Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Romana Pavlíková

Studium vlivu teploty substrátu na strukturu epitaxních vrstev oxidu wolframu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2011

Děkuji panu Doc. RNDr. Karlu Maškovi, Dr. za odborné vedení mé práce, rady, čas a především trpělivost, kterou mi věnoval. Ráda bych také poděkovala Mgr. Janu Beranovi za pomoc s měřením i zpracováním dat. A závěrem mé díky patří všem mým blízkým, kteří mi byli oporou.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 26. 5. 2011 Romana Pavlíková

Název práce: Studium vlivu teploty substrátu na strukturu epitaxních vrstev oxidu wolframu

Autor: Romana Pavlíková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Předmětem práce je zkoumání vlivu teploty substrátu při radiofrekvenční oxidaci monokrystalu wolframu W(110) na strukturu, chemické složení a morfologii vznikajících vrstev. Tyto parametry byly zkoumány pomocí metod RHEED, XPS, AFM a SEM. Oxidace byla provedena za pokojové teploty a dále při teplotách substrátu 400° C, 500° C a 550° C. Vrstvy vznikající za pokojové teploty a při 400° C byly amorfní, rekrystalizací pak bylo dosaženo epitaxního uspořádání. Za teploty 500° C vznikla přímo epitaxní vrstva. Po dalším zvýšení teploty na 550° C vznikla polykrystalická vrstva, která ale téměř postrádala preferenční uspořádání. Veškeré vznikající epitaxní vrstvy oxidu wolframu rostly s krystalografickou rovinou (111) rovnoběžnou s povrchem. Vrstvy rostly s relativně vysokou hrubostí v řádu několika nanometrů.

Klíčová slova: oxid wolframu, W(110), oxidace, epitaxe

Title: Study of substrate temperature influence on structure of tungsten oxide epitaxial thin films

Author: Romana Pavlíková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Purpose of this thesis is a study of substrate temperature influence on structure, chemical composition and morphology of tungsten oxide thin films prepared by oxidation of a tungsten single crystal W(110) using a radio frequency plasma source. Thin film´s parameters were observed by RHEED, XPS, AFM snad SEM. The substrate was oxidized at room temperature (RT) and at temperatures of 400° C, 500° C and 550° C. In the first and the second case, produced thin films were amorphous and epitaxial structure was obtained by recrystallization. At the temperature of 500° C, an epitaxial thin film was produced directly. After further heating at the temperature of 550° C we got polycrystalline thin film without orientation of the crystal grains. All the epitaxial thin films had (111) crystallographic plane parallel to substrate surface. The tungsten oxide layers grew with relatively hight surface roughness in the order of several nanometers.

Keywords: tungsten oxide, W(110), oxidation, epitaxy

Obsah

Úvod **2**

1 Principy použitých metod **4**
1.1 Elektronová difrakce 4
1.2 Fotoelektronová spektroskopie 7
1.3 Mikroskopie atomárních sil 9
1.4 Řádkovací elektronová mikroskopie 11

2 Experimentální uspořádání a postupy **13**
2.1 Uspořádání použité aparatury 13
2.2 Iontový bombard 14
2.3 Ohřev v UHV 15
2.4 Radiofrekvenční oxidace 15

3 Experimentální výsledky **16**
3.1 RF oxidace za pokojové teploty 19
3.2 RF oxidace za zvýšené teploty 23
3.2.1 RF oxidace za teploty 500° C 27

Závěr **36**

Seznam použité literatury **38**

Úvod

Fyzikálně chemické vlastnosti pevných látek jsou dnes významné pro vědu i pro technologické obory a oxidové vrstvy patří k běžným substrátům pro velké množství laboratorních a průmyslových aplikací. Konkrétně tenké vrstvy oxidu wolframu slouží především jako součást katalyzátorů a senzorů.

Vlastnosti materiálů jsou předurčeny jejich mikrostrukturou a morfologií. Pro pochopení principů, na kterých fungují známé vlastnosti těchto látek, je třeba tyto parametry podrobit zkoumání. K tomu je nutné zvládnout přípravu modelového systému, jehož struktura bude dobře definovaná. Pro zkoumání oxidu wolframu by bylo vhodné vytvořit epitaxní tenkou vrstvu s rovným povrchem a s co nejmenším počtem defektů.

Tloušťka vrstvy je významná kvůli poměrně nízké vodivosti oxidu wolframu, která komplikuje některá měření. Je-li vrstva dostatečně tenká, nedochází k jejímu nabíjení, protože náboj je stále ještě odváděn vodivou podložkou.

Oxid wolframu je za pokojové teploty schopen utvářet různé stabilní struktury – například hexagonální nebo monoklinickou [1]. Skládají se ze sdílených osmistěnů, v jejichž středu se nachází atom wolframu a ve vrcholech jsou umístěny kyslíkové atomy. Kyslíkové vakance, které tyto struktury poskytují, mohou být velmi snadno zaplněny jedno či dvouvalenčními atomy. Tato místa jsou tedy katalyticky aktivní a činí oxid wolframu zajímavým materiálem pro výrobu katalyzátorů [2].

