiče i dielektrika, jsou tlumeny exponenciálně. Vzniká tzv. evanescentní vlna. Velikost tlumení je závislá na optických vlastnostech materiálů na rozhraní. Schematicky je tento proces zachycen na obr. 2. Je znázorněno šíření SPP na rozhraní materiálů s indexy lomu ε_1 a ε_2 . Směr šíření určuje vektor $\vec{k}_{\text{ppp}}$. Šipky naznačují směr kmitání elektrického (E_x, E_z) a magnetického pole (H_y). Průběh intenzity elektrického pole E_z ukazuje pokles směrem od povrchu.



Obr. 2: Povrchový plazmonový polariton na rozhraní dielektrikum-kov. Převzato z [5].

Jinou formou plazmonového polaritonu může být tzv. lokalizovaný plazmonový polariton (LPP). Na rozdíl od SPP nedochází k jeho šíření po povrchu látky. Vzniká interakcí mezi vodivými nanostrukturami a proměnným elektromagnetickým polem, kdy dojde k rezonanci a zesílení tohoto pole. Zakřivený povrch struktury omezuje šíření plazmonu a vzniká LPP. Tento jev byl využíván již před stovkami let při barvení skel. Do čirého skla byly přidány částičky například zlata a sklo se zabarvilo do červena. Ve skle vznikaly nanokrystaly zlata o průměru 70 nm, na kterých byly světlem vybudeny lokalizované plazmonové polaritony. Při použití drahých kovů, dochází k vyzařování ve viditelné oblasti spektra a došlo tedy k zabarvení skla [1].

1.2 Aplikace plazmoniky

Plazmonika se jeví jako perspektivní a dynamicky se rozvíjející obor, který nabízí uplatnění v mnoha oblastech. SPP mohou díky svým vlastnostem na rozhraní překonat bariéru difrakčního limitu světla a tím rozšířit možnosti optické mikroskopie [6]. Další aplikaci nalézají při vývoji solárních článků a léčiv [1]. Dvěma nejvíce zkoumanými oblastmi jsou výpočetní technika a biosenzory. Velký přínos slibují i tzv. aktivně ovládaná plazmonová zařízení.

1.2.1 Vývoj výpočetní techniky

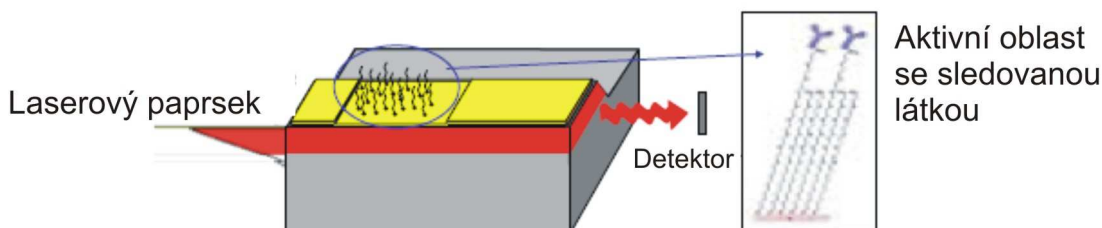
Zvláště zajímavé použití se nabízí v oblasti výpočetní techniky, jejíž výkon by přesahoval hranice dnešních možností. V současnosti je zvyšování výkonu elektroniky dosahováno zmenšováním jednotlivých funkčních součástí a zvyšováním frekvencí, na kterých pracují. Rozměry některých prvků integrovaných obvodů jsou dnes v desítkách nanometrů, což s sebou nese významný přechod od „klasického“ chování částic ke „kvantovému“. Zvyšování frekvencí vede ke zvyšování teploty funkčních prvků a naráží na problém dostatečného chlazení.

Z tohoto důvodu se jeví vhodnější přechod od elektronických k optickým systémům. Použitím optických obvodů by bylo možné přenášet frekvence až ve stovkách THz, což odpovídá frekvenci světla ve viditelné oblasti. Aktuálně používaná zařízení jsou limitována operačními frekvencemi v řádech GHz. Užití optických obvodů naráží na omezení velikosti součástek, která je určena difrakcí světla na strukturách odpovídajících řádově vlnové délce použitého záření.

Užití plazmoniky by mohlo tento problém překonat a dát tak prostor pro vznik nové éry výpočetní techniky. SPP si zachovává frekvenci záření, kterým byl vyvolán a tím by mohlo být právě viditelné světlo. Současně vyžaduje malé struktury, které odpovídají požadavku miniaturizace obvodových prvků. Naopak nevýhodou plazmonových zařízení je omezená propagační délka SPP [7].

1.2.2 Vývoj biosenzorů

Další významnou aplikaci lze nalézt v oblasti biosenzorů využívajících toho, že vlastnosti SPP úzce souvisí s optickými vlastnostmi kovu a dielektrika na jejichž rozhraní vzniká. Optické vlastnosti však mohou být ovlivněny přidáním látky jejíž přítomnost je zjišťována. Tím může docházet ke změně propagační délky SPP nebo míry průniku elektromagnetického pole do objemu látky. Detekcí takových změn vznikají malé a snadno použitelné senzory s prakticky okamžitou reakcí. Na obdobném principu funguje senzor znázorněný na obr. 3. SPP vyvolané v oblasti se sledovanou látkou ovlivňují charakteristiky laserového paprsku (výkon, vlnová délka) procházejícího senzorem.



Obr. 3: Plazmonický senzor. SPP v aktivní oblasti ovlivňují charakteristiky světla laseru. Převzato z [8].

1.2.3 Aktivně ovládaná plazmonová zařízení

Snahou některých skupin vědců je ovládání SPP pomocí vnější síly, například přiložením magnetického pole [6]. U polovodičů je tato možnost známa už delší dobu. Při použití drahých kovů (Ag, Au), které se obvykle používají v oblasti plazmoniky, je nutné použít

velmi silné magnetické pole, aby byla změna vlastností plazmonu pozorovatelná. Tato skutečnost prakticky znemožňuje technické využití.

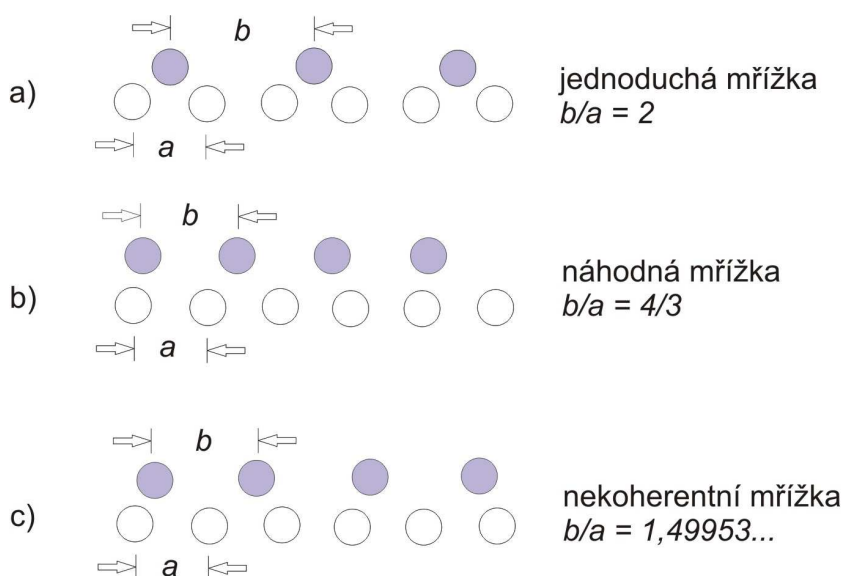
Feromagnetika mají v tomto směru velmi vhodné vlastnosti a umožňují snadné ovládání SPP, avšak mají velmi vysokou míru absorpce. Vzniklé plazmony pak nemají požadované vlastnosti (propagační délka, intenzita). Nabízí se možnost kombinace drahých kovů s feromagnetikem v tenké vrstvě. Takové multivrstvy by vhodným způsobem kombinovaly vlastnosti obou materiálů. Tyto struktury jsou nazývány magnetoplazmonické systémy a jejich příkladem může být trojvrstva Ag/Co/Ag.

Pro určitou tloušťku kobaltové vrstvy v trojvrstvě Ag/Co/Ag dochází k posílení magnetických vlastností a je umožněno ovládání SPP i slabým magnetickým polem v řádu desítek mT. Stříbro vykazuje úzkou a vysokou plazmonovou rezonanci ve viditelném spektru, což vytváří vhodné podmínky pro propagaci SPP. Nevýhodou Ag může být jeho nestabilita na vzduchu, kterou je možné vyřešit nanesením vrstvy zlata na trojvrstvu [6].

2 RŮST ULTRATENKÝCH VRSTEV

Krystalický materiál se vyznačuje pravidelným uspořádáním atomů do mřížky. V reálných krystalech se vyskytuje větší nebo menší množství poruch (vakance, dislokace...), které tuto pravidelnost narušují. Častým zjednodušením pro vysvětlení fyzikálních jevů je model ideálního krystalu, ve kterém můžeme poruchy zanedbat. Povrch takového krystalu je sám významnou poruchou, kde dochází k absenci všech atomů v daném směru. Na povrchovou vrstvu atomů tedy nepůsobí již žádné síly od následujících vrstev. Proto se tato poslední vrstva přeuspořádá tak, aby polohy atomů odpovídaly energeticky výhodnějšímu uspořádání. Změna polohy povrchových atomů oproti atomům v objemu krystalu se nazývá rekonstrukce.

K obdobnému jevu dochází při přípravě ultratenkých vrstev, kdy jsou nanášeny atomy odlišné od substrátu. Pokud má nanášená látka jiný mřížkový parametr než substrát, dojde na jeho povrchu k tvorbě tzv. superstruktury, která má odlišné uspořádání než substrát. Lze rozlišit 3 základní typy superstruktur vzniklých adsorbci na substrát, viz obr. 4.



Obr. 4: Základní typy supermřížek nanesených atomů. Převzato z [9].

Jednotlivé typy uspořádání se odlišují poměrem mřížkových parametrů nanášeného materiálu a substrátu. V případě nekoherentní mřížky je málo významná interakce mezi substrátem a nanášenou vrstvou, proto nedochází k ovlivnění uspořádání deponované vrstvy substrátem. V případě jednoduché mřížky je síla mezi substrátem a nanášenou vrstvou větší a substrát určuje umístění adsorbovaných atomů. Velikost interakce mezi materiály určuje uspořádání nejen první nanesené vrstvy atomů, ale ovlivní proces růstu celé ultratenké vrstvy [9].

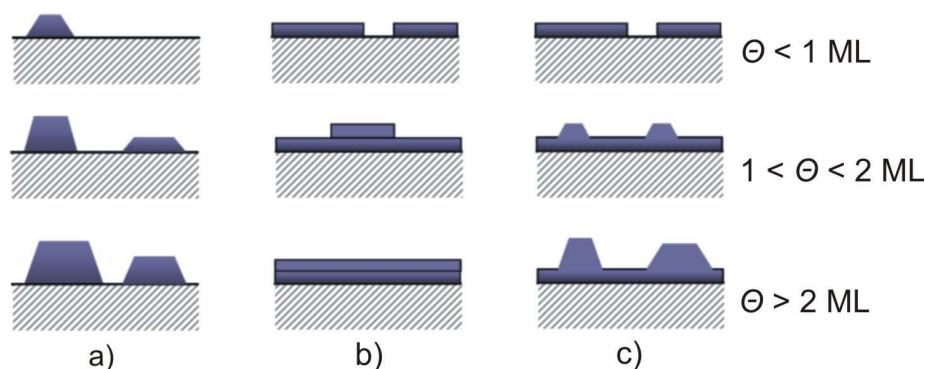
2.1 Epitaxní růst

Epitaxním růstem rozumíme monokrystalický růst vrstvy na monokrystalickém substrátu. Pokud nejsou pro epitaxi vhodné podmínky, dochází k růstu polykrystalické nebo amorfni vrstvy i na monokrystalickém substrátu. Pro malé rozdíly mřížkových parametrů substrátu a nanášené látky může dojít ke spojení různých mřížek vlivem elastického napětí. Pokud je napětí příliš velké, dochází k tvorbě dislokací. Dislokace snižují v tomto případě celkovou energii systému. To, k jakému růstu dojde na rozhraní materiálů, závisí také na tloušťce

deponované vrstvy. Při velmi tenké vrstvě lze očekávat epitaxní růst i při větším elastickém napětí [9]. Epitaxe také vyžaduje určité vnější podmínky po depozici, jako například vysoké vakuum (viz část 3.4) a nízkou rychlost depozice.

