VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM SELEKTIVNÍHO RŮSTU KOVŮ NA MATRICI PŘIPRAVENÉ AFM NANOLITOGRAFIÍ

STUDY OF SELECTIVE GROWTH OF METALS ON MATRIX PREPARED BY AFM NANOLITOGRAPHY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR´S THESIS

AUTOR PRÁCE ***MARTIN KONEČNÝ***
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE ***ING. MIROSLAV BARTOŠÍK, PH.D.***
SUPERVISOR

BRNO 2011

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřená na přípravu nanostruktur s využitím mikroskopu atomárních sil. Teoretická část pojednává o základních principech mikroskopu atomárních sil a o fyzikálním principu lokální anodické oxidace. Experimentální část je zaměřená na analýzu nanostruktur vytvořených lokální anodickou oxidací, na měření povrchového potenciálu na připravených nanostrukturách a na selektivní růst kovů na matrici připravené lokální anodickou oxidací.

KLÍČOVÁ SLOVA

LAO, AFM, KFM, lokální anodická oxidace, nanolitografie

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on fabrication of nanostructures with utilization of atomic force microscope. The theoretical part deals with basic principles of atomic force microscope and physical principle of local anodic oxidation. The experimental part is focused on analysis of nanostructures fabricated by local anodic oxidation, measuring of surface potential on prepared nanostructures and on selective growth of metals on matrix prepared by local anodic oxidation.

KEYWORDS

LAO, AFM, KFM, local anodic oxidation, nanolithography

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Konečný, M. *Selektivní růst kovů na matrici připravené AFM nanolitografií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 32 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D., a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 27. května 2011 ……..……..……..

Martin Konečný

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D., za jeho obětavou pomoc při řešení otázek týkajících se mé bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Davidu Škodovi, Ph.D., za cenné rady při manipulaci s AFM. Za přípravu vzorků děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D., Jiřímu Beránkovi a Filipu Ligmajerovi. V neposlední řadě děkuji i Ing. Miroslavu Rudolfovi za pomoc při určování difuzních délek.

OBSAH

Úvod 7
1 Mikroskopie atomárních sil (AFM) 8
1.1 Základní principy AFM 8
1.1.1 Interakce mezi hrotem a povrchem 8
1.1.2 Konstrukce mikroskopu atomárních sil (AFM) 10
1.1.3 Kontaktní mód AFM 11
1.1.4 Bezkontaktní mód AFM 12
2 AFM nanolitografie 14
2.1 Lokální anodická oxidace 14
2.2 Příprava nanostruktur pomocí LAO 15
3 Kelvinova silová mikroskopie (KFM) 20
3.1 Kelvinova sonda 20
3.2 Princip fungování KFM 21
3.3 KFM na strukturách připravených pomocí LAO 22
3.4 KFM na strukturách připravených pomocí FIB 24
4 Selektivní růst 26
4.1 Selektivní růst zlata 27
4.2 Selektivní růst zlatých kuliček z koloidního roztoku 28
Závěr 30
Dodatky 31
Použité informační zdroje 32

ÚVOD

S neustálým rozvojem počítačové techniky jsou kladeny stále větší nároky na velikost elektronických součástek. Cesta miniaturizace elektronických součástek se však již blíží k hranici schopností dnešních výrobních technik. Úkolem oboru nanotechnologie je hledání nových metod přípravy struktur nanometrových rozměrů. Tato práce se zabývá zejména technikou, při níž jsou na substrátu vytvářeny oxidové nanostruktury pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil AFM. Jedná se o tzv. lokální anodickou oxidaci. Tato technika přípravy nanostruktur je známá teprve od roku 1990, ale pro svoji technickou nenáročnost se rychle stala oblíbenou, využívanou a zkoumanou v mnoha nanotechnologických laboratořích. V současné době je na lokální anodickou oxidaci nahlíženo jako na metodu, která v laboratorních podmínkách představuje určitou alternativu k metodám připravy nanostruktur pomocí elektronové litografie a fokusovaného iontového svazku.

Zadáním této práce bylo studovat využitelnost mikroskopu atomárních sil při přípravě nanostruktur pomocí lokální anodické oxidace a při přípravě masky umožňující selektivní růst deponovaného materiálu. V této práci se jedná především o zlato. První kapitola pojednává o mikroskopu atomárních sil a jsou zde vysvětleny základní fyzikální a technické principy činnosti mikroskopu. Druhá kapitola se zabývá AFM nanolitografií, zejména pak lokální anodickou oxidací. Je zde diskutován nejen její fyzikální princip, ale druhá část této kapitoly obsahuje i experimentální výsledky. Experimentální část je především zaměřena na sledování rozměrů vytvořených nanostruktur v závislosti na parametrech oxidace. Třetí kapitola pojednává o technice odvozené od mikroskopie atomárních sil o tzv. Kelvinově silové mikroskopii sloužící k měření povrchového potenciálu. V experimentální části této kapitoly jsou obsaženy výsledky měření povrchového potenciálu na strukturách připravených pomocí lokální anodické oxidace a na strukturách připravených fokusovanými iontovými svazky. Ve čtvrté kapitole jsou vysvětleny základní principy selektivního růstu kovů. Experimentální část pak obsahuje výsledky selektivního růstu na matrici připravené AFM nanolitografií.

1 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)

Mikroskop atomárních sil (*Atomic Force Microscope*) umožňuje získávat obraz topografie povrchu na základě detekce atomárních sil. Tento mikroskop řadíme do skupiny rastrovacích sondových mikroskopů SPM (*Scanning Probe Microscope*), které vytváří obraz vzorku postupným rastrováním sondy řádek po řádku nad povrchem. Jednotlivé SPM metody se od sebe liší druhem použité „skenovací sondy“ a měřenou veličinou. Jako první z SPM byl zkonstruován roku 1981 Gerdem Binnigem a Heinrichem Röhrerem rastrovací tunelový mikroskop STM (*Scanning Tunneling Microscope*), za což byli odměněni v roce 1986 Nobelovou cenou. STM využívá fenoménu pocházejícího z kvantové fyziky tzv. tunelového jevu. K zobrazování povrchu vzorku zde dochází na základě měření tunelovacího proudu mezi vzorkem a hrotem STM. Největší nevýhodou této techniky je, že s STM lze měřit pouze elektricky vodivé povrchy. Ve snaze překonat tento nedostatek sestrojili roku 1986 Gerd Binnig, Calvin F. Quate a Christoph Gerber první mikroskop atomárních sil, který pracuje i na nevodivých površích.

V dnešní době nejvyspělejší AFM i STM dosahují až atomárního rozlišení. AFM nemusí nutně sloužit pouze jako nástroj k zobrazování povrchů, ale zahrnuje i další přídavné techniky. Pomocí AFM můžeme například vytvářet struktury nanometrových rozměrů, jak pouhým mechanickým působením, tak i třeba lokální anodickou oxidací. Užitím AFM bylo dokonce dosaženo i manipulace s jednotlivými atomy a to i za pokojové teploty [3]. Další velmi užitečnou schopností AFM je možnost rozlišení materiálů s různými elektrickými a mechanickými vlastnostmi na povrchu zkoumaného vzorku pomocí AFM spektroskopie. AFM je také schopné na rozdíl od STM pracovat nejen ve vzduchu či vakuu, ale i ve vodném prostředí. Tato výhoda nachází využití zejména v oblasti biologického výzkumu, například při studování buňek v jejich přirozeném prostředí. Díky své všestrannosti se stalo AFM nepostradatelné v mnoha vědních oborech.

1.1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY AFM

1.1.1 INTERAKCE MEZI HROTEM A POVRCHEM

AFM patří mezi rastrovací řádkové mikroskopy. Během skenování vzorku se vytváří obraz topografie povrchu na základě interakce mezi povrchem a hrotem umístěném na spodní straně ohebného raménka (*cantilever*), které se působením sil ohýbá. Míra ohybu raménka je pak dána vztahem [1]:

$$F = k \cdot \Delta z \tag{1.1}$$

kde F je velikost síly působící na hrot ve směru kolmém na povrch (zde ve směru osy z), k je tuhost raménka a Δz je velikost prohnutí raménka ve směru osy z. Za silové působení mezi molekulami hrotu a molekulami povrchu vzorku je zodpovědná zejména přitažlivá krátko dosahová van der Waalsova interakce a krátko dosahová odpudivá interakce, kterou lze vysvětlit na základě Pauliho vylučovacího principu.

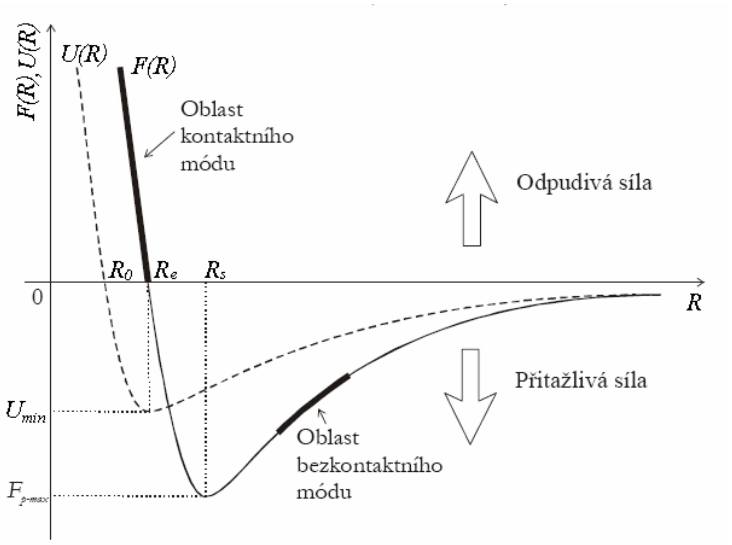
Silovou interakci mezi jednotlivými atomy nebo molekulami hrotu a vzorku lze vyjádřit pomocí Lennard-Jonesova potenciálu [4] (obr. 1):

$$U(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{1.2}$$

kde R je vzdálenost mezi atomem hrotu a atomem vzorku, σ je konstanta, pro kterou platí, že jestliže $R = \sigma$, pak $U(R) = 0$ a $-\varepsilon$ odpovídá minimu potenciální energie, které se nalézá ve vzdálenosti $R = 1{,}12\sigma$. Výsledná síla je pak dána jako (obr. 1):

$$F(R) = -\frac{\partial}{\partial R} U(R) \tag{1.3}$$

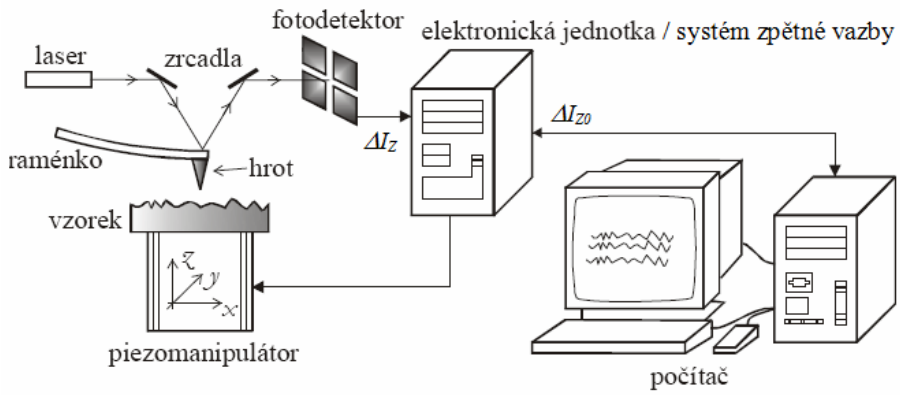
První složka ve vztahu (1.2) úměrná $1/R^{12}$ odpovídá odpudivé interakci, kdežto složka úměrná $1/R^{6}$ odpovídá přitažlivé van der Waalsově interakci.