Obsazení vakancí různými prvky, včetně látek z atmosféry, vede ke změně vodivosti. Díky této vlastnosti je oxid wolframu využíván jako senzor. Byla již popsána adsorpce sulfanu H_2S [3], oxidů dusíku NO_x [4] nebo amoniaku NH_3 [5] na jeho povrchu.

Metoda přípravy a podmínky, za kterých vrstva vzniká, mají významný vliv na její fyzikálně chemické vlastnosti. Vrstvu oxidu wolframu lze připravit mnoha způsoby, patří mezi ně kupříkladu naprašování [6], metoda sol-gel [7], chemická depozice z plynné fáze [8] nebo oxidace tenké vrstvy wolframu [9].

Tato práce se zabývá tvorbou vrstvy pomocí radiofrekvenční oxidace povrchu monokrystalu W(110). Ta již byla provedena za pokojové teploty substrátu [10]. Vznikla amorfní vrstva, která se po rekrystalizaci ohřevem epitaxně zorientovala.

Zdaleka však nebyl splněn požadavek rovného povrchu vrstvy, neboť byla naměřena hrubost povrchu v řádu několika nanometrů. Zahřátí oxidovaného substrátu může mít významný vliv na parametry vznikající vrstvy. Právě ten je předmětem zkoumání této práce.

Povrchová struktura vrstev byla studována metodou RHEED (Reflection High Energy Electron Difraction), která se v posledních letech stává oblíbenou především pro svoje experimentální uspořádání. Chemický stav vrstev byl zkoumán metodou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), která je pravděpodobně nejhojněji používanou metodou fotoelektronové spektroskopie. Pro charakterizaci systému bylo nutné znát i jeho morfologii. Ta byla zjištěna pomocí AFM (Atomic Force Microscope) a SEM (Scanning electron microscope).

Výsledky jsou rozčleněny do tří částí. V první je důkladně prozkoumána vrstva vznikající za pokojové teploty. Ve druhé části je pozorována struktura a chemické složení vrstev vzniklých oxidací za zvýšené teploty substrátu. V poslední části jsou pak podrobně rozebrány výsledky získané po oxidaci substrátu za teploty 500° C, která se zdála být nejperspektivnější.

Pokud by některá ze vznikajících vrstev byla vhodným modelovým systémem, lze ji jako další krok výzkumu dopovat přechodovými kovy (Pd [11], Au, Pt), které významně ovlivňují citlivost a selektivitu senzoru. Ačkoli je tato skutečnost využívána v praxi, stále nejsou známy principy na kterých funguje.

1. Principy použitých metod

V této kapitole jsou uvedeny základní principy analytických metod využitých při měření, včetně postupů zpracování získaných dat.

1.1 Elektronová difrakce

Difrakční jevy jsou kombinací interference a ohybu vlnění. Z kvantové teorie vyplývá korpuskulárně vlnový dualismus částic, proto lze na elektrony pohlížet jako na vlnění. Díky tomu je metoda elektronové difrakce využívána ke studiu strukturních vlastností pevných látek již od počátků 20. století.

Nejjednodušší difrakční teorií je teorie čistě geometrická, která nám podává informaci o poloze difrakčních maxim. Je vyjádřena Braggovým zákonem:

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{1.1}$$

kde uvažujeme odraz svazku dopadajícího pod úhlem θ na dvě rovnoběžné roviny, jejichž vzdálenost je d. Vlnová délka dopadajícího svazku je λ a n je přirozené číslo. Zásadní je dráhový rozdíl následně interferujících vln. Je-li roven násobku vlnové délky, dojde ke konstruktivní interferenci.

Pro zkoumání nejen poloh, ale i intenzity difrakčních maxim je nutné zaobírat se kinematickou teorií difrakce. Ta vychází z několika základních předpokladů. Dopadající svazek je monochromatická rovinná vlna, která se elasticky rozptýlí. Vzniká opět rovinná vlna, která s dopadajícím vlněním nijak neinterferuje a ani se znovu nerozptýlí.

Jsou-li $\vec{a}_i$ bázové vektory krystalové mříže, pak můžeme definovat bázové vektory reciproké mříže $\vec{b}_i$ následujícím vztahem:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{1.2}$$

Z výsledků kinematické teorie pak plyne, že k difrakci dojde, pokud rozptylový vektor $\vec{Q}$, který je rozdílem vlnového vektoru dopadající vlny $\vec{K}$ a vlnového vektoru vlny rozptýlené $\vec{K}'$, je roven některému z vektorů reciproké mříže:

$$\vec{K} - \vec{K}' = \vec{Q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{1.3}$$

kde h, k, a l jsou celá čísla. Vynásobením tohoto vztahu bázovými vektory krystalové mříže získáme Laueho difrakční podmínky:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{Q} &= 2\pi h \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{Q} &= 2\pi k \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{Q} &= 2\pi l \end{aligned} \tag{1.4}$$

Vezmeme-li v úvahu pouze elastický rozptyl, lze vztah (1.3) vyjádřit graficky. Okolo uzlu reciproké mříže sestrojíme kulovou plochu o poloměru $|\vec{K}|$ procházející jejím počátkem. Difrakční maxima je pak možné pozorovat ve směrech, kde tzv. Ewaldova sféra protíná uzly reciproké mříže. Pozorované difrakční obrazce jsou projekcí těchto průsečíku.