2.2 Růstové módy

Při růstu ultratenkých vrstev pomocí molekulární svazkové epitaxy (MBE – Molecular Beam Epitaxy) dochází k odlišnému chování deponovaných částic na substrátu. Tyto atomy se bezprostředně po dopadu na povrch vzorku mohou vypařit zpět, mohou difundovat po povrchu, nebo ulpět. K ulpění atomu dochází preferenčně na defektech nebo energeticky výhodnějších místech. V každém z těchto případů musí být překonána jistá aktivační energie. Preferenční růst je možné pozorovat při růstu Co na povrchu Si, který je selektivně oxidovaný. Kobalt dopadající na SiO_2 difunduje po povrchu tak dlouho, dokud se nedostane na čistý Si [10]. Růst vrstev je ovlivněn vnějšími podmínkami jako například tlakem a teplotou substrátu. V závislosti na síle interakce mezi atomy substrátu a atomy nanášené látky jsou rozlišovány 3 růstové módy [9]:



Obr. 5: Růstové módy: a) ostrůvkový – VW, b) po vrstvách – FM, c) vrstva s ostrůvky – SK, zde Θ znamená míru pokrytí vzorku v monovrstvách (ML). Zpracováno podle [9].

ostrůvkový růst (Vollmer-Weber, VW), obr. 5 a)

K ostrůvkovému růstu dochází, pokud interakce mezi nanášenými atomy vzájemně je silnější než mezi těmito atomy a substrátem. Tvoří se mnohovrstevné ostrůvky na substrátu. Mezi ostrůvky zůstávají nezakryté atomy substrátu. Ani při větším deponovaném množství materiálu nedochází k zaplnění mezer mezi ostrůvky.

růst vrstva po vrstvě (Frank-von der Merve, FM), obr. 5 b)

Odlišným případem je růst po vrstvách. Interakce mezi substrátem a nanášenými atomy je silnější než mezi nanášenými atomy vzájemně. Dochází k ulpívání atomů v jednotlivých vrstvách. Každá další vrstva vzniká až poté, co je předcházející vrstva kompletní.

vrstva a ostrůvky (Stranski-Krastanov, SK), obr. 5 c)

Přechodem mezi výše uvedenými módy je růst jedné nebo několika vrstev, na kterých se následně tvoří ostrůvky. Kromě míry interakce mezi atomy a substrátem může být tento typ růstu podmíněn rozdílnými mřížkovými parametry nebo směrem růstu vrstev vůči substrátu.

2.3 Růst Ag na substrátech Si

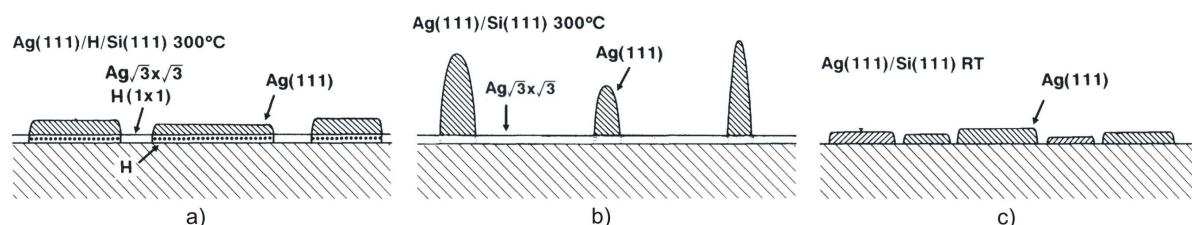
V současné době dochází k rozsáhlému studiu růstu ultratenkých vrstev a nanostruktur. Často studovaným systémem jsou vrstvy Ag/Si. Orientace na tyto vrstvy je připisována minimální chemické reaktivitě Ag s křemíkovým substrátem [11]. Majoritní podíl v této oblasti mají práce studující růst Ag na čistém křemíku. Menší pozornost je věnována SiO₂. Také z tohoto důvodu bylo v této práci rozhodnuto zabývat se oběma typy substrátů.

2.3.1 Ag/SiO₂

Růst vrstvy lze ovlivnit například způsobem nanášení vrstvy. Například při napařování Ag na SiO₂ dochází nejprve k růstu po vrstvách do kritické tloušťky vrstvy asi 4 nm. Při překonání této hodnoty dochází k tvorbě stabilních ostrůvků [12]. Mezi ostrůvky zůstávají nezaplňovaná místa. V počáteční fázi dochází více k růstu v laterálním směru a mezery se zmenšují. Při delších depozicích dochází k upřednostnění vertikálního růstu. Při napařování je počáteční laterální růst rychlejší než při použití napařování pomocí MBE [13].

2.3.2 Ag/Si(111) δ H

Dalším zkoumaným substrátem je vodíkem terminovaný povrch Si(111). Vodík má značný vliv na vlastnosti substrátu. Vodíkem upravený povrch má odlišnou povrchovou energii a vede k odlišnému typu růstu vrstvy. Výhodou je nižší počet defektů a stabilita substrátu na vzduchu. Depozicí Ag za pokojové teploty vznikají epitaxní tečky Ag(111) 1×1 spolu s azimutálně pootočenými doménami Ag(111). Na obr. 6 a) a b) je znázorněn vliv vodíku na růst při vyšší teplotě. Ani při depozici za zvýšené teploty 300 °C, nedochází k ostrůvkovému růstu jako v případě čistého Si(111), ale zachovává se růst po vrstvách [14].



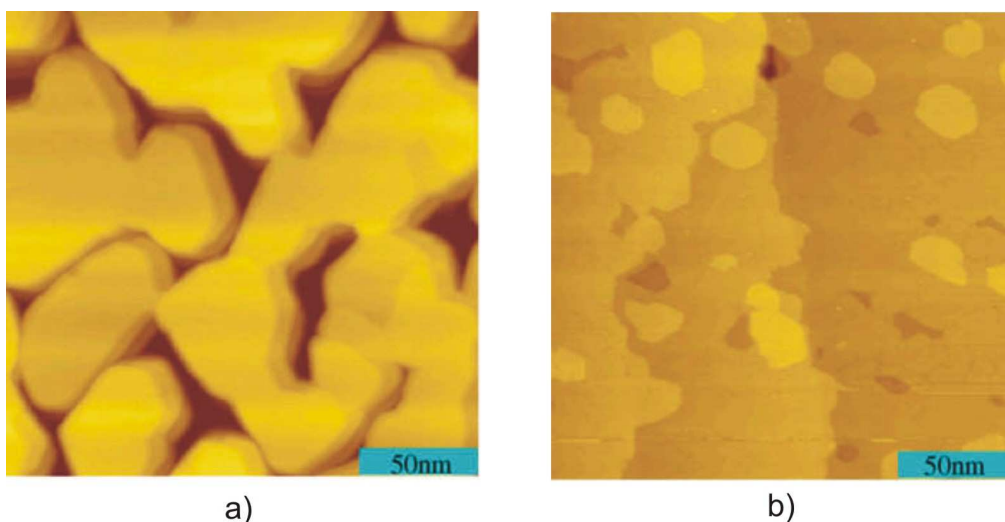
Obr. 6: Schéma růstových módů Ag na Si(111), a) vodíkováný povrch, depozice při 300 °C, b) čistý Si, depozice při 300 °C, c) čistý Si, depozice za pokojové teploty (RT). Převzato z [14].

2.3.3 Ag/Si(111) 7×7

Nejvíce studovaným substrátem je Si(111) 7×7 . Za pokojové teploty na něm dochází k růstu plošek Ag vrstva po vrstvě, ačkoliv jimi není substrát pokryt vcelku a jsou vytvářeny mezery. Při teplotách nad 200 °C se růstový mód mění na vrstvu s ostrůvky, což je ukázáno na obr. 6 b) a c) [14]. Bylo také pozorováno, že hustota plošek Ag na Si(111) 7×7 při pokojové teplotě nezávisí na depoziční rychlosti a mezi nepravidelně uspořádanými ploškami vznikají pravidelně uspořádané mezery. Tato skutečnost souvisí s nízkou mobilitou atomů Ag na povrchu při pokojové teplotě a s přitažlivými silami mezi jednotlivými atomy. Vzniklý ostrůvek přitahuje další atomy Ag a snižuje pravděpodobnost nukleace ve vedlejší buňce [15,16].

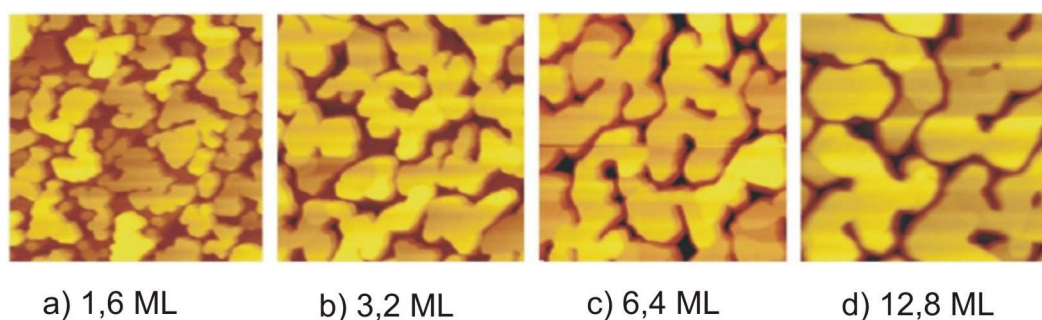
Při depoziční teplotě 100 K vzniká poměrně souvislá vrstva Ag již při jedné monovrstvě. Při 300 K vznikají oddělené plošky alespoň do tloušťky 4 monovrstev. Velikost zrn Ag souvisí s teplotou substrátu při depozici. Pro depozici za nízkých teplot dosahuje velikost zrn průměrně 1,5 nm zatímco při 300 K dosahuje až k 9,5 nm [17].

Epitaxní růst Ag na Si(111) 7×7 byl potvrzen i v [18]. Při přímém růstu za pokojové teploty se neobjevila hladká monovrstva atomů Ag. Jednalo se o plošky z několika vrstev atomů, které však byly odděleny mezerami, obr. 7 a). K dosažení atomárně hladkých vrstev bylo nutno připravovat vrstvu za nízké teploty, 80 K, a následně pomalu zahřát na 300 K, obr. 7 b).



Obr. 7: STM obrázky 6,4 ML vrstvy Ag na Si(111) 7×7 , a) depozice při 300 K, b) depozice při 80 K a následný ohřev na 300 K. Převzato z [18].

Na obr. 8 a) – d) je znázorněna změna pokrytí vzorku stříbrem, při depozici za teploty 300 K, v závislosti na tloušťce nanesené vrstvy Ag. Substrát byl pokryt ploškami s mezerami, viz obr. 8 a). Při další depozici se ostrůvky rozšiřovaly a zvyšovaly, obr. 8 b) – d), nedošlo však v úplném zaplnění mezer, obr. 8 d). Oblasti spojené takovou mezerou se postupně rozšiřovaly. Jednalo se o vliv kinetické bariéry povrchové difuze atomů Ag, která způsobila vznik mezer při 300 K [19].

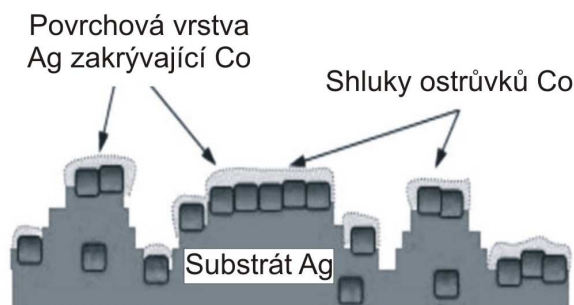


Obr. 8: STM obrázky postupu růstu tenké vrstvy Ag na Si(111) 7×7 při 300 K. Velikost obrázku je $300\times 300\text{ nm}^2$. Převzato z [19].