Obr. 1: Závislost Lennard-Jonesova potenciálu a síly F na vzdálenosti R, převzato z [2]

Van der Waalsova přitažlivá interakce a odpudivá interakce působící v důsledku Pauliho vylučovacího principu nemusí být jediné síly, které se uplatňují během interakce mezi hrotem AFM a povrchem vzorku. V závislosti na atmosférických podmínkách nebo na vodivosti a magnetických vlastnostech hrotu a vzorku, se mohou uplatnit i síly kapilární, elektrické a magnetické. Kapilární síly se projevují za podmínek, kdy relativní vlhkost vzduchu je větší než nula. Mezi hrotem a vzorkem se pak vytvoří vodní meniskus v důsledku kondenzace vodních par, což vede ke značnému silovému působení [2]. Elektrické síly účastnící se interakce mezi hrotem a vzorkem mohou být způsobeny například lokálním nábojem na vzorku a následným indukovaným nábojem ve hrotu. K elektrické interakci také dochází, jestliže jsou elektricky vodivý hrot a vzorek připojeny na různý potenciál [2]. Magnetické síly se projevují zejména v případě, jestliže hrot a vzorek jsou z ferromagnetických materiálů [2].

1.1.2 KONSTRUKCE MIKROSKOPU ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)



Obr. 2: Schéma uspořádání AFM, převzato z [2]

Během skenování hrotu po povrchu vzorku je ohyb raménka, na jehož spodní straně je umístěn hrot, sledován pomocí laseru dopadajícího na konec raménka a odrážejícího se na fotodetektor (obr. 2). Fotodetektor je rozdělen na čtyři kvadranty tvořené jednotlivými fotodiodami. Měřením elektrického proudu na jednotlivých fotodiodách jsme následně schopni kontrolovat nejen míru průhybu raménka způsobenou silou F_Z kolmou na povrch vzorku, ale jsme také schopni kontrolovat míru torzního zkroucení v důsledku působení laterálních sil F_L. Tím jak se mění průhyb raménka v průběhu skenování, mění se i poloha světelné stopy laserového svazku na fotodetektoru. Se změnou průhybu raménka se tak mění i intenzita laserového světla dopadajícího na jednotlivé kvadranty fotodetektoru a to se následně projeví ve změně velikosti proudů měřených na jednotlivých fotodiodách. Změny proudů v důsledku ohybu a torzního zkroucení raménka můžeme vyjádřit [1] (obr. 3):

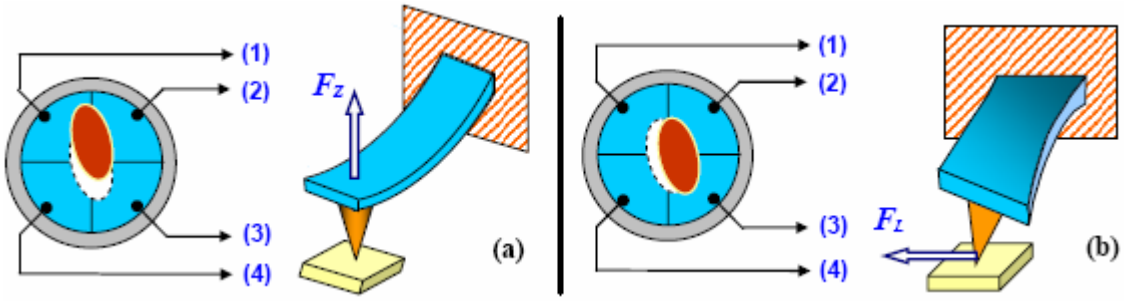
$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \tag{1.4}$$

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \tag{1.5}$$

kde ΔI_Z je změna proudu v důsledku změny ohybu raménka, ΔI_L je změna proudu způsobená změnou torzního zkroucení raménka a ΔI_1, ΔI_2, ΔI_3, ΔI_4 jsou změny proudů na jednotlivých fotodiodách tvořících fotodetektor.

Signál I_Z z fotodetektoru je zpracován systémem zpětné vazby. Buď se hodnota $\Delta I_Z(x,y)$ ukládá do počítačové paměti a následně se použije k rekonstrukci topografie vzorku, anebo systém zpětné vazby porovnává tento signál ΔI_Z s předem uživatelem nastavenou hodnotou ΔI_{Z0} a udržuje $\Delta I_Z = konst$ (tzn. $\Delta I_Z - \Delta I_{Z0} = 0$). Toho je zde dosaženo kontrolou vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem pomocí piezomanipulátorů, které jsou schopné prodlužovat nebo zkracovat svoji délku v závislosti na přiloženém napětí a regulovat tak vzdálenost mezi hrotem a vzorkem upevněném na piezomanipulátoru. Systém zpětné vazby tedy přivádí vzhledem k hodnotě proudu I_Z na piezomanipulátor takové napětí V(x,y), dokud se hodnota proudu ΔI_Z nerovná předem definované hodnotě ΔI_{Z0}. Hodnoty $V(x,y)$ v každém bodě vzorku jsou ukládány do počítačové paměti, na jejichž základě se pak vytváří obraz topografie vzorku.

Při měření pomocí AFM nemusíme sledovat pouze ohyb raménka v důsledku působení odpudivých sil během přímého kontaktu hrotu se vzorkem (kontaktní mód), ale měření lze provádět i ve větší vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku na základě silového působení van der Waalsových sil (poklepový mód a bezkontaktní mód).

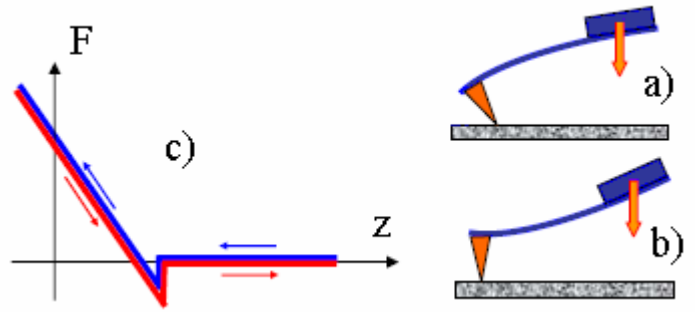


Obr. 3: Změna polohy stopy laserového svazku a) při působení síly kolmé ke vzorku b) při působení laterálních sil způsobujících torzy.

1.1.3 KONTAKTNÍ MÓD AFM

V kontaktním módu je hrot AFM přiveden do těsné blízkosti povrchu vzorku až do oblasti odpudivých sil, které jsou v ustáleném stavu v rovnováze s elastickou silou vyvolanou prohnutím raménka, a jejichž velikost se pohybuje v rozmezí od 10 do 1000 nN [2]. Kvůli zvýšení citlivosti na působící síly a kvůli zamezení mechanickému poškození vzorku se pro kontaktní měření používají raménka s malou tuhostí.

Během přibližování hrotu ke vzorku působí na hrot nejprve přitažlivá van der Waalsova síla. Působící síly jsou zpočátku malé až do chvíle, kdy se hrot přiblíží na vzdálenost přibližně 1 nm od povrchu vzorku. V této oblasti dosahuje gradient přitažlivé síly své maximální hodnoty a přitažlivá síla rychle roste. To způsobí náhlé ohnutí raménka směrem ke vzorku a hrot se tak dostane do přímého kontaktu s povrchem (obr. 4a). Během dalšího přibližování přitažlivá síla rychle klesá, až nakonec převládne odpudivá síla a raménko se začne prohýbat na opačnou stranu [1] (obr. 4b):



Obr. 4: Závislost velikosti síly působící na hrot během přibližování a oddalování v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu (zde jsou zanedbané kapilární síly).

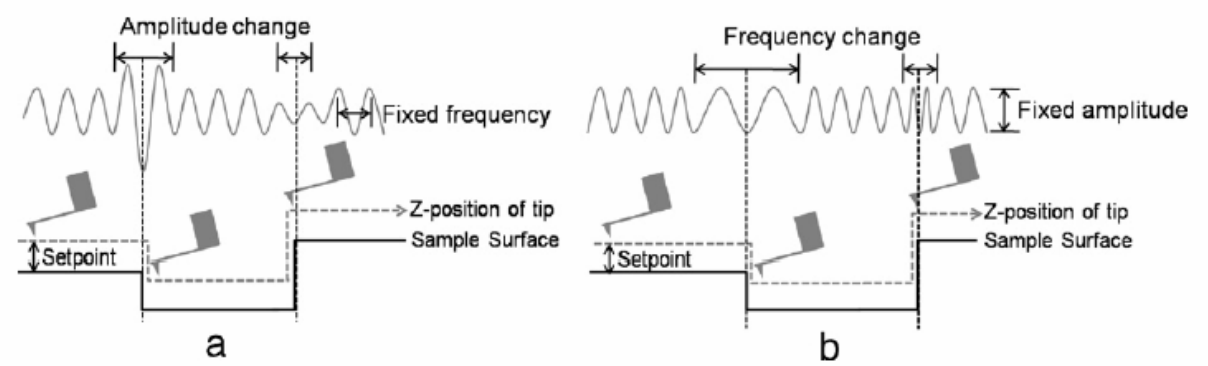
Měření topografie povrchu v kontaktním módu může probíhat ve dvou režimech. Jedná se o režim konstantní síly a režim konstantní vzdálenosti.

Režim konstantní síly – Během skenování vzorku při režimu konstantní síly udržuje systém zpětné vazby konstantní velikost průhybu raménka a tedy i konstantní sílu působící na hrot. Systém zpětné vazby v tomto režimu odečítá velikost změny proudu ΔI_Z na fotodetektoru a srovnává ji s hodnotou ΔI_{Z0} nastavenou uživatelem. Na základě rozdílu těchto dvou hodnot přivádí systém zpětné vazby na piezomanipulátor takové napětí $V(x,y)$, aby výchylka hrotu Δz zůstala konstantní (tzn. $\Delta I_Z - \Delta I_{Z0} = 0$). V závislosti na velikosti napětí $V(x,y)$, které je ukládáno do počítačové paměti, je vytvořen obraz topografie povrchu [1].

Režim konstantní vzdálenosti – V tomto režimu se pohybuje hrot během skenování v konstantní výšce nad povrchem vzorku, přičemž se mění pouze velikost ohybu raménka a tedy i signál ΔI_Z , který je úměrný velikosti síly $F_Z(x,y)$ závislé na lokální vzdálenosti mezi povrchem a hrotem. Signál ΔI_Z je ukládán do počítačové pamětí a slouží k vytvoření obrazu topografie. Tento režim je použitelný především pro velmi hladké povrchy [1].

Měření v kontaktním režimu sebou nese několik nevýhod. Přímý kontakt hrotu se vzorkem může způsobovat rychlejší opotřebovávání hrotu a hrozí zde i riziko poškození vzorku. To se týká zejména měkkých materiálů či biologických preparátů. Pro měření takových vzorků je vhodnější bezkontaktní vibrační mód.

1.1.4 BEZKONTAKTNÍ MÓD AFM



Obr. 5: Schéma měření v bezkontaktním režimu: a) AM mód b) FM mód, převzato z [5].

Při bezkontaktním módu se hrot pohybuje nad povrchem vzorku ve vzdálenosti 10Å až 100Å. V této vzdálenosti od povrchu na hrot působí přitažlivá van der Waalsova síla, ale její působení je natolik slabé, že nejsme schopni detekovat výchylku raménka pouze sledováním změny polohy stopy laserového svazku na fotodetektoru. Proto se zde síla působící na hrot detekuje na základě změny rezonanční frekvence raménka (FM – *Frequency Modulation*) nebo změny amplitudy ustálených kmitů raménka (AM – *Amplitude Modulation*) (obr. 5).

Rozkmitání raménka na jeho rezonanční frekvenci je dosaženo pomocí piezo elementu, na které je přivedeno sinusové střídavé napětí. Optimální hodnoty rezonančních frekvencí pro raménka používané v bezkontaktním módu se pohybují v rozmezí 50 kHz až 400 kHz. Pro dosažení takových frekvencí kmitání je nutné používat raménka větší tuhosti než u kontaktního módu [2], jak je zřejmé ze vztahu:

$$\omega_{0,rez} = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \tag{1.6}$$

kde k_0 je tuhost raménka ve vzdálenosti, kde na hrot nepůsobí žádné síly, $\omega_{0,rez}$ je velikost úhlové rezonanční frekvence a m je hmotnost raménka. Se zmenšující se vzdáleností hrotu od povrchu vzorku začne na hrot působit přitažlivá van der Waalsova síla. To má za následek změnu tuhosti raménka [1]:

$$k_{eff} = k_0 - \frac{\partial F_z}{\partial z} \tag{1.7}$$

kde k_{eff} je efektivní tuhost raménka. Ze závislosti velikosti van der Waalsovy síly na vzdálenosti hrotu od vzorku je patrné, že gradient této síly $\partial F/\partial r$ roste. Se změnou tuhosti raménka se pak mění i amplituda kmitů raménka a velikost rezonanční frekvence, pro kterou platí [2]:

$$f_{rez} = \frac{\omega_{rez}}{2\pi} = \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}} \tag{1.8}$$

Ze vztahů (1.7) a (1.8) je zřejmé, že změna rezonanční frekvence je citlivá na velikost silového gradientu $\partial F/\partial r$, kdežto velikost amplitudy ustálených kmitů raménka je úměrná síle F působící mezi hrotem a vzorkem. Měřením v FM módu tak lze dosáhnout většího laterálního rozlišení [5].