Dalším důležitým výsledkem kinematické teorie je strukturní faktor S, který nese informaci o intenzitě difrakční stopy v závislosti na složení a geometrii elementární buňky. Obsahuje-li elementární buňka t atomů, lze strukturní faktor vyjádřit takto:

$$S = \sum_{s=0}^{t} f_s e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_s} \tag{1.5}$$

kde $\vec{r}_s$ jsou polohy atomů v elementární buňce a f_s je atomový rozptylový faktor, který je dán následujícím vztahem:

$$f_s = \int_V n_s(\vec{r} - \vec{r}_s) e^{-i\vec{Q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_s)} dV \tag{1.6}$$

kde n_s je příspěvek daného atomu k elektronové hustotě. Integrace probíhá přes celý krystal. Strukturní faktor zjevně nabývá i kompexních hodnot. Intenzita difrakční stopy je pak úměrná veličině SS^*, díky které může dojít i k vyhasínání některých difrakčních stop.

Pokud bychom nechtěli zanedbat vícenásobný rozptyl, musíme se zabývat dynamickou teorií. Ta umožňuje ze závislosti intenzity difrakčních stop na úhlu dopadu primárního svazku – tzv. rocking křivky – velmi přesně určit polohy atomů v krystalové mříži.

Podrobné odvození kinematické teorie a další informace o dynamické teorii můžeme nalézt v [12]. Z tohoto zdroje pocházejí i výše uvedené vztahy.

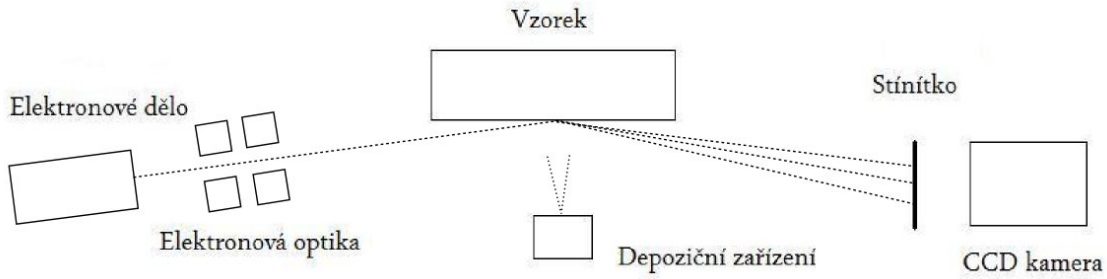
Pro metodu reflexní difrakce rychlých elektronů (RHEED) používáme svazek elektronů dopadajících na vzorek pod velmi malým úhlem. To umožňuje využívat výhodné experimentální uspořádání (viz obrázek 1.1), kdy je možné vzorek pozorovat během depozice vrstvy nebo jiných procesů.

Energie elektronů v primárním svazku se pohybuje v řádu desítek keV. I přes tuto relativně vysokou hodnotu je složka vlnového vektoru, která je k povrchu vzorku kolmá, tak malá, že elektrony pronikají pouze skrz několik vrchních atomárních vrstev.

Povrch se díky malé hloubce průniku elektronů do vzorku jeví jako dvourozměrný. Reciproká mříž takovéto struktury se skládá z tyčí kolmých k povrchu vzorku. V naší situaci má Ewaldova sféra díky vysoké energii elektronů tak velký poloměr, že pozorujeme téměř rovinný řez krystalem. V ideálním případě by difrakčním obrazcem byly body rozmístěné po kružnici. Ve skutečnosti má Ewaldova sféra kvůli nemonoenergičnosti a divergenci primárního svazku konečnou tloušťku a i reciproké tyče mají konečný rozměr. Ve většině případů tedy pozorujeme čárový difrakční obrazec.

Není-li povrch dostatečně hladký a vystupují-li z něj útvary, dochází na nich k objemové difrakci. Pozorovaný difrakční obrazec se pak skládá z bodových maxim.

Pozorujeme-li povrch vysoce kvalitního krystalu, objeví se v difrakčním obrazci tzv. Kikuchiho linie. Vznikají díky elektronům, které prodělaly neelastickou srážku s malou ztrátou energie a při následujícím elastickém rozptylu splnily Braggovu podmínku difrakce. Linie se při otáčení krystalem na rozdíl od difrakčních stop přesouvají společně s ním a tím umožňují velmi přesnou orientaci vzorku.



Obrázek 1.1: Experimentální uspořádání metody RHEED

1.2 Fotoelektronová spektroskopie

Metody fotoelektronové spektroskopie fungují na principu fotoefektu. Vzorek je ozářen svazkem monochromatických fotonů a je-li jejich energie dostatečná, dojde k emisi elektronu.

Existují různé zdroje monochromatického záření. Nejvhodnější je synchrotronové záření, ale to je kvůli vysoké ceně i nejhůře dostupné. Další možností je použití rentgenového záření. Jeho energie je natolik vysoká, že umožňuje studovat i hlubší elektronové hladiny. Díky dostupnosti rentgenové lampy a rychlosti samotného měření je XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) mezi metodami fotoelektronové spektroskopie nejrozšířenější a byla využita i při měření výsledků této práce.