2.4 Růst Co na Ag

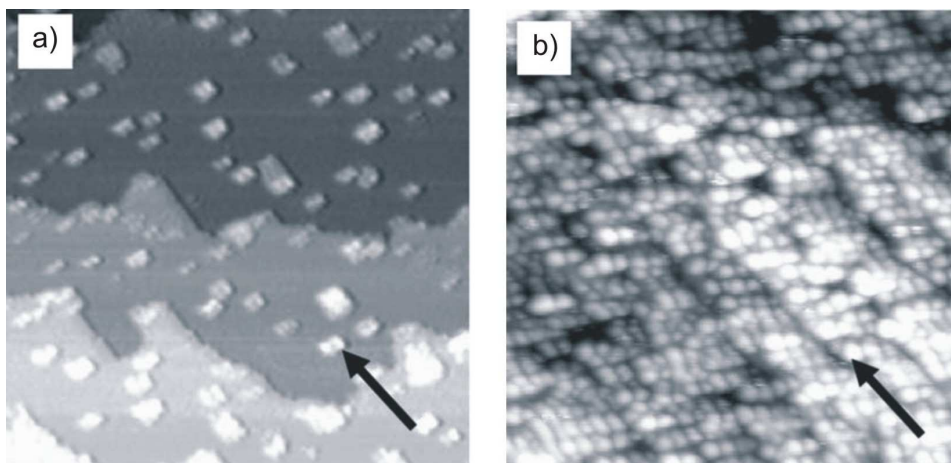
Významnou roli při růstu kobaltu na stříbrném substrátu hraje teplota substrátu. Depozicí za nižších teplot (do 275 K) vznikají náhodně rozmístěné ostrůvky Co na terasách Ag(001). Zvýšení teploty substrátu na 350 K se také projevuje preferenčním růstem na horní ploše teras avšak při této teplotě začíná být významná difuze stříbrných atomů substrátu po povrchu. Rychlost depozice je srovnatelná s rychlostí pohybu atomů Ag. Proto se první atomy Co zachytí na terase v klidu. Tyto atomy dále zabraňují pohybu terasy. Proto dochází i za této teploty k růstu na terasách, které se nepohybují.

Při zahřátí nad 425 K převládá migrace atomů stříbra po povrchu a dojde k zakrytí Co ostrůvků ultratenkou vrstvou atomů Ag [20], viz obr. 9. Ostrůvky pod vrstvou Ag se uspořádávají tak, aby byla minimalizována povrchová energie [21]. Při depozici na Ag(111) dochází za pokojové teploty ke vzniku slitin Ag a Co. Za nižší teploty je možné tomu předejít [22].



Obr. 9: Schéma uspořádání ostrůvků Co na substrátu Ag(110) při zahřátí na 900 K. Převzato z [21].

Růst na horní ploše teras substrátu je obecně pozorován v případě, kdy na substrát s nižší volnou povrchovou energií dopadají částice s vyšší volnou povrchovou energií. Tato podmínka je splněna i pro kombinaci Co na Ag. V průběhu růstu lze odlišit 3 fáze závislé na tloušťce deponované vrstvy. Nejprve se tvoří ostrůvky viz obr. 10 a). V druhé fázi vznikají nové, menší a hustěji rozmístěné ostrůvky, viz obr. 10 b). Poslední fáze se vyznačuje růstem stávajících ostrůvků, kdy nové už nevznikají [23].



Obr. 10: STM obrázky $50 \times 50 \text{ nm}^2$, depozice Co na Ag(110), šipka ukazuje směr [001], a) počáteční fáze depozice 1 nm Co, b) depozice 6 nm Co. Převzato z [21].

3 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV

Tenké vrstvy je možné připravovat různými způsoby. Lze využít chemických reakcí (CVD – Chemical Vapor Depositon) nebo fyzikálních principů (PVD – Physical Vapor Deposition). V praxi je potřeba rozlišovat přípravu v laboratoři a ve výrobě. Výrobní procesy musí být dostatečně rychlé. Laboratorní přístup bývá zpravidla pomalý i když třeba může být přesnější nebo mít lepší rozlišení struktur. Fyzikální principy přípravy tenkých vrstev jsou děleny do dvou základních skupin. Všechny dále uvedené metody jsou provozovány ve vakuovém prostředí. Potřebný tlak je odlišný pro různé metody a může se pohybovat od 10^0 – 10^{-7} Pa.

3.1 Depozice iontů

V prvním případě jsou na substrát přiváděny ionty nanášeného prvku s energií 10 – 100 eV. Existují různé metody jak vytvořit proud iontů, například:

- ionizace atomů srážkou s elektrony,
- extrakce z plazmatu,
- přímá emise ze žhaveného povrchu,
- extrakce silným elektrickým polem.

Použití metody získání iontů závisí na sledovaném cíli, zejména na potřebné rychlosti depozice a přesnosti nanášení. Ionty při dopadu na vzorek mohou ulpět nebo utvářet chemické vazby. Výhodou iontového zdroje je snadná úprava vlastností iontového svazku (směrování, fokusace, snížení energie...) elektrickým nebo magnetickým polem.

3.2 Depozice neutrálních atomů

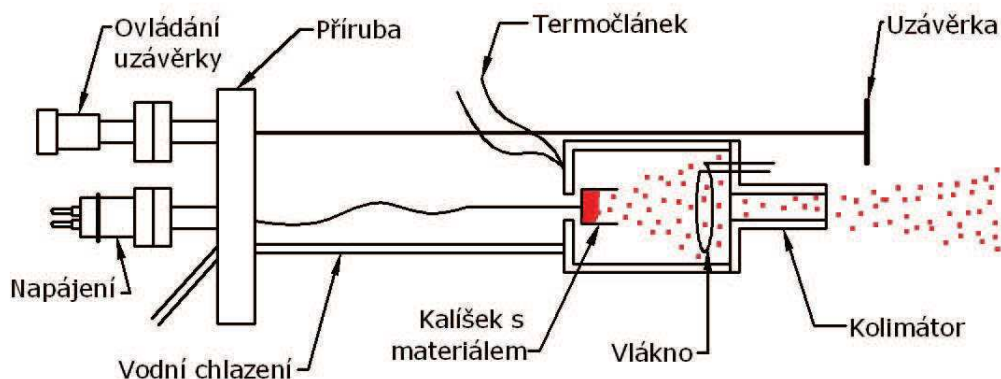
Druhá kategorie zahrnuje atomární zdroje, u kterých dochází k nanášení neutrálních atomů. Může se jednat o atomy s termální energií (0,1 – 1 eV), nebo urychlené s velkou energií (keV). Další možností depozice neutrálních atomů je tzv. naprašování. Při naprašování jsou použity primární ionty (obvykle Ar), které jsou urychleny a bombardují terč s nanášeným materiálem. Z terče se po dopadu iontů uvolňují atomy, které se usazují na substrátu umístěném před terčem.

3.3 Epitaxní růst pomocí efuzní cely

Pro tuto práci byl použit epitaxní růst (část 2.1) jednotlivých vrstev pomocí efuzní cely. Jedná se o metodu přípravy atomárním svazkem o termální energii.

Efuzní cely se skládá ze žhaveného wolframového vlákna, ze kterého jsou termoemisi emitovány elektrony. Ty jsou urychlovány potenciálovým rozdílem mezi vláknem a kalíškem s nanášeným materiálem. Dopadem elektronů je kalíšek zahříván a dochází k vypařování sekundárně zahřátých atomů materiálu. Obdobně lze místo kalíšku použít tyčinku přímo z napáňovaného materiálu, jejíž konec je proudem elektronů nataven a z něj se atomy

vypařují. Kalíšek i vlákno mají vysokou teplotu, proto je nutno tělo cely ochlazovat vodou [24]. Schematicky je efuzní cela znázorněna na obr. 11.

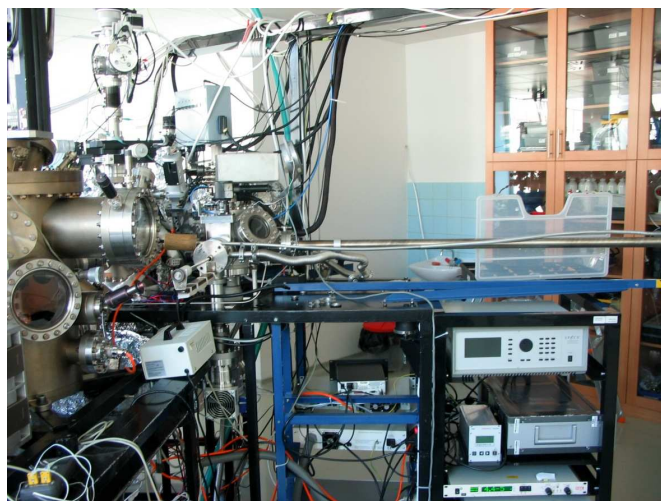


Obr. 11: Schématické znázornění efuzní cely. Převzato z [24].

Atomy z kalíšku (resp. tyčinky) dále proudí efuzním tokem směrem ke vzorku. K efuznímu toku dochází tehdy, pokud se v průběhu doby letu atomu ke vzorku nemění distribuční funkce velikosti a směru rychlosti atomů. Podmínkou pro efuzní tok tedy je, aby délka výstupní trubičky byla menší než střední volná dráha atomů za daného tlaku tak, aby při letu atomů ke vzorku nedocházelo ke vzájemným srážkám. Neutrální atomy opouštějí zdroj s kosinovým rozdělením. Vhodnou geometrií výstupního otvoru (délka a průřez trubičky) lze svazek kolimovat, čímž je dosaženo jeho usměrnění. To je výhodné k přesnému nanášení na vzorek, atomy nedopadají na stěny komory a také nedochází ke zhoršování vakua v komoře. Část atomů může být při své cestě ionizována, například srážkou s elektronem. Na vzorek tedy dopadá směs neutrálních atomů a iontů. Iontů je však malý podíl a depozici nijak významně neovlivní.

3.4 Význam ultravysokého vakua pro depozici

Nanášení tenkých vrstev probíhalo za podmínek velmi vysokého vakua (UHV – Ultra High Vacuum), viz obr. 12.



Obr. 12: UHV aparatura na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT.

Při depozicích bylo dosahováno tlaku v řádu $10^{-6} - 10^{-7}$ Pa. UHV má pro nanášení zásadní význam z následujících důvodů.

- Potlačení chemických reakcí

Absence chemicky reaktivních látek, jedná se zejména o kyslík a síru, zamezí na povrchu vzorku reakcím, ke kterým běžně dochází na vzduchu. Primárně oxidaci křemíku a vzniku sulfidu stříbra.

- Udržení čistoty povrchu

Nízký počet částic v aparatuře se odráží v malém znečišťování povrchu. Nežádoucí atomy, například uhlík, snadno dosedá na povrch a může způsobovat nechtěné defekty. Při vyšším tlaku je velmi krátká doba než se na vzorku vytvoří monovrstva nechtěných příměsí. Při tlaku 10^{-6} Pa tato doba dosahuje desítek minut, což je srovnatelné s dobou depozice a vliv znečištění není významný.

- Možnost použití efuzní cely

Samotné použití efuzní cely je vázáno na UHV (viz část 3.4). Vlivem dlouhé střední volné dráhy atomů ve vakuu (při 10^{-7} Pa až kilometry) není narušen proud atomů vylétávajících z cely. Za normálního tlaku by docházelo k mnoha srážkám s jinými atomy a vychýlení. Za UHV podmínek může depozice probíhat poměrně přesně a kontrolovatelně.

4 METODY ANALÝZY TENKÝCH VRSTEV

V této kapitole jsou přiblíženy jednotlivé analytické metody použité při zkoumání deponovaných vrstev.

4.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) je metoda analýzy povrchu vzorku pomocí charakteristické fotoemise. Princip vychází z fotoelektrického jevu, kdy se používá rentgenové (RTG) záření. Materiál v podmínkách UHV je ozářen RTG paprsky, které mají dostatečnou energii (desítky keV), aby pronikly až několik mikrometrů hluboko do vzorku. Energie RTG paprsků může být pohlcena atomy látky. To vede k uvolnění elektronů, jejichž část se při dostatečné energii uvolní z atomu a vyletí ven z látky. Takové fotoelektrony jsou detekovány a je měřena jejich kinetická energie. Výsledkem je spektrum elektronové intenzity v závislosti na kinetické energii elektronů. Pro energii elektronů platí zákon fotoelektrického jevu:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi,$$

E_K je měřená kinetická energie vyražených elektronů,

$h\nu$ energie dopadajícího záření,

E_B vazebná energie elektronu,

ϕ výstupní práce spektrometru (typicky 4,5 eV).

Hledaným parametrem je hodnota vazebné energie elektronů E_B , která je typická pro jednotlivé prvky a jejich orbitály. Uvedený vztah platí jen pro vodivé vzorky, ze kterých může být odváděn přebytečný náboj. U nevodivých vzorků může docházet k nabíjení a zkreslení měření.