Rozlišení v bezkontaktním módu dále závisí na faktoru kvality Q, který je mírou energetických ztrát během oscilací raménka a je dán vztahem [5]:

$$Q = \frac{f_{rez}}{\Delta f_{rez}} \tag{1.9}$$

kde Δf_{rez} je změna rezonanční frekvence. Typické hodnoty faktoru kvality Q pro ramínka kmitající s frekvencí 300 kHz se pohubují okolo 100 ve vzduchu a 50000 ve vakuu (UHV – *Ultra High Vacuum*) [5]. Pro měření v podmínkách UHV bezkontaktním režimem je vhodný především FM – mód , neboť u AM – módu je doba odezvy změny amplitudy v závislosti na měnící se silové interakci přímo úměrná faktoru kvality Q, kdežto u FM – módu doba odezvy nezávisí na faktoru kvality Q a je podstatně nižší [5].

2 AFM NANOLITOGRAFIE

Jak již bylo řečeno v úvodu minulé kapitoly, AFM nemusí sloužit pouze ke studiu nanostruktur, ale i k jejich přípravě. Jedná se o tzv. AFM nanolitografii. S neustálým rozvojem elektrotechniky jsou na litografické metody kladeny stále větší požadavky jak na velikost připravených struktur, tak i na jejich komerční využitelnost. V dnešní době jsou nanostruktury nejčastěji připravovány těmito metodami:

- Optická ultrafialová litografie
- Elektronová litografie (EBL – *Elecron Beam Lithography*)
- Litografie fokusovanými iontovými svazky (FIB – *Focused Ion Beam)*

V komerční sféře nachází největší využití ultrafialová litografie, která vyniká především svojí rychlostí a možností velkoplošné výroby nanostruktur. Nicméně s narůstajícími požadavky na velikost nanostruktur se již blíží k hranici své použitelnosti. Na druhou stranu příprava nanostruktur pomocí metod FIB a EBL dosahuje požadovaného rozlišení, ale pořizovací náklady potřebných zařízení jsou velké a jejich technologie, kdy svazek iontů resp. elektronů musí doslova „vykreslit“ celý motiv, není časově vhodná pro sériovou výrobu.

Nanolitografii pomocí AFM lze provádět dvěma způsoby. První z nich vytváří struktury mechanickým působením hrotu AFM na povrch. Tato metoda není v hodná pro příliš tvrdé povrchy. Druhý způsob je založen na vytváření oxidových nanostruktur připojením napětí mezi vzorek a hrot. Obě tyto metody jsou zajímavou alternativou k metodě FIB a EBL, nicméně jejich použití v sériové výrobě by bylo v dnešní době velmi obtížné. Zmíněné metody jsou však použitelné ve výzkumu.

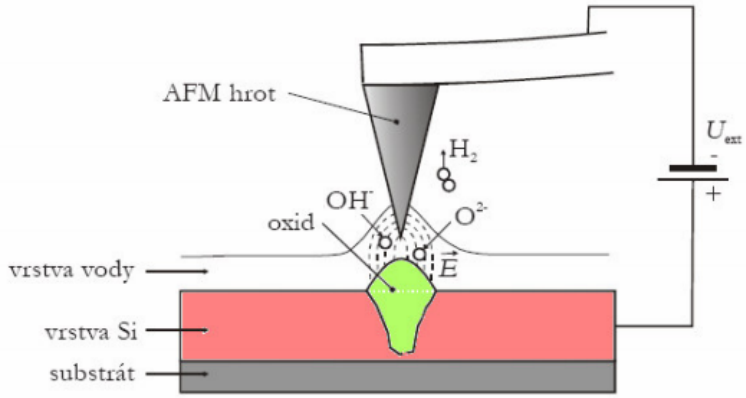
2.1 LOKÁLNÍ ANODICKÁ OXIDACE

Lokální anodická oxidace (LAO) je technika, pomocí které je možné vytvářet oxidové struktury nanometrových rozměrů na kovech, polovodičích a některých izolantech. Tato litografická metoda byla již úspěšně použita při přípravě elektronických součástek nanometrových rozměrů, jako například kvantového bodového kontaktu [2].

K lokálnímu vzniku oxidu dochází na povrchu vzorku umístěném pod hrotem AFM. Během lokální anodické oxidace je mezi hrotem a vzorkem připojené napětí tak, že hrot tvoří katodu a uzemněný vzorek anodu (obr. 6). K lokální anodické oxidaci dochází pouze v atmosférických podmínkách, kdy mezi hrotem a povrchem vzorku dochází ke spontánní kondenzaci vzdušné vlhkosti a mezi hrotem a povrchem se tak vytvoří vodní meniskus. Polární molekuly vody jsou vlivem silného elektrického pole, jehož intenzita se vzhledem k velmi malé vzdálenosti mezi hrotem a povrchem vzorku pohybuje řádově okolo 10^9 V/m, disociovány a vznikají tak O^{2-} a OH^- anionty. Záporné ionty jsou následně přitahovány elektrickým polem směrem k povrchu vzorku, kde reagují s atomy povrchu a vytvářejí tak oxidovou vrstvu. V dnešní době díky své technické nenáročnosti se LAO stalo perspektivní litografickou metodou používanou v mnoha laboratořích, nicméně některé otázky týkající se samotné fyzikální podstaty lokální anodické oxidace nebyly doposud úspěšně vysvětleny.

Poprvé byla lokální anodická oxidace pozorována roku 1990, kdy při dostatečně velkém tunelovacím proudu mezi hrotem STM a vzorkem z pasivovaného křemíku vznikla na povrchu vrstva oxidu [6]. První kvalitativní popis lokální anodické oxidace [7] byl postaven na základech Cabrerovy-Mottovy teorie růstu oxidových vrstev [8]. Cabrera a Mott se ve své práci zabývali mechanismem růstu oxidových vrstev v kyslíkové atmosféře na površích kovů

zbavených nativní oxidové vrstvy. Jakmile se na povrchu kovu vytvoří vrstva oxidu, další růst oxidu je možný pouze difuzí aniontů skrz oxidovou vrstvu. Tomu napomáhá elektrické napětí, které vznikne mezi vrstvou SiO_2 a Si v důsledku rozdílných elektronegativit a v důsledku hromadění aniontů O^{2-} a OH^- na povrchu oxidové vrstvy. S rostoucí tloušťkou vrstvy postupně klesá i intenzita elektrického pole způsobujícího difuzi. Klesne-li velikost elektrické intenzity až na kritickou hodnotu $2 \cdot 10^7$ V/cm, difuze se zastaví a vstva oxidu přestane růst. Připojením dodatečného napětí mezi hrot AFM a vzorek intenzita elektrického pole opět vzroste a pod hrotem dochází k dalšímu růstu oxidu.



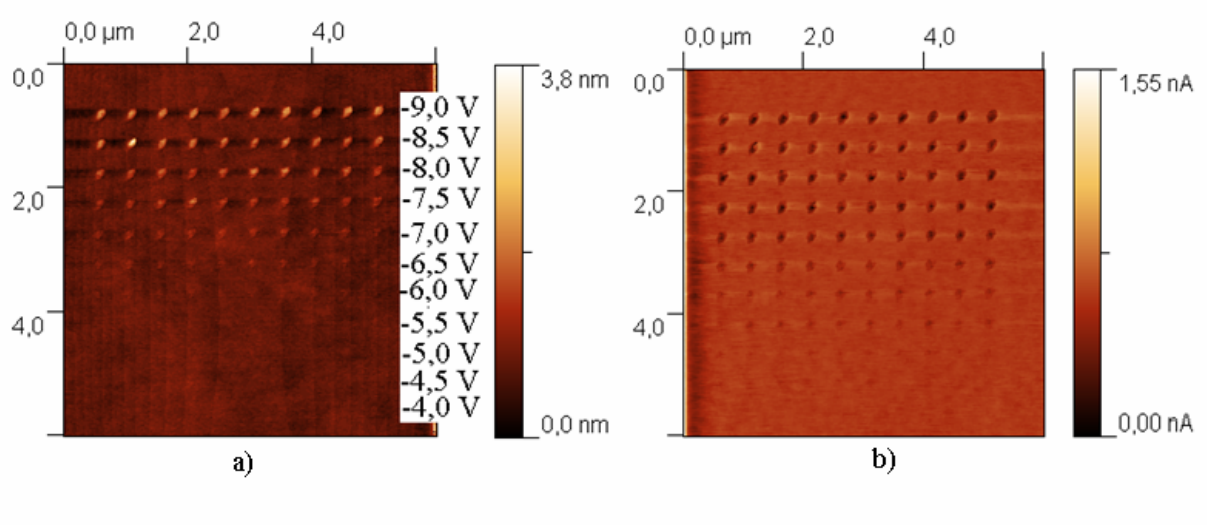
Obr. 6: Schéma lokální anodické oxidace, převzato z [2]

2.2 PŘÍPRAVA NANOSTRUKTUR POMOCÍ LAO

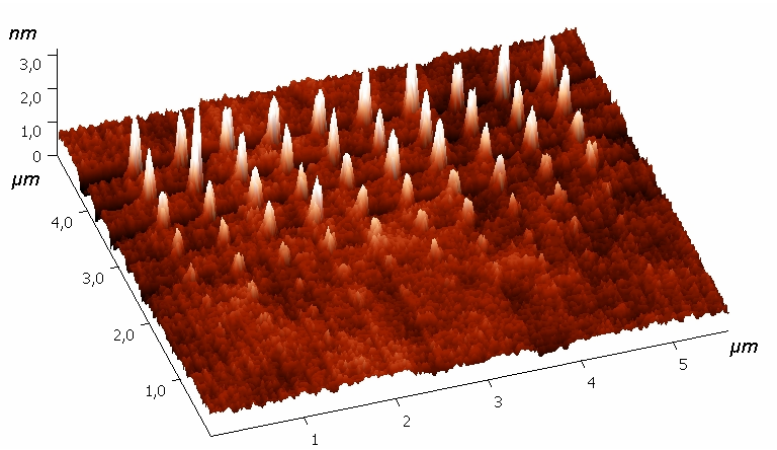
Příprava nanostruktur lokální anodickou oxidací a jejich pozorování byly prováděny za použití AFM mikroskopu NTEGRA od firmy NT-MDT. Při oxidaci a následném zobrazení struktur byly použity hroty CSG 10 Au (viz. dodatek). Jako substrát pro přípravu nanostruktur pomocí LAO byl použit křemík Si(100) dopovaný fosforem (polovodič typu N) s měrným odporem R = 0,008 – 0,0085 Ω·cm. Povrch křemíku byl pokryt nativní vrstvou oxidu křemičitého a před samotnou přípravou nanostruktur nebyl povrch vzorku nijak upravován. Veškeré měření a příprava nanostruktur lokální anodickou oxidací probíhala v kontaktním režimu za normálních atmosférických podmínek.

V této experimentální části byl kladen důraz na sledování růstu oxidových struktur v závislosti na parametrech oxidace a to zejména v závislosti na přiloženém napětí a na době, kdy je mezi hrotem AFM a vzorkem připojeno napětí, přičemž hrot setrvává na jednom místě. Pro sledování těchto závislostí byly vytvořeny série oxidových teček.