Zářením emitovaný elektron získá od fotonu energii $h\nu$. Část této energie ztratí a jeho kinetická energie E_c po úniku do vakua je dána vztahem:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi - E_r \tag{1.7}$$

kde E_b je vazebná energie, která byla spotřebována na přerušení vazby mezi elektronem a atomem ve vzorku, ϕ je výstupní práce vzorku, kterou elektron ztratí únikem do vakua a E_r je relaxační energie odpovídající reakci vzorku na ztrátu elektronu. Atom, který přišel o elektron, je kladně nabitý a přitahuje ho zpět. To je příčinou snížení kinetické energie elektronu.

Přestože rentgenové záření proniká do značné hloubky – až několik μm – je informační hloubka metody dána střední neelastickou volnou dráhou elektronu vzorkem, která se pohybuje v řádu jednotek nanometrů. To je příčinou povrchovosti metody.

Pokud bychom chtěli vypočítat vazebnou energii ze vztahu (1.7) , museli bychom znát výstupní práci vzorku. Elektron je však cestou k analyzátoru urychlen či zpomalen kontaktním rozdílem potenciálů, který je rozdílem výstupních prací vzorku a analyzátoru. Proto je měřená vazebná energie dána vztahem:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_a - E_r \tag{1.8}$$

kde ϕ_a je výstupní práce analyzátoru. Vazebná energie je charakteristická nejen pro prvky, ale i pro jejich konkrétní chemický stav.

Změřené vazebné energie se v závislosti elektronového proudu na energii elektronu (spektru) projeví jako maxima na odpovídající energetické hodnotě. Vedle charakteristických maxim je ve spektru možné pozorovat i další maxima způsobená složitějšími jevy, jako například Augerovým přechodem nebo tzv. satelity. Ty se objeví, pokud díra, která vznikla emisí elektronu, zrekombinuje s jiným elektronem a tím pozmění elektronovou strukturu atomu. Podrobnější informace o těchto i dalších jevech lze nalézt v [13].

Kinetická energie elektronů je měřena pomocí analyzátoru. Nejběžnějším typem je analyzátor hemisférický. V první části analyzátoru je elektron zbrzděn či urychlen pomocí elektronové optiky. Dále se skládá ze dvou soustředných polokoulí, mezi nimiž je radiální elektrostatické pole. Do něj vlétá elektron a přiložené napětí určuje, s jakou kinetickou energií jsou elektrony schopny dosáhnout výstupní štěrbiny. Za tou se nachází detektor. Vícekanálový detektor umožňuje měřit několik energií najednou, což významně zrychlí průběh celého experimentu.

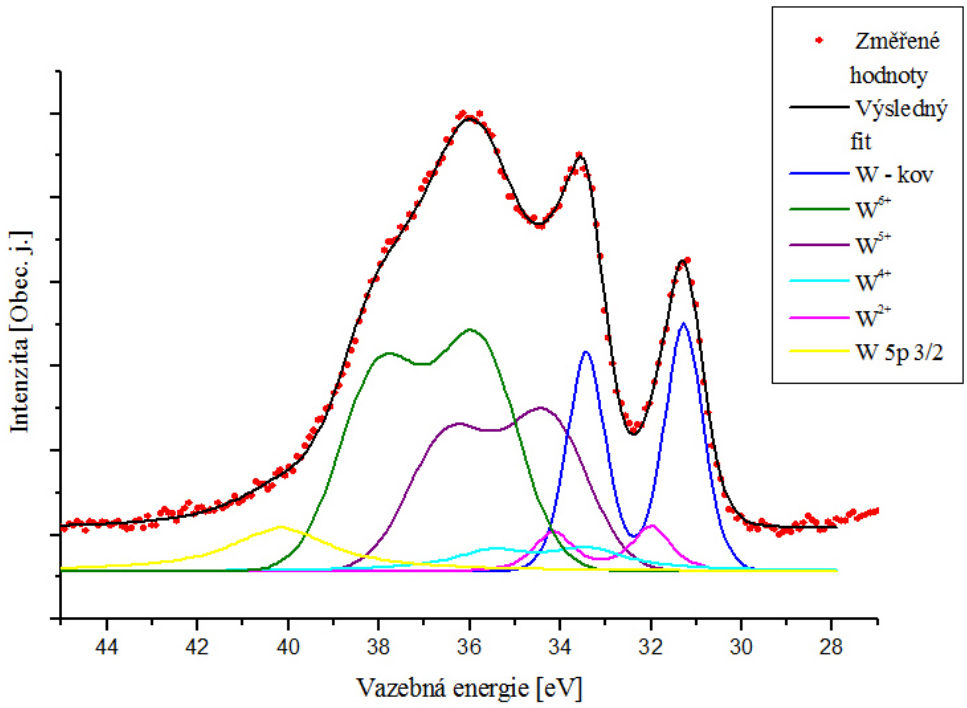
Měření může probíhat ve dvou módech. Prvním je „Fixed Retarding Ratio“ (FRR), kdy je pevně nastaveno brzdné napětí na vstupní optice. Kinetická energie je pak filtrována pomocí změn napětí mezi polokoulemi. Tento mód umožňuje provádět celé měření z jedné neměnné oblasti vzorku. Druhým módem je „Fixed Analyzer Transmission“ (FAT), kdy je konstantní napětí na polokoulích analyzátoru a vstupní optika obstarává změnu kinetické energie elektronů. Tím získáme celé spektrum s konstantním rozlišením.