Jen část dopadajícího záření dokáže vyrazit elektron, který by přímo opustil látku a byl detekován jako charakteristické záření. Po takovém vyražení často dochází ke srážkám elektronu uvnitř materiálu. Tím elektron ztrácí energii a je detekován jako šum s nízkou kinetickou energií, resp. v oblasti vysokých vazebných energií. Některé elektrony nejsou vyzářeny s charakteristickou energií, ale jako brzdné záření, které se také podílí na šumu, ten se naopak projevuje v oblasti nízkých vazebných energií. Elektrony uvolněné hluboko v materiálu přijdou srážkami o veškerou energii a nedojde k detekci. Zkoumaná vrstva má tloušťku pouze 1 – 2 nm.

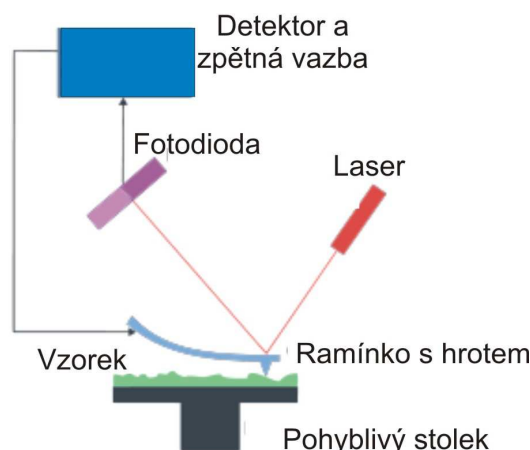
Poté co elektron opustí atom, může dojít k Augerovu jevu, kdy je vnitřní energiová hladina zaplněna elektronem z vyšší slupky za současného uvolnění elektronu z vnější vrstvy. Tyto elektrony jsou také charakteristické svojí energií a přinášejí informaci o materiálu [25].

Pro tuto práci byla používána Al katoda, na kterou dopadají elektrony ze žhaveného vlákna urychlené na 15 keV, kdy dochází k emisi RTG záření s charakteristickou energií 1486,6 eV.

Z výsledného spektra energií je možné určit jaké prvky se na daném vzorku nacházejí i případné sloučeniny.

4.2 Mikroskop atomárních sil

Mikroskop atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscope) umožňuje studovat morfologie připravených vzorků s rozlišením v řádu nm. Je možné rozlišit místa s různou výškou. Schéma AFM je zjednodušeně znázorněné na obr. 13.



Obr. 13: Schéma AFM. Zpracováno podle [26].

Nad povrch vzorku se umístí ramínko s velmi ostrým hrotem. Vzorkem, případně hrotem, je možné pohybovat pomocí piezoelektrických krystalů a tím skenovat po povrchu vzorku. Při dostatečném přiblížení hrotu ke vzorku se začnou projevovat meziatomové odpudivé síly, které působí na hrot. Současně na hrot dopadá laserový paprsek, který se od něj odráží do detektoru. Síla působící na hrot způsobí i vychýlení laseru, to je detekováno na diodě a podle zvoleného pracovního módu dochází ke zpětné vazbě.

AFM může pracovat v různých módech, které lze primárně dělit na kontaktní a bezkontaktní. Vzorky připravené v rámci této práce byly pozorovány s použitím kontaktního módu s udržováním konstantní síly. Tento způsob znamená, že hrot je přiblížen do kontaktní vzdálenosti a rastruje po zvolené oblasti vzorku. Pokud se hrot dostane k nerovnosti na povrchu, změní se velikost působící síly a dojde k vychýlení laseru. Na to zareaguje posuv ve svislé ose držáku vzorku tak, aby bylo dosaženo stejné působící síly jako na počátku. Posuv je zaznamenán a dochází k jeho zobrazení na monitoru. Tímto způsobem je skenována celá vybraná oblast a získána morfologie povrchu.

V kontaktním režimu lze použít i mód konstantní vzdálenosti, kdy je udržována konstantní vzdálenost od vzorku a jsou sledovány změny působící síly. Tento mód může přinášet lepší rozlišení, není však vhodný pro vzorky s různě vysokými nerovnostmi, kde hrozí kontakt s povrchem a zničení hrotu.

Bezkontaktní módy využívají kmitání hrotu. Hrot je umístěn těsně nad povrch vzorku, ale nedochází ke kontaktu. Poté je rozvibrován mírně nad svoji rezonanční frekvenci s amplitudou v řádu jednotek nm. V tomto případě se projevuje působení Van der Waalsových sil, které mění frekvenci kmitání. Tato změna odpovídá změně struktury povrchu a je zaznamenána. Použití takového módu je výhodné pro měkké povrchy, které mohou být

narušeny hrotem nebo se na něj mohou nalepit. Pokud je na vzorku absorbována například voda nebo obdobná látka, dojde v bezkontaktním módu k jejímu zobrazení a zkreslení měření, zatímco v kontaktním módu by došlo k jejímu odstranění a byl by zobrazen skutečný povrch.

4.3 Krystalový měřič tloušťky vrstev

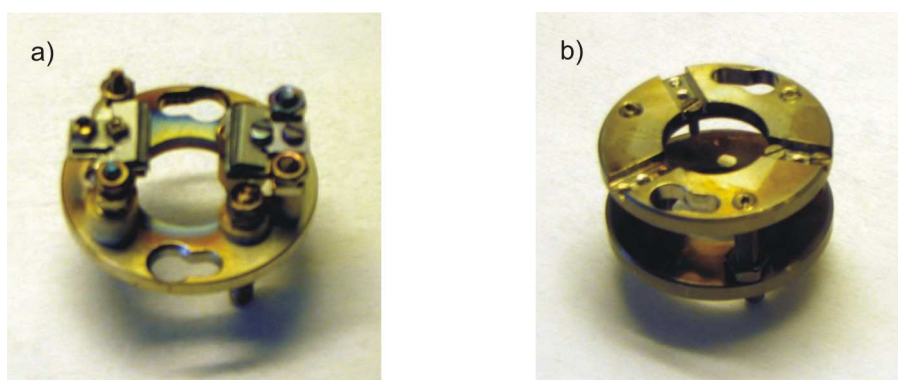
Krystalový měřič tloušťky je zařízení sloužící k určení depozičních rychlostí při daných depozičních parametrech (napětí, proud). Jedná se o krystal křemíku, který kmitá na vlastní frekvenci. Na něj je nanášena vrstva deponovaného materiálu, čímž dochází ke změně jeho hmotnosti a posunu frekvence kmitání. Posun odpovídající hmotnosti deponovaného materiálu lze elektronicky změřit. Je tak možné pozorovat změnu hmotnosti v řádech 10^{-15} kg. Z hustoty nanášeného materiálu a doby depozice lze určit její rychlost.

5 SUBSTRÁTY PRO RŮST AG VRSTEV

Pro přípravu tenkých vrstev Ag byly použity dva základní typy substrátů. Jednak Si(111) (typu N, dopovaný fosforem) a dále křemen SiO₂. Vzorky z Si(111) byly různým způsobem povrchově upraveny, čímž byly získány tři různé povrchy pro depozici Ag.

5.1 Příprava vzorků

Vzorky Si(111) byly nařezány z křemíkového waferu do rozměrů 10×16 mm². Křemen byl dodán ve formě sklíček o rozměru 10×10 mm². Vzorek byl umístěn do paletky, viz obr.14, s jejíž pomocí bylo možno vzorkem pohybovat v UHV komorách. Před vložením do aparatury byl vždy odstraněn prach a obdobné nečistoty pomocí proudu plynného dusíku.

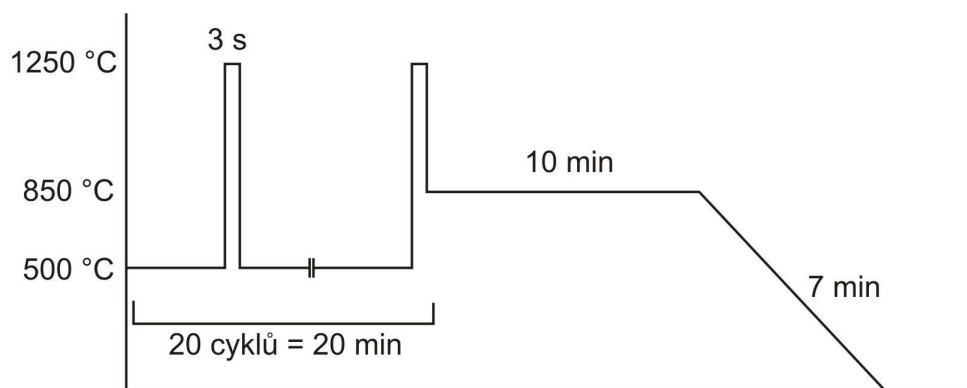


Obr. 14: Paletky na uchycení vzorků: a) pro substráty na bázi čistého Si, b) pro křemenné vzorky.

Substráty z Si(111) jsou elektricky vodivé a bylo možno je zahřívat pomocí průchodu proudu. K tomu je přizpůsobena paletka na obr. 14 a). Jsou na ni přivedeny elektrické kontakty a regulací proudu procházejícího vzorkem je možné měnit jeho teplotu. Křemenné vzorky jsou nevodivé, není je možno takto zahřívat a jsou umístěny na paletku na obr. 14 b).

5.2 Si(111) 7×7

Vzorek byl žíhán při teplotě 500 °C, kdy dochází k teplotní desorbci nečistot. Poté byl substrát skokově, v 3sekundových cyklech (viz obr. 15), zahřát na teplotu 1250 °C. Aby byl udržen přijatelný tlak v komoře a nedošlo k roztavení paletky nebo přírodních kabelů, docházelo k tomuto intenzivnímu ohřevu pouze po dobu 3 s z každé minuty.



Obr. 15: Schematické znázornění průběhu teploty při přípravě vzorku Si(111) 7×7.

Celková doba, kdy byl vzorek na teplotě 1250 °C, činila 60 s, tj. 20 cyklů. Po této době byl vzorek udržován 10 min na teplotě 850 °C a poté postupně chlazen v průběhu 7 min na pokojovou teplotu. Tento proces přípravy vzorku zajistí odstranění nečistot v podobě atomů C a také povrchové vrstvy SiO₂. Po dokončení tepelného procesu dochází k přeuspořádání povrchových atomů Si do rekonstrukce Si(111) 7×7.

5.3 Si(111) δH

Další možnou úpravou je terminace povrchu Si(111) vodíkem. Jedná se o odleptání povrchové vrstvy SiO₂ a zaplnění volných vazeb povrchových atomů křemíku atomy vodíku. Leptání se provádí pomocí 2% kyseliny fluorovodíkové (HF), do které je vzorek na 2 minuty ponořen. Po ukončení procesu je na povrchu vytvořena monovrstva vodíku. Vrstva vodíku působí jako ochrana před atmosférou a zabraňuje oxidaci povrchu. Vzorek se stane nesmáčivým pro vodu.

5.4 SiO₂/Si(111)

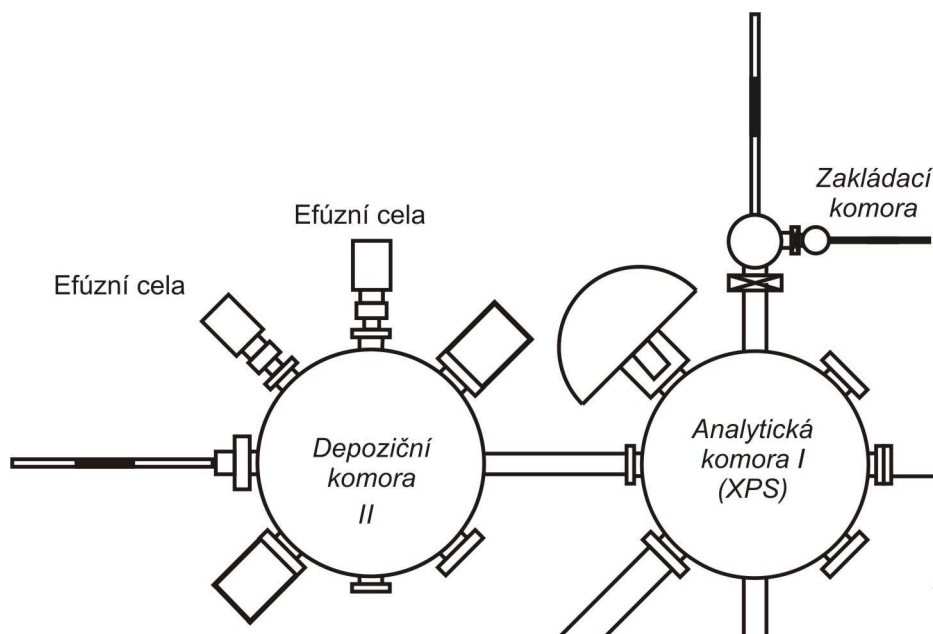
Na povrchu Si(111) vystaveném volnému působení atmosféry vzniká 2 nm tlustá vrstva SiO₂. Vzorek byl tři hodiny žíhán při 500 °C. Za této teploty dochází k desorbci nečistot, ale nikoliv SiO₂ k jehož desorbci dochází až při teplotě nad 600 °C. Po žíhání došlo k pomalému ochlazení na pokojovou teplotu.