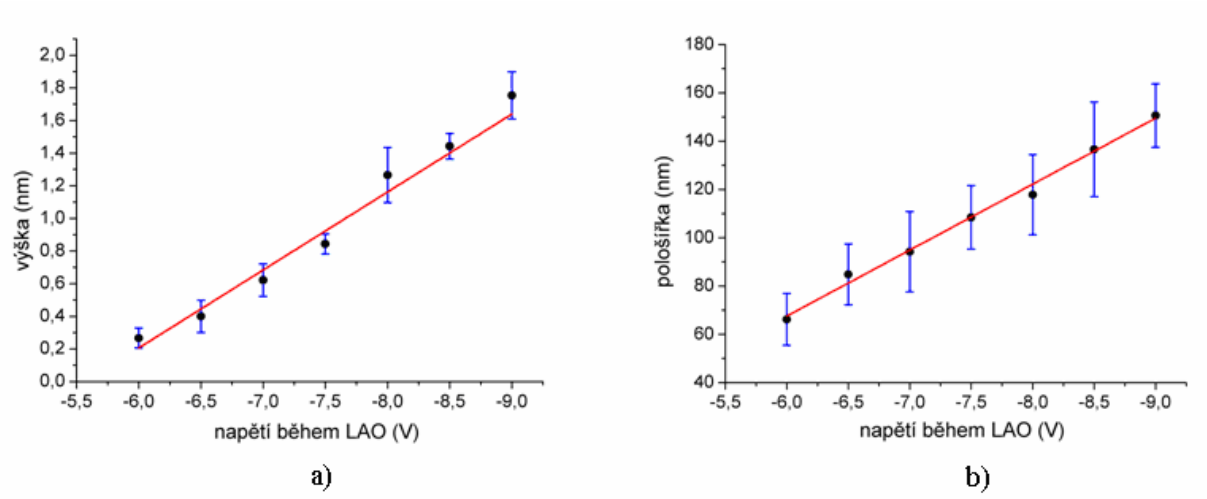
Závislost výšky a pološířky oxidových teček vytvořených lokální anodickou oxidací byla studována na poli 10x10 teček (obr. 7). Výroba teček byla plně automatizována, AFM bylo řízeno programem napsaném v jazyce Visual Basic script. V místě každé tečky bylo mezi hrot a vzorek připojeno napětí po dobu 2 s a na jednom řádku jsou vždy tečky, které byly zoxidovány při stejném napětí. Při následném pozorování pole teček je výhodné využít vedle běžného zobrazování topografie i zobrazení pomocí laterálních sil, neboť jak je zřejmé z obr. 1.7b jsou zde patrné i tečky, které nejsou na obrazu topografie pozorovatelné. Závislost velikosti a pološířky oxidových teček na napětí během LAO může být považováno za lineární (graf 1).



Obr. 7: Série teček vytvořených pomocí LAO: a) topografie, b) laterální síly.

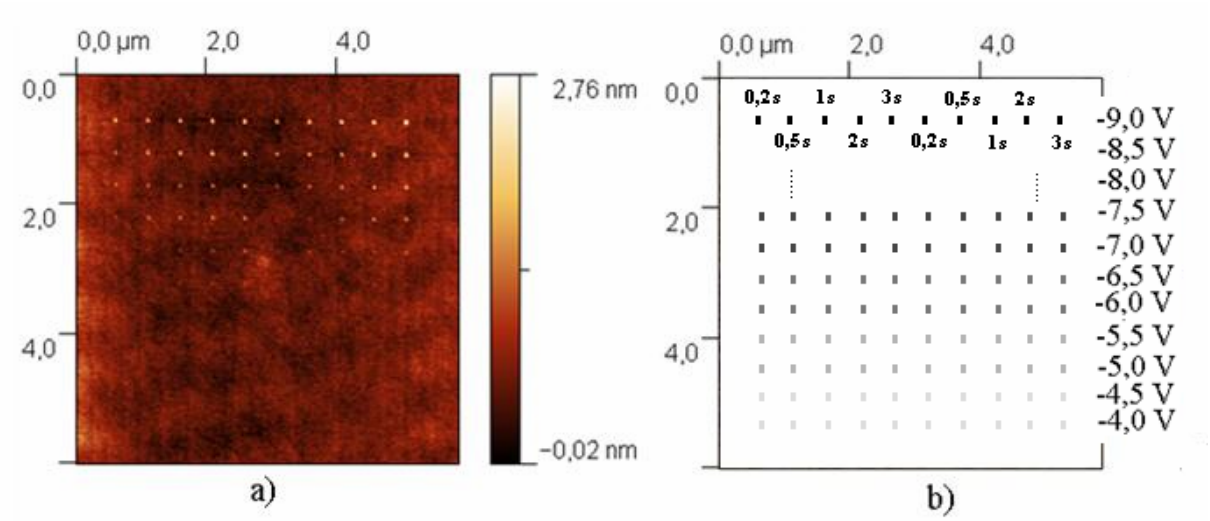


Obr. 8: Série teček vytvořených pomocí LAO: obraz topografie ve 3D.

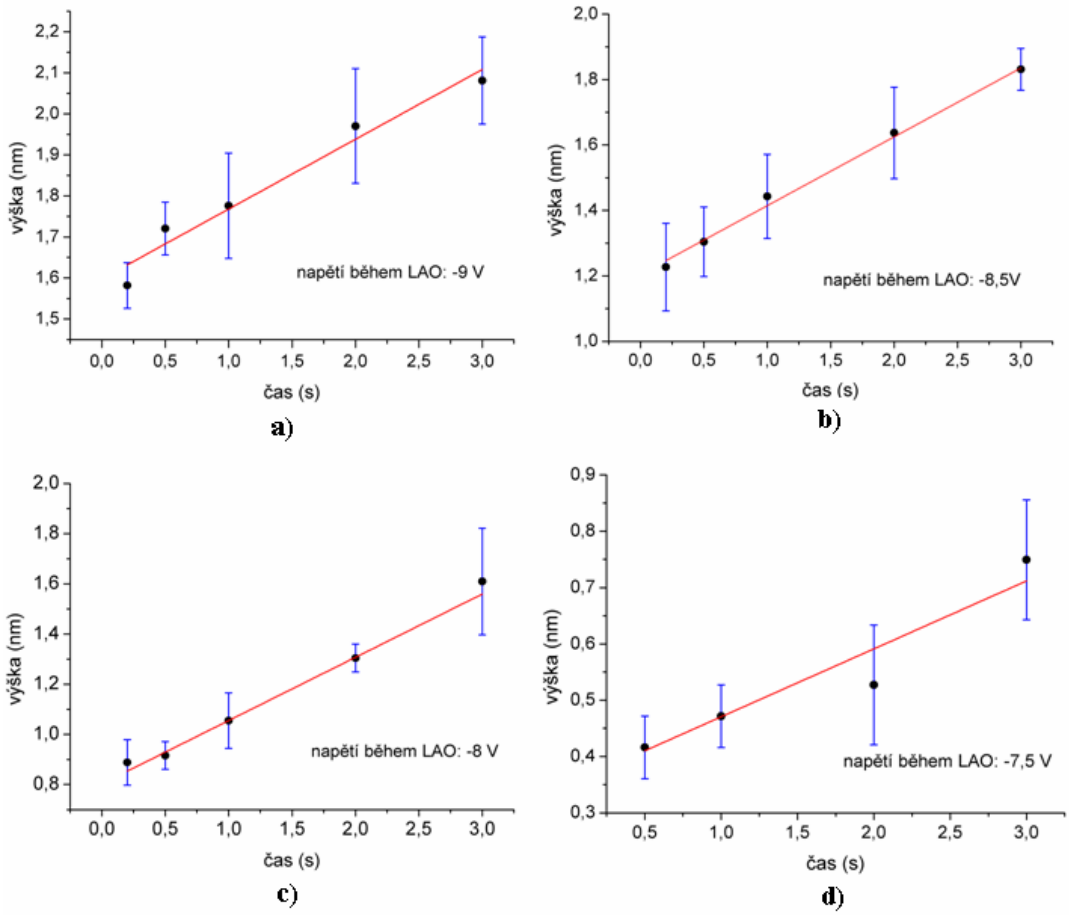


Graf. 1: Závislost a) výšky, b) pološířky oxidových teček na napětí použitého během LAO.

Dále byla sledována také závislost výšky oxidových teček na délce doby, kdy je mezi hrotem AFM a vzorkem přiložené napětí. Za tímto účelem bylo vytvořeno pole teček jako na obr. 8a. Proces výroby byl řízen opět pomocí programu napsaném ve Visual Basic script. Parametry oxidace jednotlivých teček jsou znázorněny na obr. 8b.



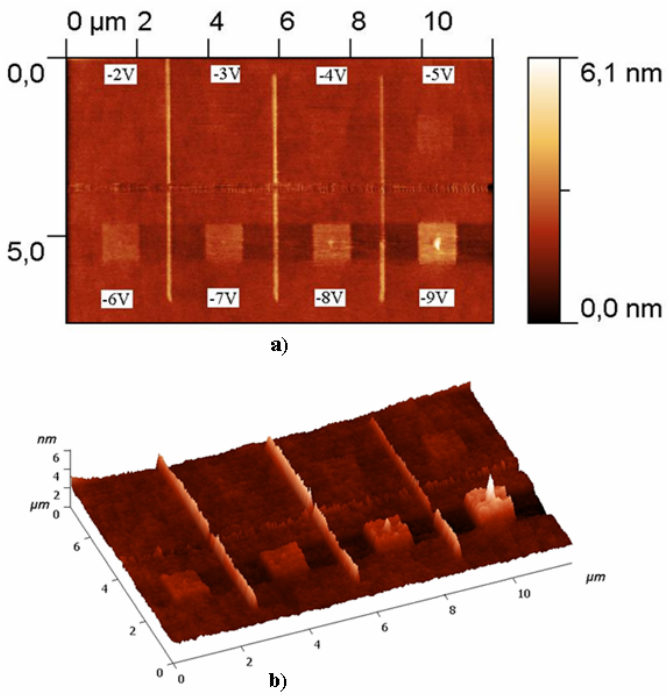
Obr. 8: Série teček vytvořených pomocí LAO: a) topografie b) schéma



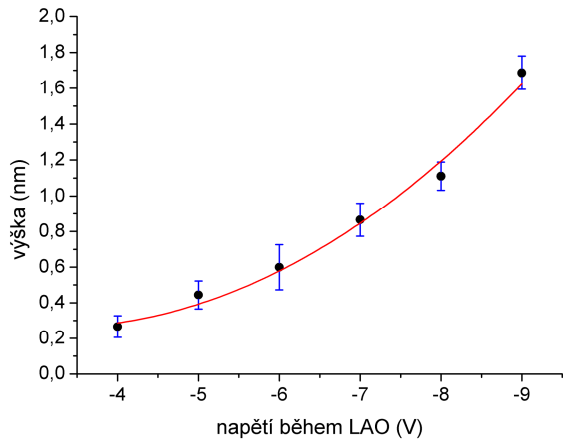
Graf 2: Závislost výšky oxidových teček na délce doby připojení napětí mezi hrot a vzorek. Napětí během LAO: a) -9 V, b) -8,5 V, c) -8 V, d) -7,5 V.

Z grafu 2 je zřejmé, že závislost výšky oxidových teček na době přiloženého napětí, lze považovat za lineární ve zkoumaném intervalu časů 0,2 s až 3 s.

Připojením napětí mezi hrot AFM a vzorek během rastrování hrotu po povrchu je možné vytvořit zoxidovanou vrstvu ve tvaru skenovaného pole. Tímto způsobem byly vytvořeny vrstvy oxidu ve tvaru čtverce o straně 1 μm (obr. 9). Během rastrování se hrot pohyboval po povrchu rychlostí 1 μm/s. Jednotlivé čtverce byly vytvářeny při různých napětích v rozsahu -2 až -9 V. Výška takto získané oxidové vrstvy opět rostla s přiloženým napětím, avšak červená křivka grafu 3 proložená naměřenými body vypovídá, že závislost výšky oxidových čtverců na napětí je spíše parabolického než lineárního charakteru.