Změřené spektrum obsahuje nezanedbatelné pozadí. To vzniká díky elektronům, které během výstupu z látky prodělají jednu, nebo více neelastických interakcí. Při zpracování naměřených dat je nutné pozadí odečíst. To lze provést více způsoby. Můžeme například odečítat lineární pozadí, nebo Shirleyho. To bylo využíváno při zpracování dat v této práci.

Pro studium oxidu wolframu je vhodná hladina W 4f. Můžeme zde pozorovat jak stavy W^{6+}, W^{5+}, W^{4+} a W^{2+}, tak i stav odpovídající kovovému wolframu. Kvůli spin-orbitální interakci je každý tento stav rozštěpen na dva - W 4f 5/2 a W 4f 7/2. Ve spektru proto pozorujeme doublety. Ty se shodují v parametrech split - 2,15 eV a ratio - 4/3. Na blízké hodnotě energie se nachází i maximum odpovídající stavu W 5p 3/2. Díky tomu ho také pozorujeme ve spektrech hladiny W 4f. Příklad takového spektra je

na obrázku 1.2.

Po odečtení pozadí je třeba spektrum rozložit na jednotlivé složky. Pro fitování spekter v této práci jsou použity funkce, které vznikají součinem Gaussovy a Lorentzovy funkce.



Obrázek 1.2: Příklad XPS spektra hladiny W 4f

1.3 Mikroskopie atomárních sil

Tato metoda spočívá v mapování atomárních sil na povrchu vzorku. Její výhodou je, že měření lze provádět i na nevodivém povrchu.

Ostrý hrot (průměr špičky se pohybuje okolo 10 nm) rastruje povrch. Je přitom umístěn na raménku - tzv. „cantilievru“. Ohnutí a odklon raménka jsou měřeny pomocí laserového paprsku, který se od něj odráží a dopadá na kvadrantový fotodetektor. K manipulaci s raménkem se využívá piezoelektrických materiálů.

Síly ohýbající raménko jsou různého původu. Uplatňují se zde přitažlivé Van der Waalsovy síly. Jejich působení je nejvýznamnější při vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem od desetin do desítek nm. Naopak odpudivě působí tzv. síly krátkého dosahu (nebo též Pauliho síly), které zahrnují odpuzování zapříčiněné Pauliho

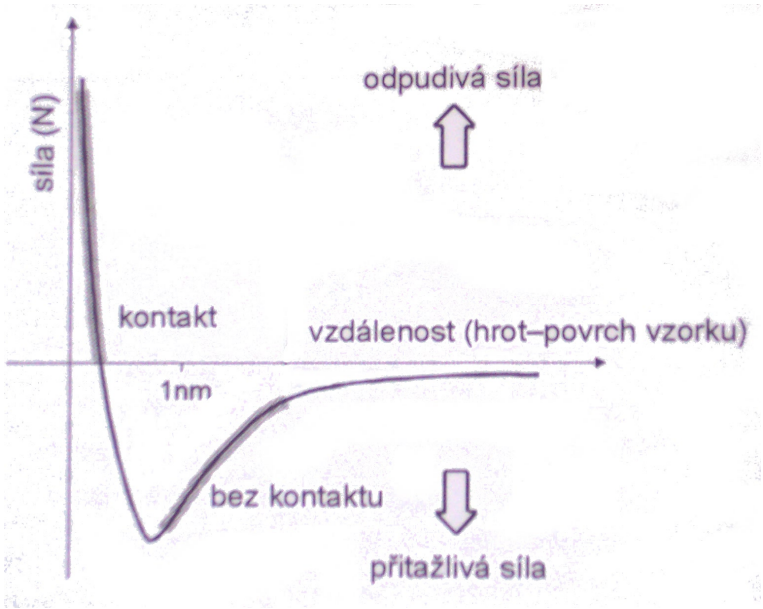
vylučovacím principem a iontové odpuzování. Na obrázku 1.3 vidíme závislost velikosti meziatomárních sil na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku.

Měřit lze v několika režimech. Prvním z nich je kontaktní, na obrázku 1.3 se pohybujeme v příslušné části závislosti, působící síly jsou odpudivé. Kromě nich na hrot působí také kapilární síly, které závisejí na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku. Velikost celkové síly se pohybuje v řádu 10^{-6} až 10^{-8} N. Probíhající měření je statické.

Tento režim je možné provozovat ve dvou módech – s konstantní výškou, nebo s konstantní silou. Častěji je používán mód konstantní síly, protože zde odpadá závislost prohnutí raménka na kapilárních silách a jeho pružnosti.

Další možností je nekontaktní režim. Raménko kmitá s frekvencí blízkou rezonanční frekvenci a amplitudou několik nanometrů – měření je dynamické. V závislosti na morfologii povrchu je pak měřena změna rezonanční frekvence. V tomto režimu měříme relativně malé přitažlivé síly, jejichž velikost je v řádu 10^{-12} N. Raménko však musí být natolik tuhé, aby nedošlo ke kontaktu hrotu se vzorkem, výsledný signál je proto slabý. Navíc kvůli vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem dochází k interakci v rámci většího počtu atomů, což snižuje rozlišení.