5.5 Křemen

V tomto případě byl zkoumán amorfnní SiO₂ ve formě křemenného sklíčka. Substrát nebyl, kromě opláchnutí dusíkem, nijak chemicky ani fyzikálně upraven neboť se jedná o nevodivý materiál a tepelné úpravy nebyly v našem případě možné.

6 STUDIUM RŮSTU TENKÝCH VRSTEV STŘÍBRA

Na připravené substráty byla nanесena vrstva 6 nm Ag, která byla in situ (viz obr. 16) měřena XPS (viz část 4.1) a následně i pomocí AFM (viz část 4.2). Pro depozici dalších vrstev byly na základě těchto měření zvoleny substráty s vhodným pokrytím první vrstvou Ag.



Obr. 16: Schéma UHV aparatury, znázorněna zakládací, depoziční a analytická komora s XPS.

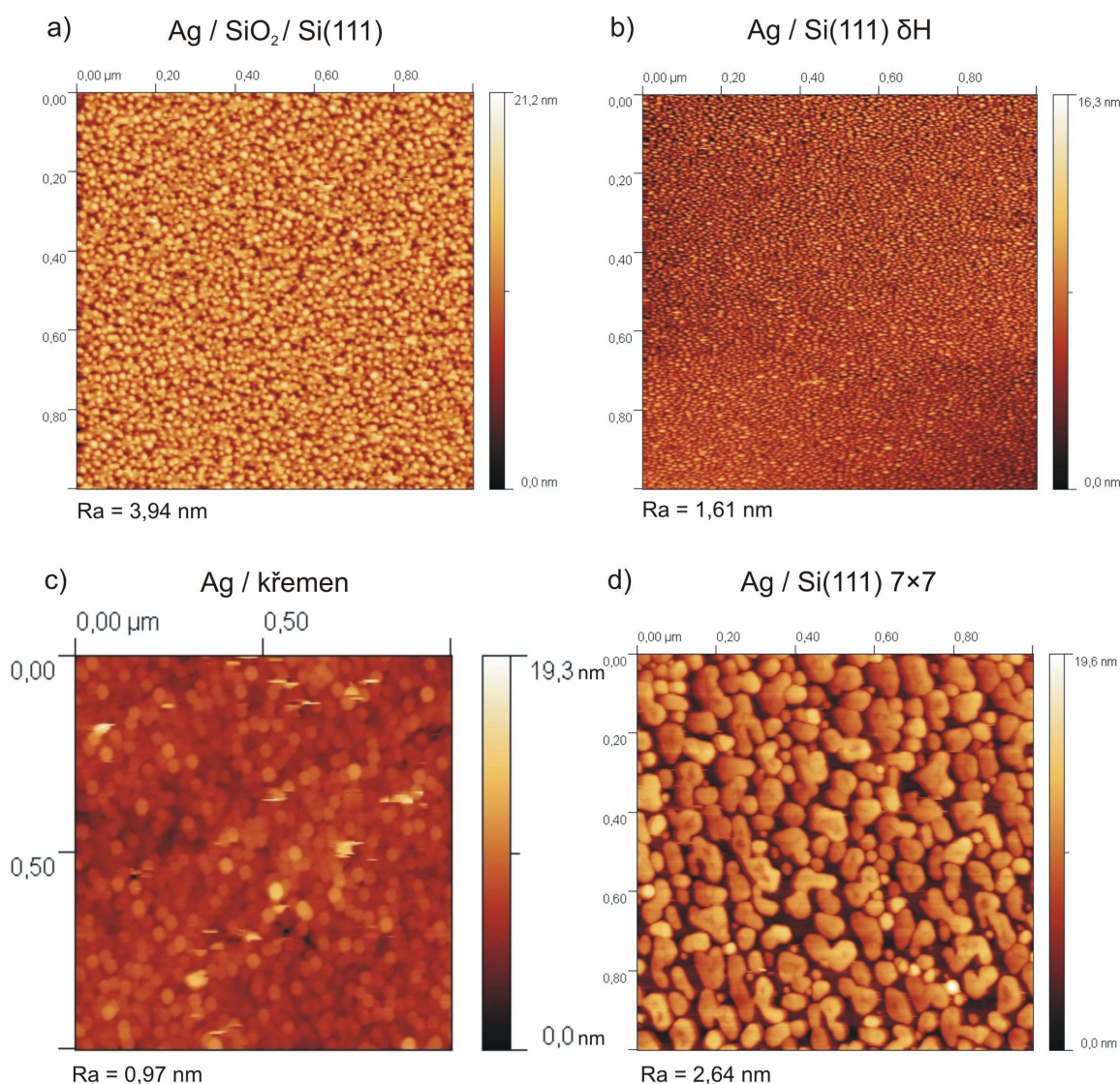
6.1 Depozice Ag

Stříbro bylo napařováno z kalíšku v efuzní cele. Z předchozích experimentů na dané aparatuře byly převzaty depoziční parametry včetně rychlosti depozice 1 nm za 8,3 min. Aby bylo dosaženo požadované tloušťky 6 nm probíhala depozice 50 min. Výkon na kalíšku byl 13 W při napětí na kalíšku 800 V a emisním proudu 16,2 mA. Měření toku stříbra na ovládací jednotce efuzní cely bylo poměrně nestabilní a nebylo možno se podle něj příliš řídit. Hodnota kolísala kolem 22 nA, někdy ovšem také 35 nA – 40 nA.

Pro správné určení polohy vzorku bylo využito depozice na křemen. Křemenné sklíčko bylo před depozicí čiré a po nanесení vrstvy Ag změnilo na exponovaných místech zabarvení dohněda. Okem pozorovatelná intenzita zabarvení sklíčka umožnila přesné nastavení polohy.

6.2 Analýza vrstev Ag pomocí AFM

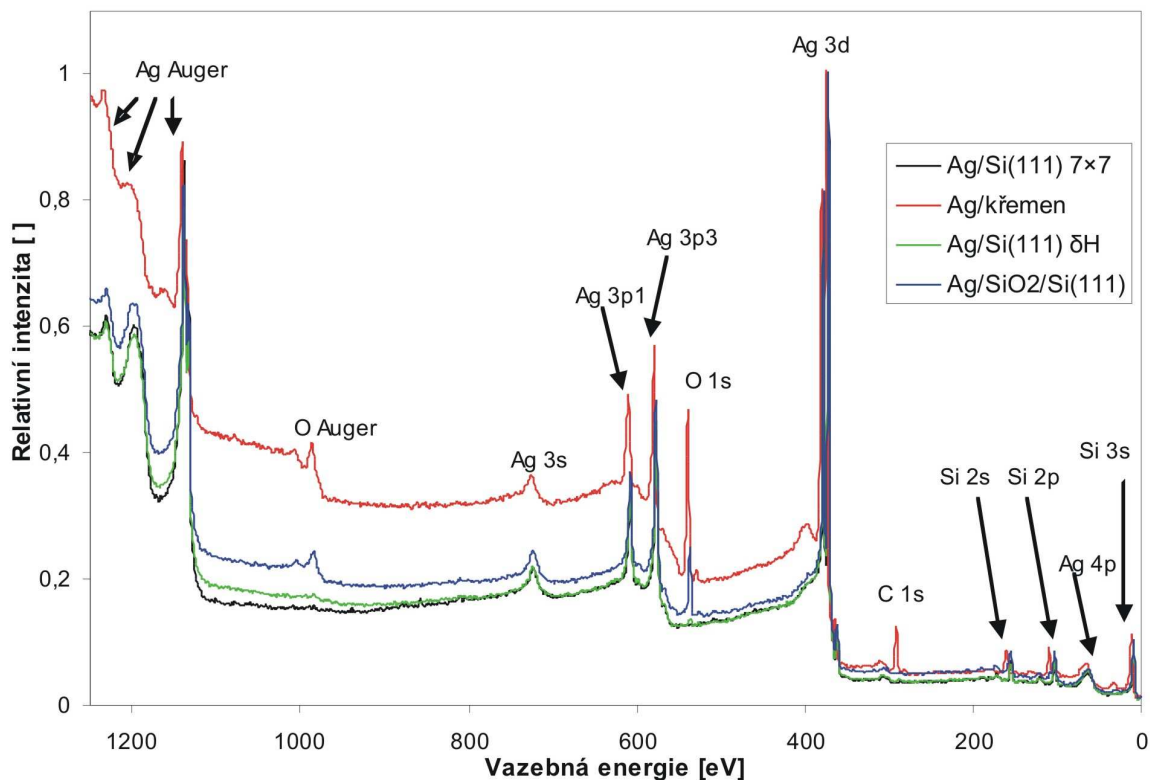
Pomocí AFM byla analyzována morfologie na všech substrátech (viz kap. 5) s nanesenou vrstvou 6 nm Ag. Na substrátu $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ lze sledovat malé ostrůvky, které jsou velmi hustě rozmístěny po povrchu viz obr. 17 a). Obdobné uspořádání lze pozorovat na obr. 17 b) u substrátu $\text{Si}(111) \delta\text{H}$, kde jsou patrné drobnější ostrůvky. Ag na křemenném substrátu, obr. 17 c) bylo pravděpodobně na povrchu ulpěno nižší silou a způsobovalo obtíže měření přichytáváním atomů Ag na hrot AFM. Stejný jev se objevoval i při opakovaném měření a získaný obrázek je málo průkazný. Naopak vrstva na $\text{Si}(111) 7\times 7$, viz obr. 17 d) velmi dobře odpovídá závěrům publikovaných v jiných studiích (viz část 2.3.3). Růst za pokojové teploty vedl k tvorbě poměrně rozsáhlých plošek, které byly odděleny mezerami.



Obr. 17: AFM morfologie vrstvy 6 nm Ag na substrátech a) $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, b) $\text{Si}(111) \delta\text{H}$, c) křemen, d) $\text{Si}(111) 7\times 7$. Měřeno v kontaktním módu. Velikost obrázků $1\times 1 \mu\text{m}$. Barevná škála určuje výšku nerovností. Pod jednotlivými vzorky je uvedena drsnost povrchu Ra.

6.3 Analýza vrstev Ag pomocí XPS

Z analýzy XPS je možno určit chemické složení povrchu a odhadnout i poměrné zastoupení jednotlivých prvků.