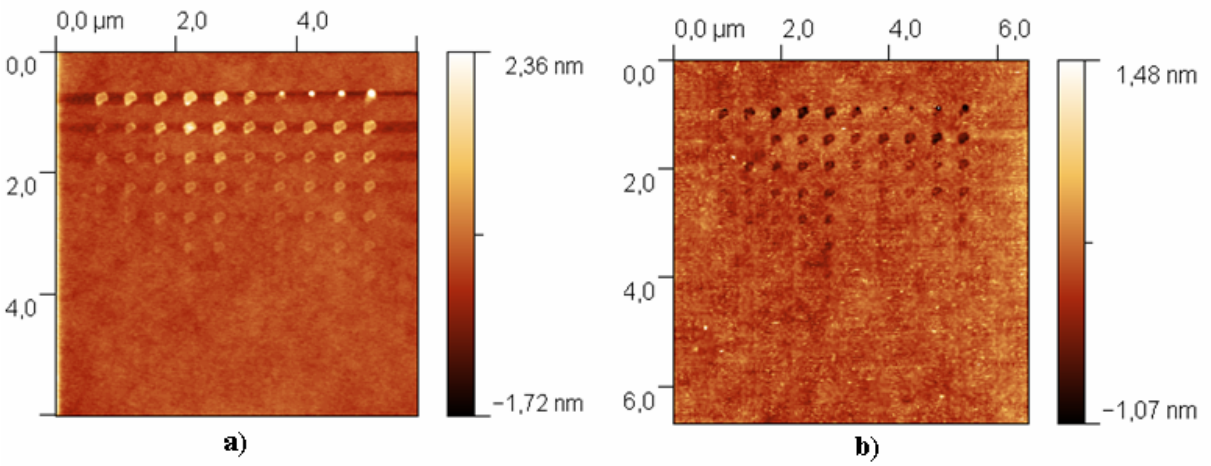


Obr. 9: Čtverce vytvořené lokální anodickou oxidací. a) topografie povrchu, b) obraz topografie ve 3D.

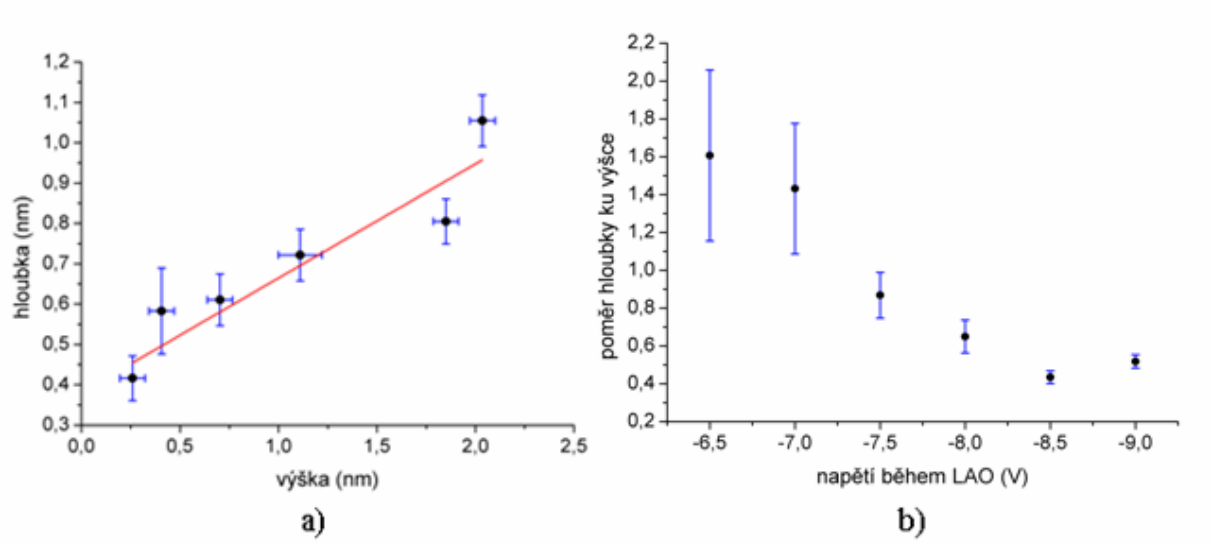


Graf 3: Závislost výšky oxidovaných čtverců na napětí během LAO.

Oxidy vzniklé lokální anodickou oxidací lze odstranit leptáním v kyselině fluorovodíkové HF, která s oxidem křemíku reaguje za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité a vody. Vzorek na obr 10 byl leptán po dobu dvou minut v 2% kyselině fluorovodíkové.



Obr. 10: Topografie: a) pole teček připravených pomocí LAO, b) pole dolíků vzniklých po leptání v kyselině fluorovodíkové.



Graf 4: Oxidové tečky po leptání v HF. a) závislost hloubky dolíků vzniklých leptáním na výšce teček před leptáním, b) poměr hloubky dolíků ku výšce oxidových teček.

Z grafu 4a je patrné, že hloubka dolíků vzniklá leptáním oxidových teček roste úměrně s jejich výškou a tedy i s napětím použitým při oxidaci. Hloubka dolíků vypovídá o tom, do jaké hloubky pod povrch křemíku probíhá lokální anodická oxidace. Graf 4b vyjadřuje závislost poměru hloubky dolíků a výšky oxidových teček před leptáním v závislosti na napětí během oxidace. Z tohoto grafu je patrné, že hloubka vyleptaných dolíků je větší než výška původních teček vzniklých oxidací při nižších napětích (-6,5 V a -7 V). S rostoucím napětím se velikost hloubky dolíků a výšky oxidových teček srovnává, až je nakonec výška oxidových teček vyšší než hloubka dolíků vzniklých po leptání. Z toho lze vyvodit, že se zvyšujícím se napětím během oxidace roste oxid rychleji nad povrch křemíku než do jeho hloubky.

3 KELVINOVA SILOVÁ MIKROSKOPIE (KFM)

Kelvinova silová mikroskopie (KFM – *Kelvin Force Microscopy*) je bezkontaktní metoda, která na základě lokálních změn kontaktního napětí mezi vodivým hrotem AFM a vzorkem, umožňuje měřit výstupní práci vodivých materiálů nebo povrchový potenciál vzniklý například v důsledku prostorového rozložení náboje zachyceného v nevodivých materiálech na povrchu vzorku. KFM byla poprvé představena roku 1991 Nonnenmacherem *et al.* [8]. Jedná se o techniku vzniklou kombinací mikroskopu atomárních sil a makroskopické Kelvinovy sondy. Díky kombinaci obou těchto metod lze dosáhnout během měření výstupní práce a povrchového potenciálu velkého laterálního rozlišení.

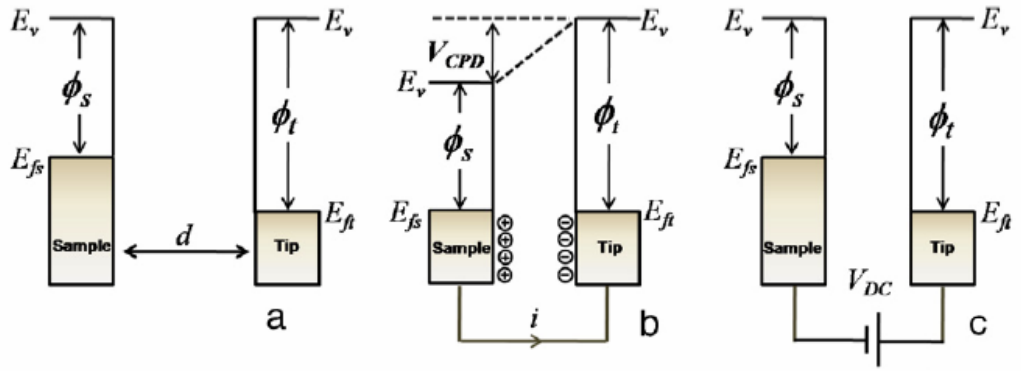
3.1 KELVINOVA SONDA

Výstupní práce je minimální energie potřebná k uvolnění valenčního elektronu z atomu (obr. 11a). Spojením dvou součástí z různých kovů vodivým kontaktem dojde k toku elektronů z kovu o nižší výstupní práci do kovu s vyšší výstupní prací, dokud se jejich Fermiho hladiny nevyrovnají. Obě kovové součásti se tak stanou elektricky nabitými. Tvoří-li každá z kovových součástí jednu elektrodu deskového kondensátoru, pak vodivým spojením obou elektrod dojde k nabití kondensátoru a napětí V_{CPD} vzniklé mezi elektrodami se pak nazývá kontaktní napětí (obr. 11b). Velikost kontaktního napětí mezi elektrodami lze následně určit připojením vhodně orientovaného zdroje napětí, které způsobí vybití kondensátoru (obr. 11c). Známe-li velikost výstupní práce kovu, z kterého je vyrobena referenční elektroda, pak výstupní práce druhého kovu je dána vztahem [5]:

$$\phi_{sample} = eV_{CPD} + \phi_{ref} \tag{1.10}$$

kde ϕ_{sample} je výstupní práce zkoumaného vzorku, ϕ_{ref} je výstupní práce kovu referenční elektrody a e je elementární elektrický náboj. Obdobným způsobem se měří velikost výstupní práce pomocí KFM, kde slouží jako referenční elektroda hrot AFM.

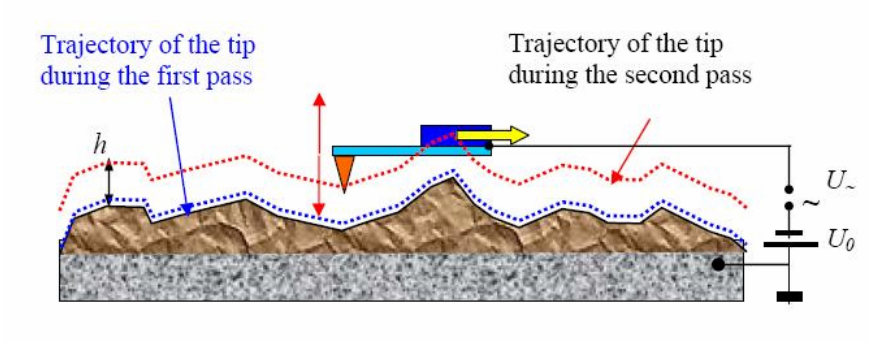
Metoda měření kontaktního potenciálu pomocí Kelvinovy sondy byla poprvé postulována lordem Kelvinem roku 1861. Přístroj na měření kontaktního potenciálu sestrojený lordem Kelvinem se sestával ze dvou paralelních plátů vyrobených z mědi a zinku. Velikost kontaktního potenciálu byla měřena pomocí elektroskopu se zlatými lístky [9].



Obr. 11: Energetické pásy vzorku a hrotu v případě: a) hrot a vzorek jsou od sebe separovány a nejsou spojeny vodivým kontaktem b) hrot a vzorek v elektrickém kontaktu c) vzorek a hrot připojeny na vnější elektrické napětí nulující kontaktní napětí, převzato z [5].

3.2 PRINCIP FUNGOVÁNÍ KFM

K mapování elektrických vlastností povrchu vzorku využívá KFM elektrické interakce mezi vodivým hrotem AFM a povrchem vzorku. Měření probíhá nejčastěji ve dvou krocích. Nejprve je raménko rozkmitáno pomocí piezo vibrátoru na svoji rezonanční frekvenci ω_0 a v bezkontaktním režimu se změří topografie povrchu v jednom řádku (*first pass*). Během druhého kroku se hrot pohybuje po stejném řádku ve vzdálenosti h nad povrchem vzorku a kopíruje tvar topografie povrchu zjištěné v prvním kroku. Tím se zamezí vlivu nerovností povrchu na kmitající raménko. Přitom se mezi hrot a vzorek připojí zdroj stejnosměrného napětí U_0 a proměnlivého napětí $U_\sim$ sinusového tvaru. Frekvenci proměnlivého napětí volíme $\omega = \omega_0$ a z průhybu raménka pak můžeme zjistit informaci o elektrických silách resp. o povrchovém potenciálu (obr. 12) [1].



Obr. 12: Schématické znázornění činnosti KFM, převzato z [1].