Další režim – tzv. tapping mode – je podobný předchozímu, ale amplituda kmitů raménka je větší, takže může dojít k občasnému kontaktu hrotu se vzorkem. To je



Obrázek 1.3: Závislost velikosti meziatomárních sil na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku, převzato z [14]

výhodné v případě, kdy je nutné překonávat kapilární síly. Poklepový režim byl využit při měření dat pro tuto práci.

Při využití piezoelektrických materiálů můžeme pro první přiblížení předpokládat, že změna délky je lineárně závislá na přiloženém napětí. Reálná situace je však ovlivněna několika poruchovými faktory. Patří mezi ně hystereze materiálu, tzv. „creep“, kdy piezokrystal mění svou délku ještě nějakou dobu po přiložení napětí, křížový efekt, kdy požadovaným pohyb v jednom směru je doprovázen i pohybem ve směru jiném a drift, kdy z různých příčin dochází k nevyžádanému posunu hrotu vzhledem ke vzorku.

Další komplikace při měření může působit zrcadlení hrotu, vznik šumu vlivem zpětné vazby nebo nabíjení vzorku. Všechny zmíněné problémy jsou podrobněji rozebrány v [14], odkud byly čerpány i výše uvedené informace.

1.4 Řádkovací elektronová mikroskopie

Z korpuskálně vlnového dualismu částic vyplývají jejich vlnové vlastnosti. Díky tomu funguje elektronový mikroskop podobně jako optický, ale fotony jsou zde nahrazeny elektrony a optické čočky elektromagnetickými. Elektrony mají mnohonásobně menší vlnovou délku než fotony, která je dána vztahem:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}} \tag{1.9}$$

To nám umožňuje dosáhnout rozlišení v řádu nanometrů.

Řádkovací elektronový mikroskop vytváří zvětšený obraz vzorku pomocí zaostřeného svazku elektronů urychlených na energii v řádu tisíců elektronvoltů. Ten díky vychylovacím cívkám řádkuje vymezenou plochu.

Zdroje pro primární elektronový svazek jsou trojího druhu – termoemisní, autoemisní a Schottkyho. Termoemisním zdrojem je většinou wolframové vlákno, které se průchodem proudu zahřeje a začne emitovat elektrony. Autoemisním zdrojem pak bývá leptáním vytvořený wolframový hrot, na který je přiloženo vysoké napětí. Díky tomu v okolí hrotu vznikne silné elektrické pole, které způsobí emisi elektronů. Tonto jev je někdy označován jako studená emise. Schottkyho zdroj využívá obou výše zmíněných efektů. Je vyráběn z monokrystalického wolframového vlákna a oxidu

zirkonia, který napomáhá snížení výstupní práce. Pro dosažení emise zdroj pracuje zahřátý na teplotu okolo 1500° C a elektrické pole na konci hrotu se pohybuje mezi 0,5 – 1 V/nm [15]. Výhodou tohoto zdroje je jeho jas, stabilita elektronového proudu a životnost.

Primární svazek se vzorkem interaguje několika způsoby. Pokud elektron prodělá pružný rozptyl, je zpětně odražen. Dojde-li k nepružnému rozptylu, může být vyražen sekundární elektron z atomového obalu vzorku. Tyto elektrony mají energii menší než 50 eV a nesou informaci nejen o topologii, ale i o složení vzorku. Jejich výstupní hloubka je v řádu jednotek nanometrů. Pokud je elektron vyražen z hlubší energetické hladiny, může být emitován Augerův elektron.

Deexcitující atomy ve vzorku emitují charakteristické rentgenové záření, to pochází z hloubky až desítek i stovek nanometrů. Můžeme pozorovat i katodoluminiscenci.

Se skenovacím elektronovým mikroskopem lze měřit v režimu zpětně odražených i sekundárních elektronů.

Dále je možné díky měření charakteristického rentgenové záření provádět chemickou analýzu vzorku, jak kvalitativní, tak i kvantitativní. Tato metoda se nazývá EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

Je samozřejmostí, že měřený vzorek musí být vodivý. Pro některé účely se provádí pokovení zkoumané nevodivé struktury například tenkou vrstvou zlata. To ale sníží rozlišení, se kterým můžeme danou strukturu zkoumat.

Informace uvedené v této kapitole byly čerpány z [16]. Podrobnější popis mechanizmů, díky kterým elektronová mikroskopie funguje lze nalézt v [12].

2. Experimentální uspořádání a postupy

Tato kapitola se zabývá popisem použitého experimentální zařízení a charakterizací procesů využitých během měření.

2.1 Uspořádání použité aparatury

Použitá aparatura XPS-RHEED se nachází v laboratoři skupiny povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty univerzity Karlovy v Praze.

Hlavní komora aparatury je čerpána titanovou iontovou vývěvou. Lze zde dosáhnout mezního tlaku 10^{-8} Pa.

Držák vzorku v této komoře zprostředkovává pohyb ve třech směrech a rotaci okolo svislé osy. Je vybaven ohřevem pomocí elektronového bombardu, kterým lze dosáhnout teploty až 1100° C. Teplota je měřena infračerveným pyrometrem Raytek Marathon MM MTS, který je umístěn ve spodní části komory a pracuje v rozsahu 250° C – 1100° C.