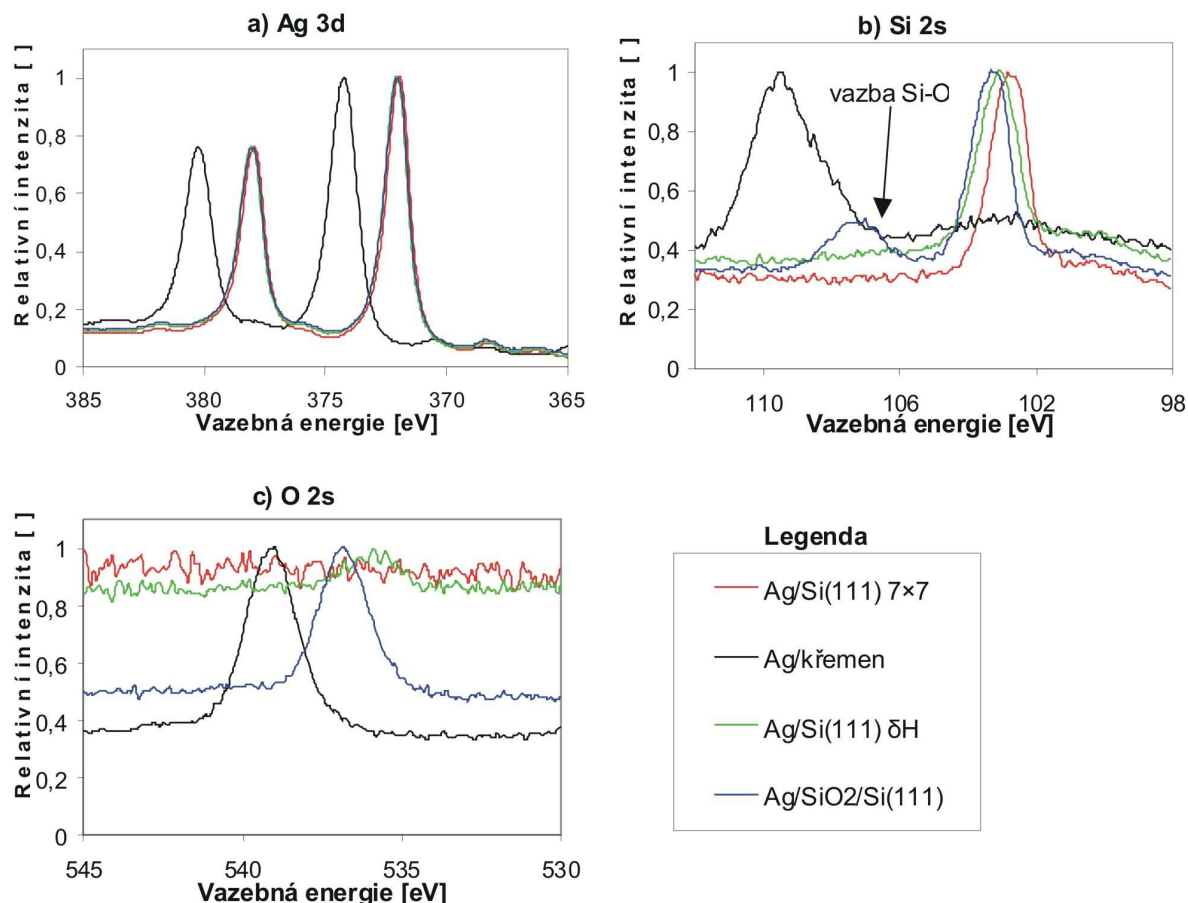


Obr. 18: Přehledová spektra analýzy metodou XPS pro vzorky s vrstvou 6 nm Ag.

Z grafu na obr. 18 je z píků Ag patrné, že na všechny vzorky byla nanesena vrstva Ag. Na substrátech oxidu křemíku se objevuje pík kyslíku (539 eV). Nepatrný pík C (285 eV) poukazuje na vysokou čistotu tepelně upravených substrátů. To neplatí pro křemenný vzorek, který nebyl žíhán. Současně lze u křemene pozorovat posun všech píků k vyšším vazebným energiím, což je zapříčiněno nabíjením tohoto vzorku během měření. Nebyla zjištěna významná přítomnost žádného cizího prvku, který by neodpovídal depozičním podmínkám.

Na detailních zobrazeních jednotlivých píků je dobře patrné nabíjení křemene, viz obr. 19 a), a významné zastoupení kyslíku na vzorcích s SiO₂, viz obr. 19 b). Na detailním píku Si, viz obr. 19 c), u vzorku nativního SiO₂ je patrný druhý pík, který vyjadřuje vznik vazby Si-O.

Vzhledem k získaným měřením a v souladu s cílem práce byl pro další depozici zvolen jako nejvhodnější substrát SiO₂/Si(111). Pro získání možnosti porovnání byl zvolen také substrát Si(111) 7x7. Tyto substráty jsou zajímavé z důvodu rozdílných růstových módů, tudíž lze očekávat i jiné vlastnosti multivrstev.



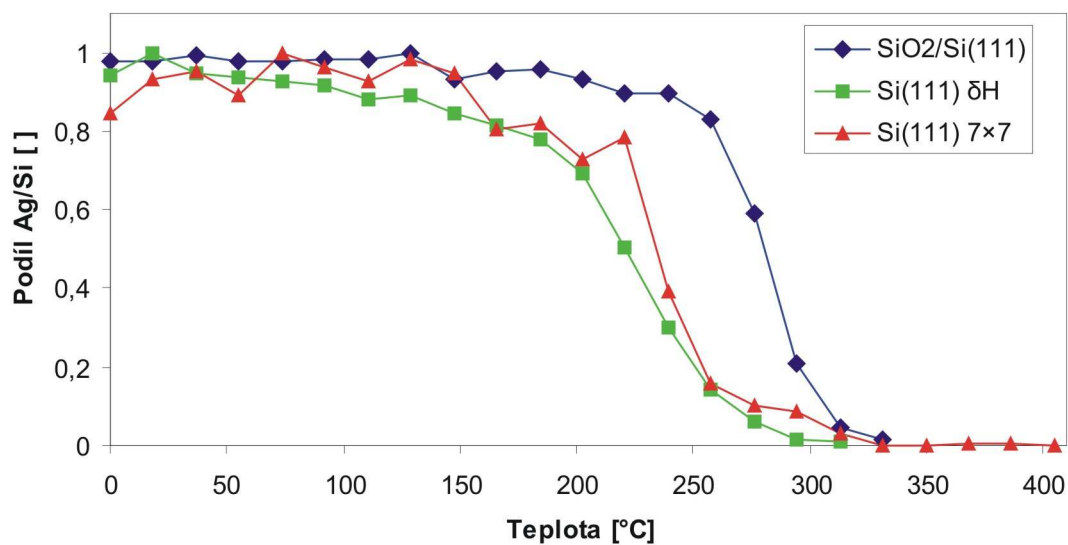
Obr. 19: XPS vrstvy Ag, detailní zobrazení píky: a) Ag 3d, b) Si 2s, c) O 2s.

6.4 Změny vrstev Ag za vyšších teplot

U vzorků se substrátem z Si(111) bylo provedeno měření XPS pro měnící se teplotu. Nevodivý křemenný vzorek byl z tohoto experimentu vyloučen.

Vzorek za pokojové teploty byl v jednotlivých krocích postupně zahříván průchodem proudem. Mezi každým zvýšením teploty bylo provedeno měření XPS. Výsledkem byla série spekter. Z naměřených dat byl zaznamenán vývoj poměru ploch píků Ag a Si.

Závislost poměru na teplotě je znázorněna na obr. 20. Z něj je patrná teplotní mez, kdy dochází k významnému poklesu podílu Ag na vzorku. To lze přisoudit teplotní desorbci Ag z povrchu nebo daný pokles může být způsoben difuzí Ag do substrátu. Pro vzorky Si(111) 7×7 a Si(111) δH nastává přechod při teplotě 200 °C až 220 °C. Pravděpodobně vlivem vrstvy SiO₂ na původním Si(111) substrátu dochází k bránění difuze Ag do substrátu. Teplota potřebná pro překonání této bariéry je vyšší než u substrátů bez SiO₂ a činí přibližně 260 °C.



Obr. 20: Teplotní závislost poměru intenzit píků Ag/Si pro jednotlivé substráty. Body jsou spojeny úsečkami pouze pro lepší názornost.

Výsledky měření lze využít při dalším studiu růstu Ag na křemíkových substrátech při vyšší teplotě substrátu. Lze tak předpokládat chování Ag pro vyšší teploty.

7 STUDIUM MULTIVRSTEV

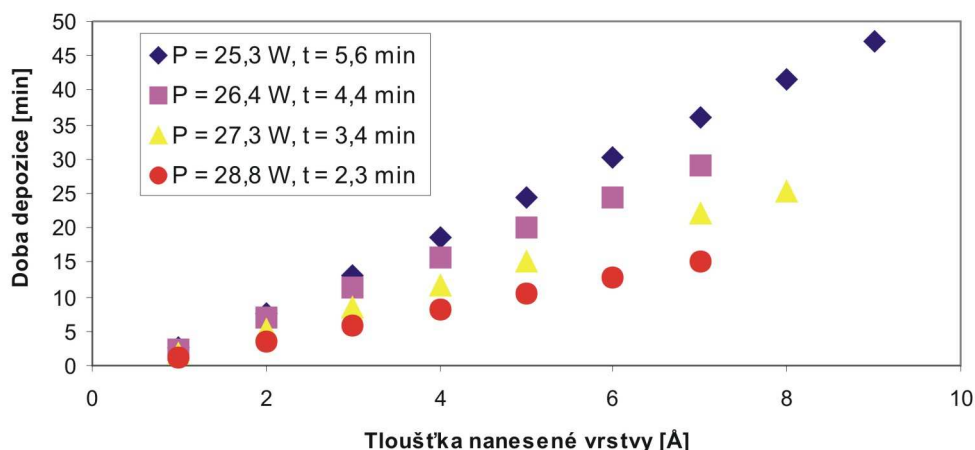
Na vzorky z vybraných substrátů ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ a $\text{Si}(111) 7\times 7$) byly deponovány vrstvy 6 nm Ag / 6 nm Co a také 6 nm Ag / 6 nm Co / 6 nm Ag.

7.1 Depozice Co

V původním uspořádání efuzní cely byl kobalt odpařován z tyčinky. Její konec byl taven dopadem elektronů a z něj se uvolňovaly atomy Co. Toto uspořádání přináší dvě nevýhody. Vlivem malého průměru tyčinky a odpařování jen z malé části byla omezena depoziční rychlost. Atomy z tyčinky se neuvolňují rovnoměrně a na taveném konci dochází k vytváření hrotu. Nepoměrně větší nevýhodou však byla nestabilita při delších depozicích. Tomu lze bránit posuvem tyčinky tak, aby vzdálenost hrotu tyčinky od vzorku byla konstantní a tok atomů byl rovnoměrný. Vzhledem k nutnosti ručního posuvu je však tato možnost nepřesná.

Z výše uvedených důvodů byl kobalt umístěn do kalíšku a deponován obdobně jako stříbro. Kalíšek byl z materiálu PBN (pyrolitický nitrid bóru), který je tepelně stabilní a nehrozí jeho tavení při depozici. Pro nové uspořádání bylo třeba zjistit a nastavit optimální depoziční parametry.

Poloha vzorku byla určena pomocí světla, které vychází z efuzní cely při žhavení katody. Tok neutrálních částic byl optimalizován s využitím krystalového měřiče (viz část 4.3). Nejprve bylo nutno materiál v kalíšku prohřát a zbavit adsorbovaných nečistot. Poté byly prováděny depozice s různým nastavením výkonu na kalíšek za účelem dosažení přijatelné rychlosti a stability depozice. Časová závislost tloušťky nanesené vrstvy je zobrazena na obr. 21.



Obr. 21: Kalibrace výkonu na kalíšek pro depozici Co. Závislost doby depozice na tloušťce nanesené vrstvy pro různé výkony od 25,3 W do 28,8 W. Průměrná doba depozice t jednoho Å Co je uvedena v legendě.