Jestliže je poloměr vrcholu hrotu AFM podstatně větší než je vzdálenost hrotu od povrchu vzorku, pak lze uvažovat, že vrchol hrotu a povrch vzorku společně tvoří deskový kondensátor, jehož energie je dána vztahem [1]:

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \tag{1.11}$$

kde C je kapacita kondensátoru a U je celkové napětí mezi hrotem a povrchem vzorku dané vztahem [1]:

$$U = U_0 + U_\sim \sin(\omega t) - \varphi(x, y) \tag{1.12}$$

kde $\varphi(x,y)$ je povrchový potenciál. Protože síla je dána vztahem $\vec{F} = -\mathrm{grad}(E)$, potom pro velikost síly působící na hrot vyplývá [1]:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}\left[U_0 - \varphi(x, y) + U_\sim \sin(\omega t)\right]^2 \frac{\partial C}{\partial z} \tag{1.13}$$

Po dalších úpravách a po použití vzorce $\sin^2(\omega t) = [1 - \cos(2\omega t)]/2$ lze výslednou sílu působící na hrot rozdělit na tři složky [1]:

$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2}\left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_\sim^2 \right) \frac{\partial C}{\partial z} \tag{1.14}$$

$$F_{z(\omega)} = -(U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_\sim \sin(\omega t) \frac{\partial C}{\partial z} \tag{1.15}$$

$$F_{z(2\omega)} = \frac{1}{4} U_{\sim}^{2} \cos(2\omega t) \frac{\partial C}{\partial z} \tag{1.16}$$

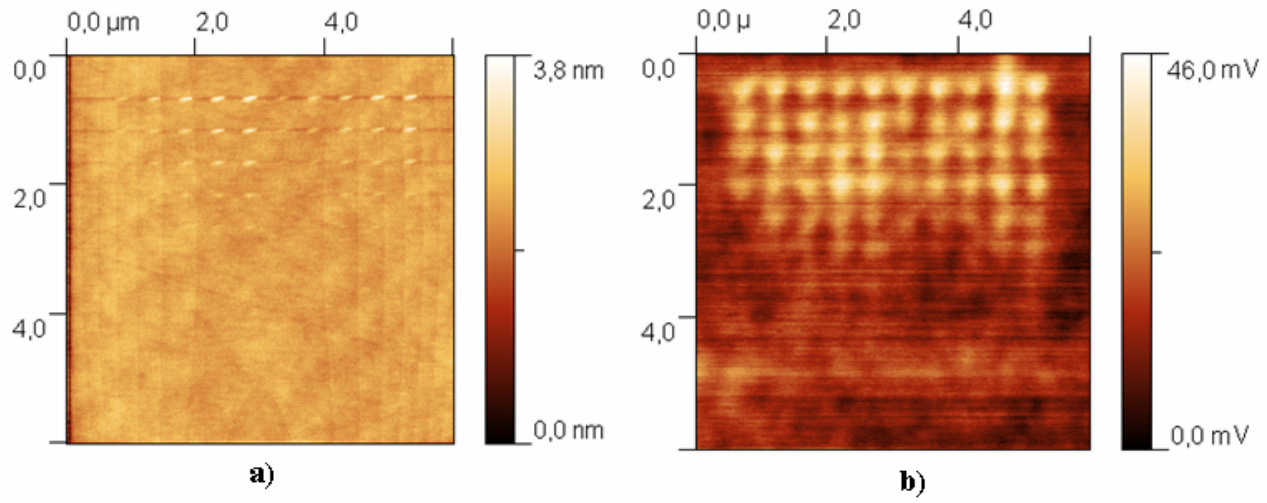
Složka $F_{z(\omega=0)}$ je konstantní a projevuje se pouze ve statickém prohnutí raménka. Pro měření povrchového potenciálu je důležitá složka $F_{z(\omega)}$. Během rastrování po vzorku systém zpětné vazby nastavuje v každém bodě napětí U_0 tak, aby kmitání raménka na frekvenci ω bylo nulové. Ze vztahu (1.15) je zřejmé, že tomu tak nastane tehdy, když $U_0 = \varphi(x,y)$. Poslední složka $F_{z(2\omega)}$ nachází své uplatnění v kapacitní silové mikroskopii [1].

U jedno krokové KFM probíhá měření topografie a povrchového potenciálu paralelně. K tomu jsou využívány hroty, které mají výrazné dva rezonanční píky. Kmitání na jedné rezonanční frekvenci je buzeno pomocí piezo vibrátoru a na druhé frekvenci rozkmitáváno proměnlivým napětím připojeným mezi hrotem a vzorkem [5].

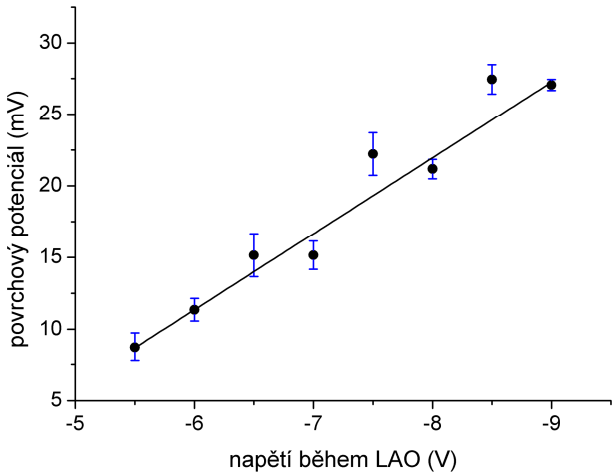
3.3 KFM NA STRUKTURÁCH PŘIPRAVENÝCH POMOCÍ LAO

Během lokální anodické oxidace dochází k difuzi iontů skrz vrstvu oxidu. Část iontů zůstane zachycena ve vzniklém nevodivém oxidu, což se následně projeví jako změna povrchového potenciálu při měření pomocí KFM. Čím více iontů zůstane zachyceno v oxidu, tím větší je rozdíl mezi povrchovým potenciálem změřeném na vytvořeném oxidu a na okolním povrchu. Při měření povrchového potenciálu byli použity hroty NSG 10 Au.

Povrchový potenciál změřený na poli oxidových teček (obr 13), které byly vytvořeny obdobným způsobem, který již byl popsán v kapitole 2.2 (viz obr 8). Naměřené hodnoty povrchového potenciálu se pohybovaly v rozmezí 7 až 27 mV (Graf 5). Lze očekávat, že i v místech, kde nejsou pozorovatelné výstupky zoxidovaných teček , došlo k implantaci náboje, jehož potenciál však byl pod rozlišovací úrovní provedených měření.

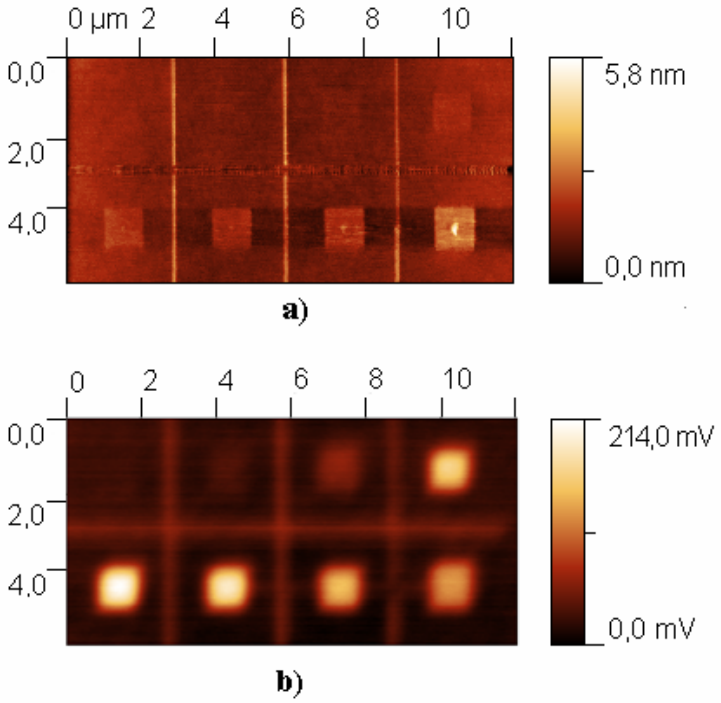


Obr. 13: Měření pomocí KFM: a) topografie povrchu, b) povrchový potenciál.

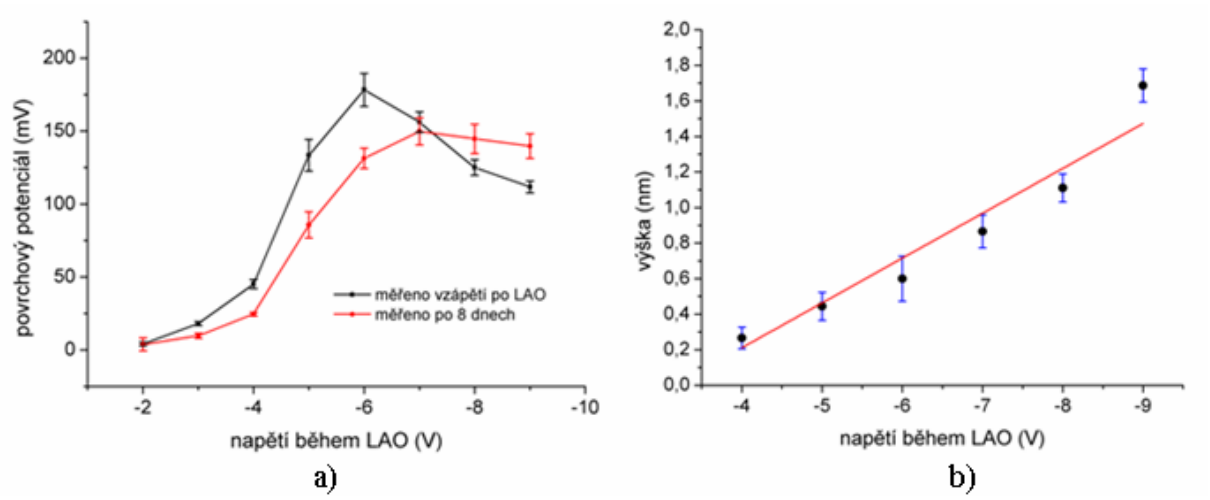


Graf 5: Závislost povrchového potenciálu na napětí použitém během LAO

Dále bylo prováděno měření KFM na vyoxidovaných čtvercích, jejichž příprava byla opět podrobněji popsána v kapitole 2.2 (viz obr. 9). Díky větším rozměrům oxidových čtverců (1x1 μm^2) bylo možné lépe měřit povrchový potenciál, než jak tomu bylo v případě pole oxidových teček menších plošných rozměrů (řádově 80x80 nm^2). Zobrazení topografie čtverců a jejich potenciál je zachycen na obr. 2.2. Z grafu 6a je patrné, že povrchový potenciál měl tendenci růst s absolutní hodnotou napětí, které bylo přiloženo v průběhu LAO. Tento trend však byl narušen pro hodnoty napětí -7, -8, -9 V, při nichž naopak nastával pokles měřeného potenciálu. Příčina tohoto chování nebyla uspokojivě vysvětlena.



Obr. 14: Měření pomocí KFM: a) topografie povrchu, b) povrchový potenciál.

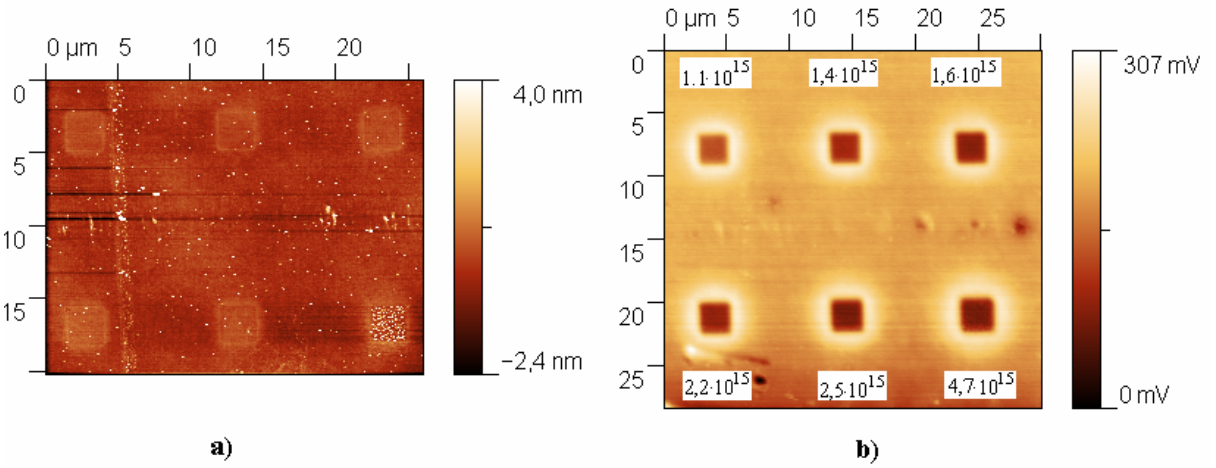


Graf 6: a) závislost povrchového potenciálu na napětí během LAO, b) závislost výšky oxidových čtverců na napětí během LAO.