Pro měření XPS je aparatura vybavena rentgenkou XR50 od firmy Specs. Ta obsahuje hliníkovou i hořčíkovou katodu, díky čemuž lze k měření využít fotonů o dvou různých energiích. Spektra v této práci byla měřena pomocí spektrální čáry Al K_α, jejíž energie je 1486,6 eV a pološířka 0,85 eV. Ve spodní části aparatury se nachází hemisférický analyzátor HA-100 vyrobený firmou VSW. Tento disperzní analyzátor má střední poloměr 100 mm a umožňuje šestnáctikanálové snímání v energetickém rozsahu 0 – 1600 eV. Lze použít mód FRR i FAT.

Dále hlavní komora obsahuje vybavení pro měření RHEED. Elektronové dělo je čerpáno titanovou vývěvou. Energie generovaného svazku elektronů je nastavitelná od 0 do 30 keV. Za elektronovým dělem je umístěna optika sestávající se z fokusačních a vychylovacích cívek, která umožňuje přesnou manipulaci s primárním svazkem. Naproti se nachází analyzátor RHEA-100, který se skládá z fokusační a retardační optiky, brzdné mřížky a fluorescenčního stínítka. Toto zařízení umožňuje filtraci neelasticky rozptýlených elektronů a měření charakteristických ztrát energie

difraktovaných elektronů.

V dolní části aparatury se pak kromě rentgenky a hemisférického analyzátoru nachází vypařovadla sloužící k depozici tenkých vrstev.

V horní polovině aparatury je pak kromě manipulátoru umístěn systém napouštění plynů používaný pro reaktivní napařování, kvadrupólový hmotnostní analyzátor AX 2000 od firmy Larimax a ionizační vakuometr.

Vedle hlavní komory je ventilem oddělená přípravná komora. Je čerpána vícestupňově – rotační scroll vývěvou a turbomolekulární pumpou. Mezní tlak je zde menší než 10^{-5} Pa. Tato komora slouží ke vkládání vzorků. Jejich přesun do hlavní komory je zajištěn magnetickým transferem. Těsně před ventilem do hlavní komory se nachází zásobník, kam je možné uložit až tři vzorky.

Dále je přípravná komora vybavena iontovým dělem sloužícím k čištění vzorků. Obsahuje také držák vzorku, který je umožňuje ohřev pomocí keramického tělesa Boralectric. Teplota je měřena termočlánkem. Držák je uchycen ve vlnovci, čímž je umožněn posun v jedné ose a náklon okolo ní.

Přípravná komora také obsahuje systém napouštění plynů, který je zde kvůli iontovému bombardu a radiofrekvenční oxidaci.

Pro získání všech potřebných dat byly také využity mikroskopy v jiné laboratoři stejného pracoviště. Konkrétně mikroskop atomárních sil pracující v atmosféře a skenovací elektronový mikroskop Mira od firmy Tescan, který je vybaven analytickým zařízením pro měření EDX od firmy Bruker.

2.2 Iontový bombard

Iontový bombard je proces sloužící k čištění vzorků ve vakuu. Termoemisní katoda bombarduje atomy pracovního plynu (nejčastěji argonu) elektrony. Tím dojde k jejich ionizaci. Vzniklé ionty jsou urychleny ke vzorku a odprašují jeho povrch.

Výtěžek (počet odprášených atomů ku počtu dopadajících) závisí na energii iontů, která může být od stovek elektronvoltů až po kiloelektronvolty, složení povrchu a úhlu dopadu. Maximum se nachází v oblasti mezi 60° a 80° (měřeno od kolmice), jinak dochází k častému odrazu, je-li úhel větší, nebo naopak implantaci pro menší úhly.

Podobně lze říci, že mají-li ionty příliš malou energii, dochází často k odrazu.

Naopak je-li energie příliš velká, jsou ionty implantovány do vzorku.

U oxidů nebo slitin pozorujeme tzv. preferenční odprašování některé ze složek. To způsobí, že povrchová koncentrace se po odprašování liší od objemové.

2.3 Ohřev v UHV

Ohřev v UHV je jednou z metod čištění vzorku. Je-li materiál zahřátý na dostatečnou teplotu, dojde k desorpci molekul zbytkové atmosféry z jeho povrchu. Na rozdíl od iontového bombardu je tato metoda šetrná ke struktuře. Dokonce napomáhá vyhojení poškozené struktury, dosáhne-li vzorek teploty dostatečné k migraci vlastních atomů. Právě v našem případě se ohřevu vzorku užívá pro vyhojení monokrystalů a rekrystalizaci deponovaných vrstev.

Ohřev lze technicky realizovat ohmickým ohřevem vodičů, elektronovým bombardem, nebo pomocí keramického topného tělesa.

2.4 Radiofrekvenční oxidace

Výhodou procesů v plazmatu je efektivnější iniciace chemických reakcí. Elektrony ionizují či excitují atomy a tím zvyšují jejich chemickou aktivitu, aniž by bylo nutné zvyšovat teplotu.