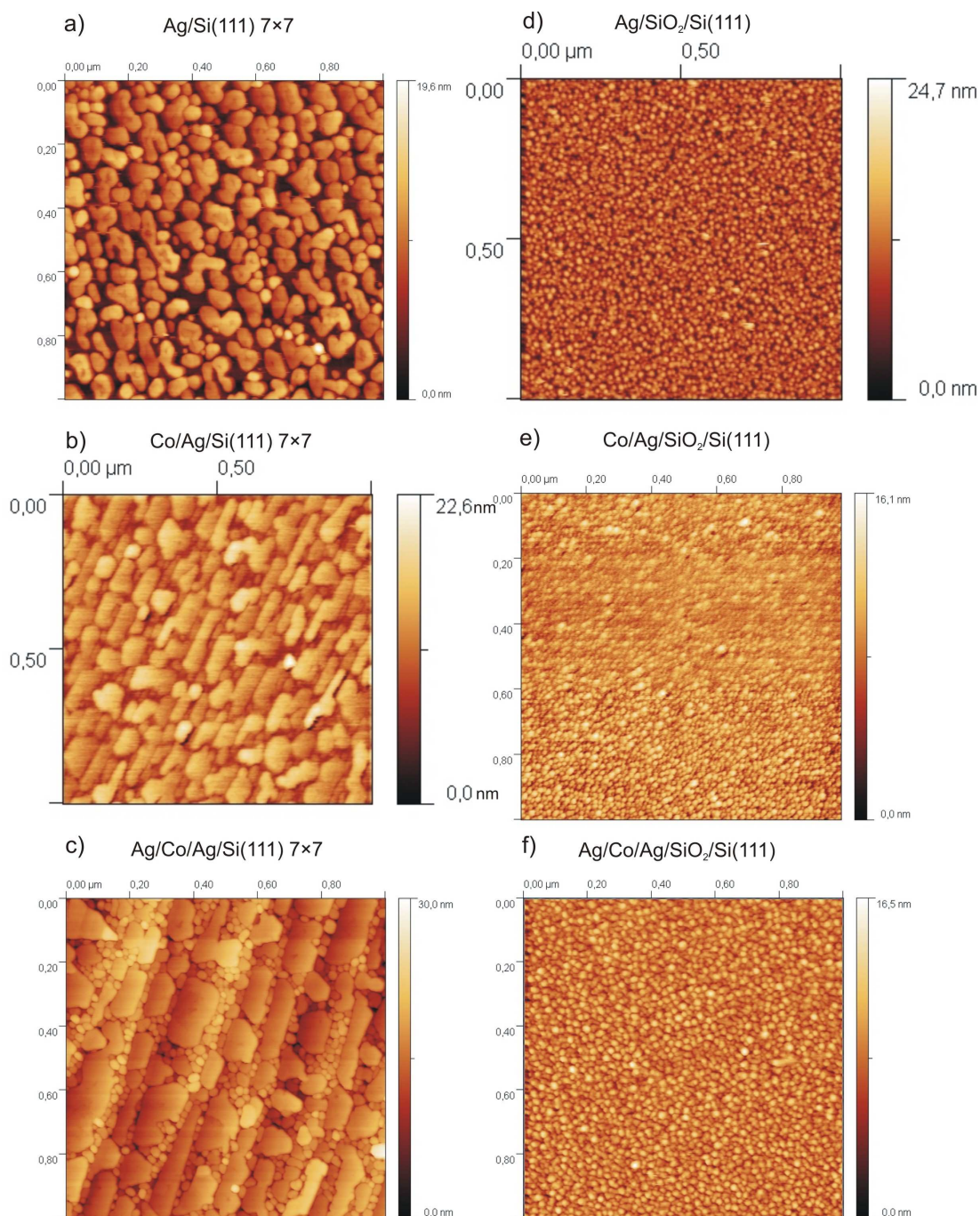
Jednotlivé řady odpovídají různým nastavením výkonu P na kalíšek. Průměrná doba depozice t při daném výkonu je uvedena u legendy. Výsledný výkon byl 28,8 W při napětí 951 V a emisním proudu 30,3 mA. Při tomto nastavení byla doba potřebná na depozici 1 nm kobaltu 23,3 min. Na vzorky byla nanášena vrstva 6 nm při depozici trvající 2 hod. 20 min.

7.2 Analýza vrstev Ag/Co a Ag/Co/Ag

Po provedení depozic byly získané multivrstvy analyzovány metodou AFM a XPS. Výsledky analýzy jsou shrnuty v následující části.

7.2.1 Vývoj morfologie trojvrstvy na vybraných substrátech pomocí AFM

Morfologii jednotlivých vrstev je možno dokumentovat pomocí měření AFM znázorněných na obr. 22 a) – f).



Obr. 22: Vývoj morfologie vrstev, a) – c) na Si(111) 7×7, d) – f) na SiO₂/Si(111). Použito kontaktního módu. Velikost obrázků 1×1 μm^2 . Barevná škála určuje výšku nerovností.

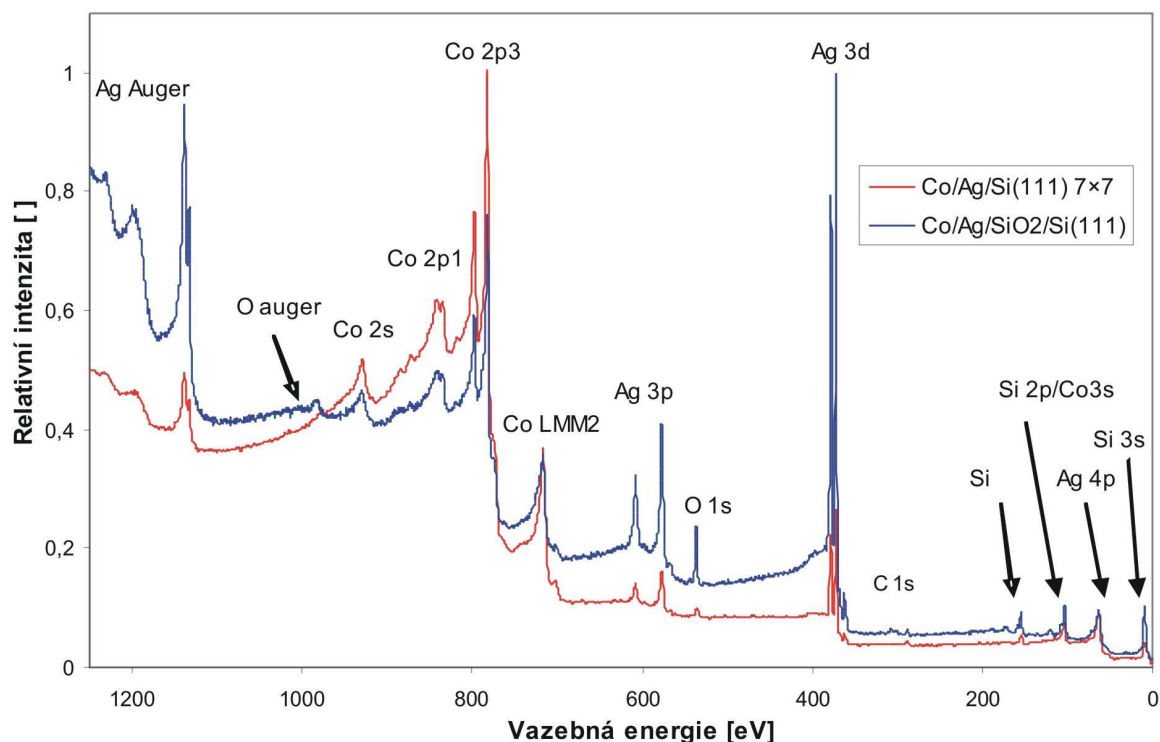
V levém sloupci obr. 22 a) – c) je patrný růst jednotlivých vrstev na Si(111) 7×7, v pravém sloupci obr. 22 d) – f) na SiO₂/Si(111). V případě SiO₂/Si(111) dochází k postupnému vytváření ostrůvků. Nanesením vrstvy Co se typ růstu nijak významně nemění. Finální vrstva Ag opět kopíruje morfologii předcházejících vrstev.

Významný rozdíl je možné pozorovat při růstu na Si(111) 7×7. První vrstva z plošek Ag je při depozici Co pravděpodobně pokryta atomy Co. Při přípravě trojvrstvy je dosaženo poměrně rozsáhlých oblastí Ag, mezi kterými se nacházejí menší kuličky. Ze současných měření nelze jednoznačně potvrdit, zda se jedná o ostrůvky Co či nikoliv. Velké plochy Ag jsou orientovány ve směru atomových rovin na substrátu Si(111) 7×7.

Je nutno uvést, že při depozici Co na vzorek Si(111) 7×7 byly zaznamenány problémy s měřením toku atomů Co. Ovládací jednotka vykazovala hodnoty toku výrazně nižší než bylo obvyklé v předchozích experimentech. Na kalíšek však dopadaly elektrony s obvyklým výkonem. Jednoduchým vysvětlením mohlo být malé množství materiálu v kalíšku, později ale bylo zjištěno, že v kalíšku byl Co dostatek. Nelze tedy s jistotou říct, zda deponované množství Co odpovídá požadovaným 6 nm.

7.2.2 XPS vrstev Co/Ag

Analýzou spekter XPS vzorků s vrstvou Co/Ag, (obr. 23), byla potvrzena přítomnost Co i Ag. Nebyly zaznamenány významné výskyty nežádoucích prvků.



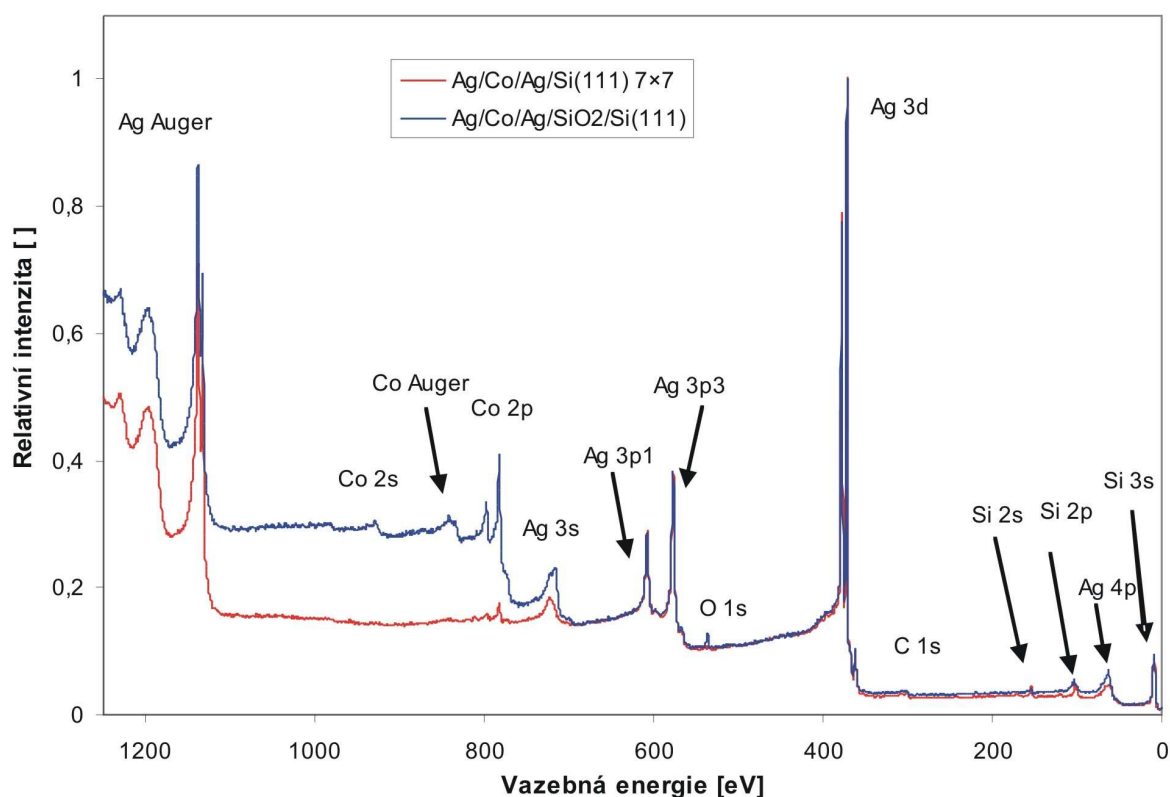
Obr. 23: Přehledová spektra XPS dvojrstev 6 nm Co/6 nm Ag.

U vzorku Co/Ag/ SiO₂/Si(111) je pík Ag 3d intenzivnější než pík Co 2p3. Poměr ploch zmíněných píků vypovídá o pokrytí vzorku jak Ag tak Co. Vzhledem k výsledkům AFM lze říct, že kuličky Co se rozmístily mezi dříve nanesené kuličky Ag.

Odlišná situace nastala u vzorku Co/Ag/Si(111) 7×7, kde je pík Ag 3d významně menší než pík Co 2p3. Vrstva Co tedy významně zakryla většinu ploch Ag. Málo intenzivní pík Si také potvrzuje zakrytí části mezer mezi ploškami Ag atomy Co.

7.2.3 XPS vrstev Ag/Co/Ag

Při analýze trojvrstev Ag/Co/Ag byla opět potvrzena přítomnost Ag i Co. V tomto případě bylo také hledáno vysvětlení depozice Co u vzorku Si(111) 7×7. Jednoznačný výsledek nebyl prokázán. Píky Co u substrátu Si(111) 7×7, na přehledovém spektru na obr. 24, mají nižší intenzitu než v případě substrátu SiO₂/Si(111). To však vzhledem k velmi rozdílným povrchovým strukturám první vrstvy Ag nelze považovat za směrodatné. Je možné, že vrstva Co byla v případě Si(111) 7×7 dokonaleji zakryta finální vrstvou Ag a nebyla tedy na XPS tolik patrná.