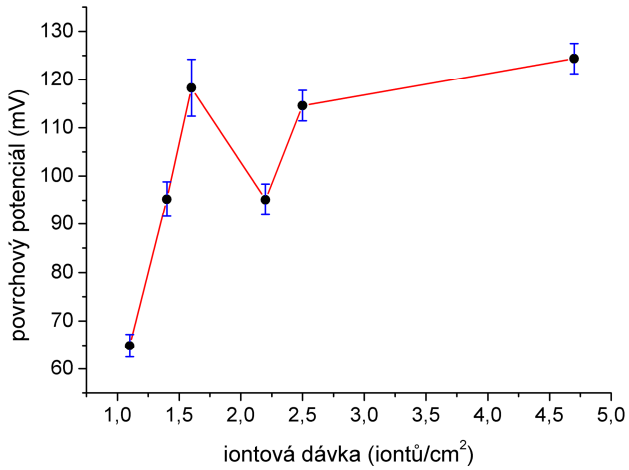
Měření povrchového potenciálu bylo rovněž prováděno s časovým odstupem 8 dní (červená křivka viz graf 6a), kde je pro většinu hodnot napětí patrný pokles povrchového potenciálu oproti původním hodnotám (černá křivka), což lze s vysokou pravděpodobností přisoudit relaxaci náboje zachyceného v oxidové vrstvě. Vzrůst povrchového napětí naměřeného po 8 dnech (červená křivka) oproti původním hodnotám (černá křivka) na čtvercích, jejichž oxidace probíhala při napětích -8 V a - 9 V, je v rozporu s očekávanou relaxací náboje, která je pozorována u ostatních čtverců. Tato anomálie nebyla uspokojivě vysvětlena. Může se jednat o chybu měření, bylo by potřeba celý experiment zopakovat.

3.4 KFM NA STRUKTURÁCH PŘIPRAVENÝCH POMOCÍ FIB

Struktury na obr. 15a byly vytvořeny pomocí metody FIB rastrováním iontového svazku po povrchu vzorku. Použity byly ionty galia Ga^+ o energii 5 keV. Světlé čtverce na obr. 15a odpovídají místům vystaveným dopadajícím iontům. Jednotlivé iontové dávky jsou znázorněny na obr 15b v jednotkách iontů/cm^2



Obr. 15: Měření pomocí KFM: a) topografie povrchu, b) povrchový potenciál



Graf 7: Závislost velikosti povrchového potenciálu na iontové dávce

Ionty Ga^+ dopadající na povrch křemíku způsobují narušení krystalické mřížky a amorfizaci křemíku [10] . Část iontů se od povrchu křemíku odráží, některé ionty pronikají hlouběji pod povrch křemíku a zůstávají zachyceny na poruchách krystalické mřížky. Tyto ionty pak následně způsobují změny v měřeném povrchovém potenciálu na místech, které byly vystaveny iontovým svazkům. Z grafu 7 je patrné (až na výjimku při iontové dávce $2{,}2 \cdot 10^{15}$ iontů na cm^2), že s rostoucí velikostí iontové dávky roste i rozdíl v povrchovém potenciálu na exponovaných místech a na jejich okolí. To odpovídá i většímu počtu iontů zachycených na poruchách krystalické mřížky. Z grafu 7 je dále zřejmé, že se zvyšující se iontovou dávkou nárůst povrchového potenciálu pozvolná klesá. To může být způsobeno postupným nasycením exponovaného povrchu ionty, které odpuzují ostatní dopadající ionty a brání tak jejich zachycení v materiálu.

4 SELEKTIVNÍ RŮST

Kontrolované vytváření vodivých či polovodičových nanostruktur je důležitým aspektem pro přípravu součástek vhodných pro nanoelektroniku a optoelektroniku. Selektivní růst kovů je založen na rozdílné rychlosti narůstání kovu na různých místech předem připravené matrice. Matrice mohou být připravovány mnoha způsoby jako například fokusovanými iontovými svazky [10] či elektronovou a optickou litografií. Tyto litografické metody se používají nejčastěji v kombinaci s vhodnými fotorezisty. V této práci je kladen důraz zejména na přípravu matrice pro selektivní růst AFM nanolitografií. Práce [11, 12, 13] referují o selektivním růstu dosaženém díky rozdílným rychlostem růstu deponovaného kovu na křemíku a na oxidu křemičitém. Jednotlivé práce se od sebe liší způsobem přípravy masky pro realizaci selektivního růstu. Všeobecnou snahou je docílit selektivního růstu co nejjednodušší technikou a v co nejméně krocích použitých během přípravy.

Gwo [12] pozoroval selektivní růst křemíku na matrici z dvojvrstvy Si_3N_4/Si, která byla připravená pomocí LPCVD (*Low pressure chemical vapor deposition*). Dále byla provedena lokální anodická oxidace, kde bylo využito toho, že k oxidaci Si_3N_4 dochází již při nižších napětích než je tomu u křemíku. Vhodnou volbou napětí bylo dosaženo, že došlo k prooxidování Si_3N_4 vrstvy až na křemík, kde se oxidace zastavila. Vzniklý oxid byl následně odstraněn leptáním v kyselině HF a na jeho místě zůstal odkrytý křemíkový povrch. Následně se nechala vytvořit na celém povrchu tenká oxidová vrstva oxidací v plazmatu. Před samotným selektivním růstem křemíku byl pak vzorek vložen do UHV komory a kombinací žíhaní a plasmového čištění byla odstraněna oxidová vrstva z křemíkových okének. Metodou CVD byl na připravenou masku nadeponován křemík a byl pozorován jeho selektivní růst v Si okénkách vyrobených v dvojvrstvě Si_3N_4/Si.

Bartošík *et al.* [11] studovali růst gallia na čistém křemíku a na oxidu křemičitém. Za určité depoziční teploty nepozorovali již na oxidu křemičitém žádné shluky galliových kapek. Tohoto poznatku využili ve svém experimentu selektivního růstu. Maska pro selektivní růst byla připravena lokální anodickou oxidací na vodíkem pasivovaném křemíku. Pasivace brání vzniku nativní oxidové vrstvy na povrchu vzorku vlivem atmosférických podmínek. Po výrobě požadovaných struktur lokální anodickou oxidací byl vzorek vložen do UHV komory, kde nejprve proběhlo žíhaní k odstranění pasivace vodíkem a následně proběhla depozice gallia. Výsledkem byl selektivní růst galliových kapek mimo oblasti pokryté oxidem křemičitým.

Shibata *et al.* [13] studovali samotný mechanismus selektivního růstu galliových teček na křemíkových Si(111) oknech vytvořených v oxidu křemičitém. Příprava masky probíhala celá za podmínek UHV. Nejprve byl vzorek z křemíku zbaven žíháním nativní oxidové vrstvy a následně na něm byla v kyslíkové atmosféře vytvořena tenká oxidová vrstva. Křemíková okénka v oxidové vrstvě byla vytvořena ozářením daných míst elektronovým svazkem. Díky elektronem stimulované desorpci dojde následně k rozpadu SiO_2 na SiO. Během následného žíhání se SiO snadněji vypařuje než SiO_2 a dojde tak ke vzniku křemíkových okének. Metodou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) bylo na připravenou masku nadeponováno za pokojové teploty gallium. Pomocí SREM (*Scanning Reflection Electron Microscope*) sledovali náhodně rozmístěné galliové tečky na povrchu vzorku. Na místě Si okének pozorovali větší Ga tečky. Pomocí EDX (*Energy-dispersive X-ray*) spektroskopie měřili míru desorpce gallia z povrchu SiO_2 a Si(111). Zjistili, že míra desorpce gallia z SiO_2 je 2 až 2,5 krát větší než z Si(111) a tím vysvětlili tvorbu nukleačních center v místě Si(111) okének.

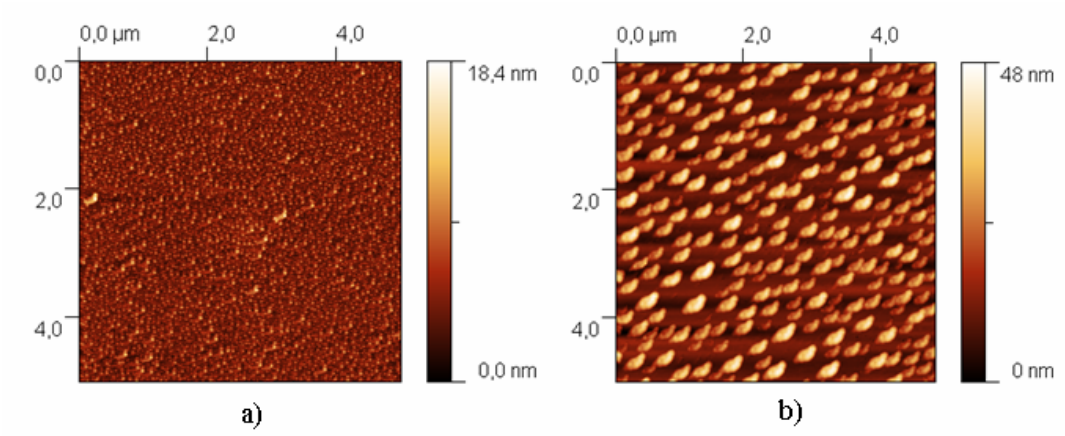
Atomy deponovaného materiálu dopadající na substrát mohou po povrchu substrátu migrovat, desorbovat pryč z povrchu nebo se mohou připojit k již vzniklým atomovým shlukům. Vzdálenost, kterou je schopný atom urazit po povrchu substrátu za určitý časový

úsek, se nazývá difuzní délka. Aby byl selektivní růst na připravených strukturách co nejvýraznější, musí být maximální vzdálenost jednotlivých uměle vytvořených sousedních nukleačních center rovna dvojnásobku difuzní délky. Tím se minimalizuje vznik náhodných shluků mezi uměle připravenými nukleačními centry. Použitím větší teploty substrátu během depozice nebo větší teploty během dodatečného žíhání vzorku lze prodloužit difuzní délku.

4.1 SELEKTIVNÍ RŮST ZLATA

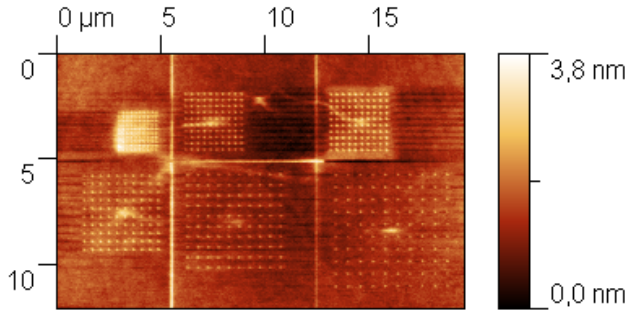
Hirai *et al.* úspěšně pozorovali selektivní růst germania na matrici připravené lokální anodickou oxidací. Na křemíkovém substrátu vytvořili pole oxidových teček, na jejichž místě po odleptání v kyselině HF vznikly dolíky, které při následné depozici germania metodou MBE tvořili nukleační centra pro růst germania.

Našim cílem bylo vytvořit na křemíku Si(100) stejným způsobem obdobné pole dolíků a pozorovat na takto připravené matrici selektivní růst zlata. K tomu bylo nutné nejprve určit přibližnou velikost difuzní délky při jednotlivých parametrech depozice (obr. 16).