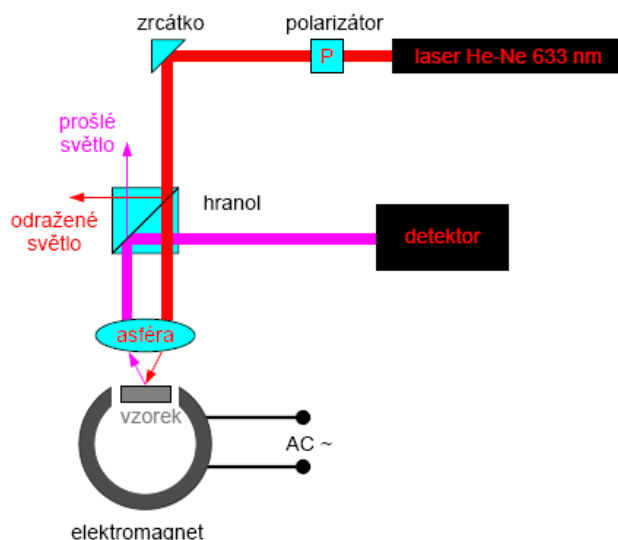


Obr. 24: Přehledová spektra XPS trojvrstev Ag/Co/Ag.

U obou substrátů je pík Ag 3d výrazně intenzivnější než Co 2p, což svědčí o pokrytí vzorku atomy Ag. Zejména v případě Si(111) 7×7 nelze ale říct, zda se jedná o atomy nanesené v první nebo poslední vrstvě. Na vzorku SiO₂/Si(111) je možné při porovnání s analýzou vrstvy Co/Ag potvrdit překrytí kuliček Co vrstvou Ag.

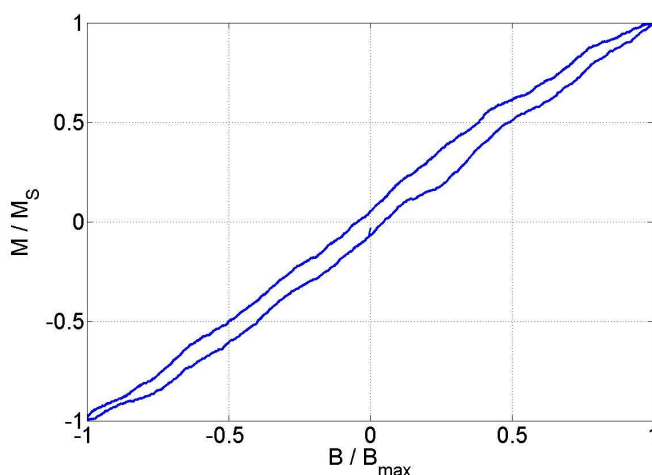
7.3 Ověření magnetických vlastností trojvrstvy Ag/Co/Ag

Po depozici kompletní trojvrstvy Ag/Co/Ag byl vzorek na substrátu SiO₂/Si(111) měřen využitím magneto-optického Kerrova jevu. Tento jev je založen na změnách optických vlastností magnetické látky v proměnném magnetickém poli. Schéma měřicí aparatury je znázorněno na obr. 25.



Obr. 25: Schéma aparatury pro měření magneto-optického Kerrova jevu. Zpracováno podle [27].

Laserový paprsek prochází polarizátorem a lineárně polarizované světlo je optickou soustavou směřováno na vzorek. Astéra je čočka zajišťující zaostření paprsku na vzorek a usměrnění odraženého paprsku. Vzorek je v proměnném magnetickém poli, které nabývá hodnot $+B_{\max}$ až $-B_{\max}$. Magnetické pole vzhledem k probíhající přestavbě aparatury není kalibrováno. Magnetická indukce v oblasti vzorku je řádově v desítkách mT. Dopadem polarizovaného světla na magnetický povrch dochází k pootočení roviny polarizace. Pomocí hranolu je odražený paprsek veden do detektoru, kde je měřena velikost pootočení, která je úměrná velikosti magnetizace vzorku. Na základě získaných dat lze sestavit hysterezní křivku, viz obr. 26.



Obr. 26: Hysterezní křivka vzorku Ag/Co/Ag/SiO₂/Si(111). M – magnetizace vzorku, M_S – saturační magnetizace vzorku (maximální), B – magnetická indukce vnějšího pole, $B_{\max}$ – maximální magnetická indukce vnějšího pole.

Hysterezní křivka ukazuje závislost relativní magnetizace vzorku M na relativní velikosti magnetické indukce vnějšího pole. U vzorku byla měření v různých směrech zjištěna anizotropie magnetizace. Zobrazená křivka byla získána v tzv. ose snadné magnetizace, kde je působení vnějšího pole nejsilnější. Byly změřeny magnetické vlastnosti vzorku, které, vzhledem k „úzké“ hysterezní křivce, nejsou příliš významné. Absolutní velikost reakce však nemůže být bez kalibrace magnetického pole určena.

8 ZÁVĚR

Cílem práce byla realizace trojvrstevných struktur Ag/Co/Ag na křemíkových substrátech. Takové multivrstvy jsou vhodné pro magneto-optické využití v plazmonice. K dosažení tohoto cíle byla provedena rešeršní studie růstu vrstev Ag na křemíkových substrátech a růstu vrstev Co na Ag. Výsledky studie byly shrnuty v kapitole 2, kde je poukázáno na významné změny růstových módů vrstev Ag a Co při změně substrátu nebo depozičních parametrů (rychlost depozice, teplota substrátu).

V kapitole 5 je popsána povrchová úprava křemíkových vzorků. Na jednotlivé typy povrchů ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, $\text{Si}(111) \delta\text{H}$, $\text{Si}(111) 7 \times 7$, amorfní SiO_2) byla nanесena vrstva Ag o tloušťce 6 nm. Její morfologie byla studována užitím metody AFM. Na povrchu $\text{Si}(111) 7 \times 7$ byl zjištěn růst vrstvy Ag výrazně odlišný od ostatních povrchů. Na zmíněném substrátu dochází k tvorbě rozsáhlých plošek Ag oddělených mezerami. Oproti tomu se zbývající substráty vyznačují ostrůvkovitým růstem, kde velikost ostrůvků Ag se liší dle daného povrchu.

Využitím metody XPS byla ověřena přítomnost Ag, Co, případně SiO_2 na vzorcích. V kapitole 6 bylo také studováno chování vrstev Ag za zvýšené teploty. U všech vzorků byla pozorována teplotní mez, při které docházelo k prudkému poklesu podílu plochy píků Ag 3d a Si 2p. U vzorků $\text{Si}(111) \delta\text{H}$ a $\text{Si}(111) 7 \times 7$ docházelo ke zmíněnému poklesu za teplot 200°C až 220°C. Vzorek $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ měl tuto mez posunutou na 260°C, což naznačuje možnost tvorby difuzní bariéry atomů Ag do substrátu vlivem vrstvy SiO_2 .

K následné přípravě trojvrstev Ag/Co/Ag byly vybrány substráty $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ a $\text{Si}(111) 7 \times 7$, zejména kvůli značné odlišnosti růstových módů Ag. Tyto multivrstvy byly studovány v kapitole 7 užitím metod AFM a XPS.

Na $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ docházelo k růstu všech vrstev ve formě malých ostrůvků, zatímco v případě $\text{Si}(111) 7 \times 7$ byly rozsáhlé plošky Ag pokryty vrstvou Co, která částečně zakryla i mezery mezi ploškami. Depozicí druhé vrstvy Ag na $\text{Si}(111) 7 \times 7$ došlo k dalšímu zvětšení plošek. Ve výsledné konfiguraci byla patrná orientace těchto plošek ve směru atomárních rovin na $\text{Si}(111) 7 \times 7$.

Závěrem této práce bylo provedeno orientační měření magnetických vlastností připravených vrstev pomocí Kerrova jevu. Touto metodou byla studována multivrstva Ag/Co/Ag na substrátu $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$.

Práce sloužila k vytvoření základů depozice Ag a tvorby multivrstevnatých struktur na Ústavu fyzikálního inženýrství na FSI VUT.

9 LITERATURA

- [1] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York : Springer, 2007. 223 s. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [2] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Praha : Academia, 1985. 598 s. ISBN 0-471-68057-5.
- [3] BARNES, W. E.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. *Surface plasmon subwavelength optics*. *Nature*. 2003, 424, s. 824-830.
- [4] ŠUSTR, L. *Buzení a detekce plazmonových polaritonů*. Brno : Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 74 s.
- [5] ZAYATS, A. V.; SMOLYANINOV, I. I.; MARADUDIN, A. A. *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. *Physics Reports*. 2005, 408, s. 131-314.
- [6] FERREIRO-VILA, E., et al. *Interwined magneto-optical and plasmonic effects in Ag/Co/Ag layered structures*. *Physical Review B*. 2009, 80, s. 125132.
- [7] BRONGERSMA, M. L.; ZIA, R.; SCHULLER, J. A. *Plasmonics - the missing link between nanoelectronics and microphotonics*. *Applied Physics*. 2007, vol 9, s. 221-223.
- [8] California Institute of Technology [online]. 2010 [cit. 2010-04-25]. *Poster highlighting the recent research of the Caltech Plasmonics MURI team*. Dostupné z WWW: <<http://www.plasmonmuri.caltech.edu/news/PosterAFOSR.pdf>>.
- [9] LÜTH, H. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Third ed. Berlin : Springer-Verlag. 1997. 487 s. ISBN 3-540-42331-1
- [10] GOMOYUNOVA, M. V.; VOISTRIK, T. E.; PRONIN, I. I. *Interaction of Cobalt Atoms with an Oxidized Si(111) 7×7*. *Technical Physics*. 2009, 54, 5, s. 753-757. ISSN 1063-7842.
- [11] SHIVAPRASAD, S. M.; BERA, S.; APARNA, Y. *The epitaxial growth of Ag on Si(111)-(7×7) surface and its(√3×√3)-R30 surface phase transformation*. *Bull. Mater. Sci.* 1998, 21, s. 111-120.
- [12] BANERJEE, S.; MUKHERJEE, S.; KUNDU, S. *Study of Ag porous film using X-ray reflectivity and pattern formation using Atomic Force Microscope*. *Applied Physics*. 2001, 17.
- [13] BANERJEE, S.; KUNDU, S. *Early growth stages of sputter deposited Ag on native SiO₂*. *Surface Science*. 2003, 537, s. 153-160.
- [14] SUMITOMO, K., et al. *Hydrogen-Mediated Epitaxy of Ag on Si(111) as Studied by Low-Energy Ion Scattering*. *Physical Review Letters*. 1991, 66, s. 1193-1196
- [15] OŠŤÁDAL, I., et al. *STM study of nucleation of Ag on Si(111)-(7×7) surface*. *Czech J. Phys.* 1999, 49, s. 1613-1619.

- [16] KOCÁN, P.; OŠŤÁDAL, O.; SOBOTÍK, P. *Growth of silver structures on silicon surfaces observed in vivo by scanning tunneling microscopy*. Surface Science. 2006, 600, s. 3928-3931.
- [17] MORESCO, F., et al. *Growth of ultrathin nanostructured Ag films on Si(111) 7×7: a SPA-LEED study*. Surface Science. 2000, 463, s. 22-28.
- [18] HIRAYAMA, H. *Growth of atomically flat ultra-thin Ag films on Si surfaces*. Surface Science. 2009, 603, s. 1492-1497.
- [19] HIRAYAMA, H.; MIYAZAKI, M. *Thickness- and deposition temperature-dependent morphological change in electronic growth of ultra-thin Ag films on Si(111) substrates*. Surface Science. 2008, 602, s. 276-282.
- [20] DEGROOTE, B.; DEKOSTER, J.; LANGOUCHE, G. *Step decoration and surface alloying: growth of cobalt on Ag(100) as a function of deposition temperature*. Surface Science. 2000, 452, s. 172-178.
- [21] SENEVIRATHNE, I. C., et al. *Nucleation, growth and morphology of Co thin films on Ag(110)*. Surface Science. 2009, 603, s. 2463-2468.
- [22] MORGENSTERN, K., et al. *Cobalt growth on two related close-packed noble metal surfaces*. Surface Science. 2007, 601, s. 1967-1972.
- [23] DEGROOTE, B., et al. *Diffusion-induced step decoration of Co on Ag(001)*. Thin Solid Films. 2000, 380, s. 111-113.
- [24] KŘÁPEK, O. *Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev*. Brno : Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 30 s.
- [25] BRIGGS, D.; GRANT, J. T. (eds.). *Surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester, Manchester : IM Publications, SurfaceSpectra Limited, 2003. 899 s. ISBN 1-901019-04-7.
- [26] MEYER, E. *Scanning probe microscopy : the lab on a tip*. Berlin : Springer, 2004. 210 s. ISBN 3-540-43180-2
- [27] UHLÍŘ, V. *Studium tenkých vrstev a povrchů pomocí magnetooptických jevů*. Brno : Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2006. 83 s.