Obr. 16: Depozice zlata metodou MBE na vodíkem pasivovaný křemík: a) zlato deponované při teplotě substrátu 300°C b) při teplotě 400°C (nepravidelnost tvaru Au kapek na obr. 16b byla dána konvolucí použitého hrotu během měření).

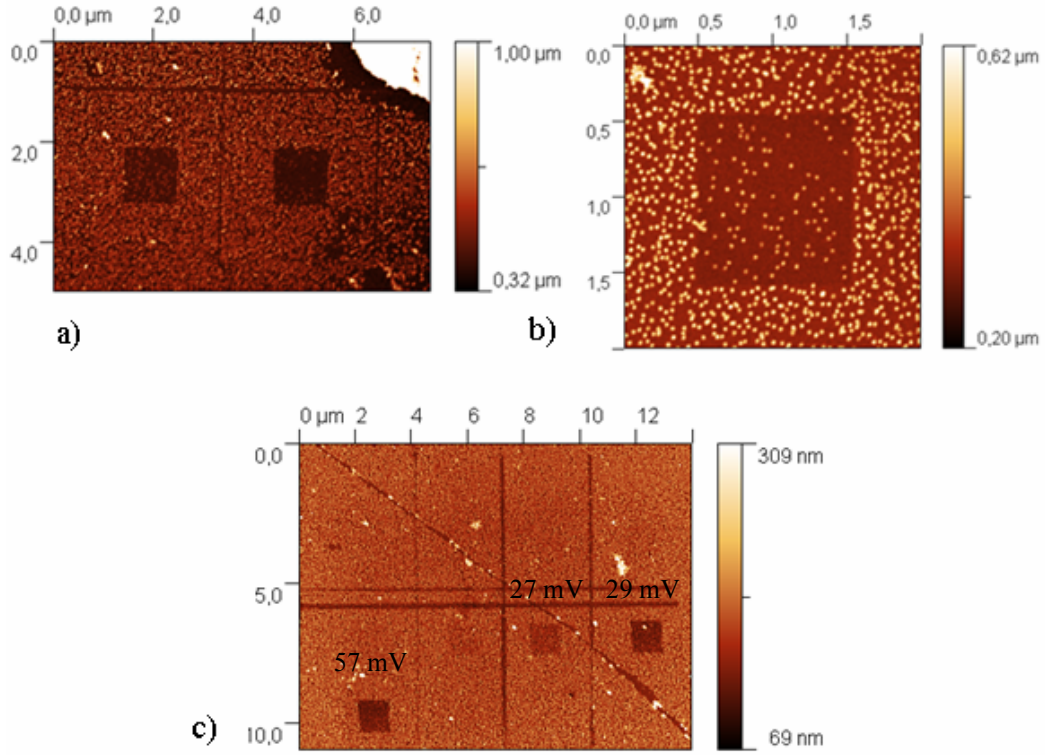
Z obr. 16b je patrné, že se vzrůstající teplotou substrátu použité během depozice, roste velikost zlatých kapek a jejich vzájemná vzdálenost. Lokální anodickou oxidací byly na křemíku vytvořeny pole oxidových teček (obr. 17), které po následném vyleptání přešly v dolíky. K depozici zlata na takto připravenou masku již bohužel s časových důvodů nedošlo.



Obr. 17: Pole oxidových teček. Vzdálenosti mezi jednotlivými tečkami byli: 200, 300, 400, 500, 600 nm.

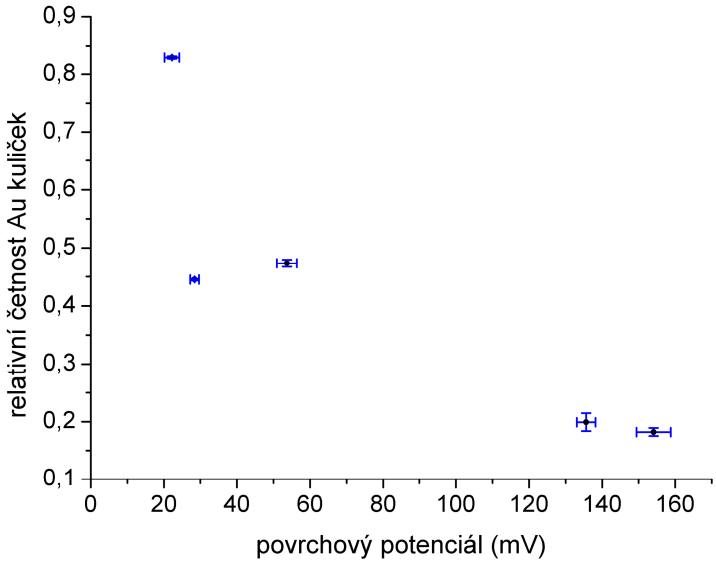
4.2 SELEKTIVNÍ RŮST ZLATÝCH KULIČEK Z KOLOIDNÍHO ROZTOKU

Tento oddíl pojednává o selektivním růstu zlatých kuliček nanesených z koloidního roztoku na povrch vzorku upraveného lokální anodickou oxidací. Pro tento experiment byly na povrchu Si(100) vyoxidovány čtverce o velikosti 1x1 μm^2 při různých napětích během oxidace. Pomocí KFM byl na jednotlivých čtvercích změřen povrchový potenciál, který zde způsobují záporně nabité ionty uvězněné v nevodivém oxidu křemičitém. Následně byl takto připravený vzorek ponořen na dvě hodiny do koloidního roztoku zlata. Zlaté kuličky si sebou nesou záporný náboj díky stabilizaci zápornými citrátovými ionty vyskytujícími se na povrchu kuliček. Z tohoto důvodu jsou pak kuličky odpuzovány ze záporně nabitých oblastí.



Obr. 18: Ukázka topografie selektivního růstu zlatých kuliček z koloidního roztoku: a) 1. experiment – rozdíl mezi povrchovým potenciálem na oxidových čtvercích a na jeho okolí, zleva doprava byl 135 a 154 mV, b) detail zlatých kuliček okolo oxidového čtverce s povrchovým potenciálem 154 mV, c) 2. experiment – rozdíl mezi povrchovým potenciálem na oxidových čtvercích a na jeho okolí postupně po řádcích 24, 29, 57 mV.

Při opakovaném experimentu byli jednotlivé oxidové čtverce připravovány za stejných parametrů lokální anodické oxidace jako v prvním experimentu, avšak změřený rozdíl povrchového potenciálu na těchto čtvercích byl podstatně nižší (obr. 18c). Graf 8 vyjadřuje poměr počtu zlatých kuliček uvnitř a vně oxidového čtverce na stejně velké ploše (1 μm^2) v závislosti na rozdílu mezi povrchovým potenciálem na oxidovém čtverci a v jeho okolí. Počet kuliček na sledovaných plochách byl určen pomocí analýzy zrn v programu Gwydion.



Graf 8:Relativní četnost Au kuliček uvnitř oxidových čtverců vzhledem k okolí v závislosti na povrchovém potenciálu.

Z grafu je patrné, že počet kuliček uvnitř oxidového čtverce klesá s rostoucím povrchovým potenciálem a tedy i s rostoucím množstvím záporného náboje zachyceného v oxidové vrstvě, který odpuzuje záporně nabité koloidní částice zlata.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá aplikací mikroskopu atomárních sil (AFM) v oblasti nanotechnologií, zejména pak Kelvinovou silovou mikroskopií (KFM), lokální anodickou oxidací (LAO) a její využitelnosti při realizaci selektivního růstu zlata na křemíku.

V první experimentální části byly zkoumány nanostruktury připravené pomocí LAO. Byli stanoveny výšky a pološířky oxidových teček vzniklých na Si(100) substrátu v závislosti na parametrech oxidace. Byla pozorována lineární závislost výšky a pološířky na napětí během oxidace a lineární závislost výšky oxidových teček v závislosti na době oxidace v časovém intervalu od 0,2 s do 3 s. Během studia lokální anodické oxidace bylo největší obtíží dosažení opakovatelných výsledků. Oxidové struktury vykazovaly často značnou rozměrovou variabilitu, i když sledované parametry oxidace zůstaly zachovány. V budoucnosti bude hrát velkou roli důkladné pochopení mechanismu lokální anodické oxidace při snaze o dosažení uniformních a reprodukovatelných nanostruktur.

Druhá experimentální část práce se zabývala měřením povrchového potenciálu na strukturách připravených pomocí LAO a na povrchu vzorku modifikovaném fokusovanými svazky iontů Ga^+. Na oxidových tečkách byla pozorována lineární závislost velikosti povrchového potenciálu na vzrůstajícím napětí během oxidace. Naopak u oxidových čtverců byl pozorován rychlý nárůst povrchového potenciálu na čtverci vzniklém při napětí -5 V. Nejvyšší povrchový potenciál byl naměřen na čtverci vyoxidovaném při napětí -6 V. S dalším zvyšováním napětí během oxidace následoval mírný pokles povrchového potenciálu. Na vzorku modifikovaném fokusovanými iontovými svazky byl pozorován rostoucí povrchový potenciál v závislosti na zvyšující se dávce iontů. KFM se zde ukázala jako metoda vhodná při určování míry kontaminace modifikovaného povrchu použitými ionty.

Závěrečná část se zabývá využitelností lokální anodické oxidace při přípravě matrice pro realizaci selektivního růstu. Úspěšně byl pozorován selektivní růst zlatých kuliček z koloidního roztoku nanesených na matrici připravené pomocí LAO a byla určena orientační závislost relativního výskytu zlatých kuliček uvnitř oxidových čtverců na rozdílu povrchového potenciálu vně a v okolí čtverce. Studium selektivní růstu zlata deponovaného metodou MBE na matrici připravené pomocí LAO a následným leptáním nebylo z časových důvodů zcela dokončeno, a tak tato otázka zůstává nadále otevřenou.

Zkušenosti a poznatky získané během vypracovávání této bakalářské práce mohou být dále využity a rozšířeny při dalším zkoumání lokální anodické oxidace a selektivního růstu.

DODATKY

V následující tabulce jsou uvedeny parametry hrotů použité při měření. Hroty jsou od výrobce NT-MDT.

Tab. 1: Parametry použitých hrotů

Hrot	Tuhost raménka (N/m)	Rezonanční kmitočet (kHz)	Poloměr křivosti hrotu (nm)	Výška hrotu (μm)
CSG 10 Au	0.1	20	35	10-15
NSG 10 Au	11.5	255	10	10-15

POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

[1] V. L. Mironov, Fundamentals of scanning probe microscopy, The Russian Academy Science, Novgorod, 2004

[2] M. Bartošík, Aplikace AFM v nanotechnologiích, disertační práce, FSI VUT v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, 2008

[3] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelínek, M. Abe, R. Perez, S. Merita, Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy, Science, vol. 322, 2008

[4] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia, první vydání, Praha, 1985

[5] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe microscopy and its application, Surface Science Reports 66, 2011

[6] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, Modification of hzdrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air, *Appl. Phys. Lett. 56, 1990*

[7] A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, T. K. Higman, Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes, *J. Vac. Sci. Technol. B 13(6),* 1995, (2803)

[8] M. Nonnenmacher, M.P. Oboyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. 58, 1991

[9] KP Technology Ltd.: [cit. 2011-05-19]. Dostupný z: www.kelvinprobe.info.com

[10] J. Čechal, O. Tomanec, D. Škoda, K. Koňáková, T. Hrnčíř, J. Mach, M. Kolíbal, and T. Šikola, Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO_2 film, *Appl. Phys. Lett 105, 084314, 2009*

[11] M. Bartošík, M. Kolíbal, J. Čechal, J. Mach, and T. Šikola, Selective Growth of Metalic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 9., 1-4, 2009

[12] S. Gwo, Scanning probe oxidation of Si_3N_4 masks for nanoscale lithography, micromachining,and selective epitaxial growth on silicon, *J. Phys. Chem. Sol.* 62, 1673, 2001

[13] M. Shibata, S. S. Stoyanov, M. Ichikawa, Selective growth of nanometer-scale Ga dotson Si(111) surfaře windows formel in an ultrathin SiO2 film, *Phys. Rev. B*, 59, 1999, 10289

[14] A. Hirai, K. M. Itoh, Site selective growth of Ge quantum dots on AFM – patterned Si substrates, *Physica E* 23, 248, 2004