Při RF oxidaci je do aparatury jakožto pracovní plyn napuštěn kyslík a plazma je buzeno radiofrekvenčním zdrojem. Proces probíhá při tlaku v řádu jednotek pascalů. Používaná frekvence pro buzení RF plazmatu byla 13,56 MHz.

3. Experimentální výsledky

Celý experiment byl proveden na monokrystalu wolframu s povrchovou orientací (110). V průběhu měření byly pro zjednodušení situace použity dva různé vzorky s totožnými parametry. Monokrystaly byly vyrobeny firmou MaTeck, která garantuje odchylku od povrchové krystalografické roviny (110) menší než 0,1°.

Povrch vzorku byl čištěn cykly iontového bombardu, který vede k odstranění nečistot a povrchové oxidové vrstvy. Proud iontů Ar^+ dosahoval 1 μA/cm^2. Iontový bombard porušil uspořádanou strukturu na povrchu monokrystalu. Pro obnovení této struktury posloužil ohřev v UHV na teplotu přibližně 1000° C po dobu 20 minut.

Parametry takto ošetřeného substrátu byly ověřeny pomocí RHEED a XPS. Povrchová morfologie očištěného krystalu byla zkoumána pomocí AFM. Toto měření probíhalo na vzduchu, proto bylo nutné vzorek po opětovném vložení do aparatury znovu očistit.

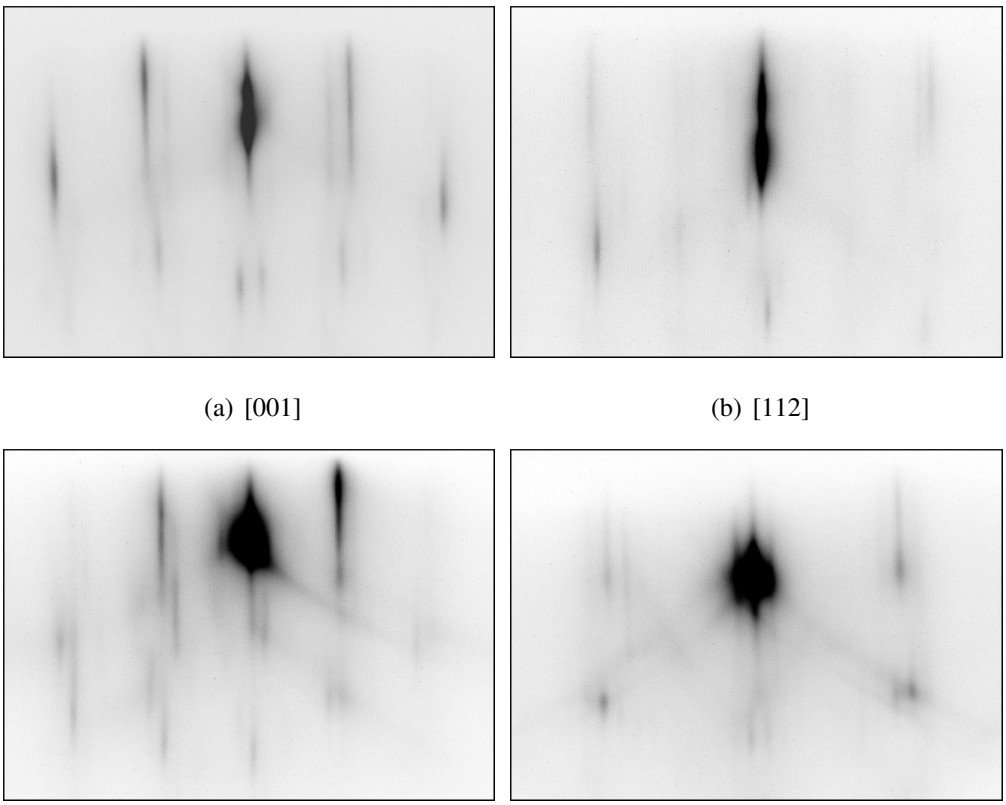
Obrázky 3.1(a)–(d) představují difrakční obrazce vyčištěného povrchu. Byly pořízeny otočením vzorku okolo jeho normály o 35° - (b), 55° - (c) a 90° - (d) vzhledem k difraktogramu 3.1(a). Obrazce odpovídají po řadě krystalografickým rovinám (001), (112), (111) a (110). Pozorovaná difrakční maxima ve tvaru svislých čar potvrzují, že se jedná o difrakci na povrchové struktuře s atomárními nerovnostmi. Povrch odpovídá (110) orientaci prostorově centrované kubické mříže (BCC).

Na difraktogramech 3.1(c) a (d) jsou patrné Kikuchiho linie, které značí vysokou kvalitu použitého krystalu.

Ztrojení difrakčních maxim je důsledkem rekonstrukce povrchu, kterou způsobily zbytky kyslíku ve vzorku. Ten není možné námi použitým způsobem čištění zcela odstranit. Protože je však dalším krokem experimentu oxidace vzorku, nejsou zbytky kyslíku na povrchu podstatné.

Ve vývoji XPS spektra hladiny W 4f na obrázku 3.2 lze pozorovat, jak s postupujícím čištěním vzorku stoupá intenzita doubletu na energii 31,3 eV, který odpovídá kovovému wolframu. Naopak doublet na vyšší energii, který přísluší oxidovanému wolframu, postupně vymizí.

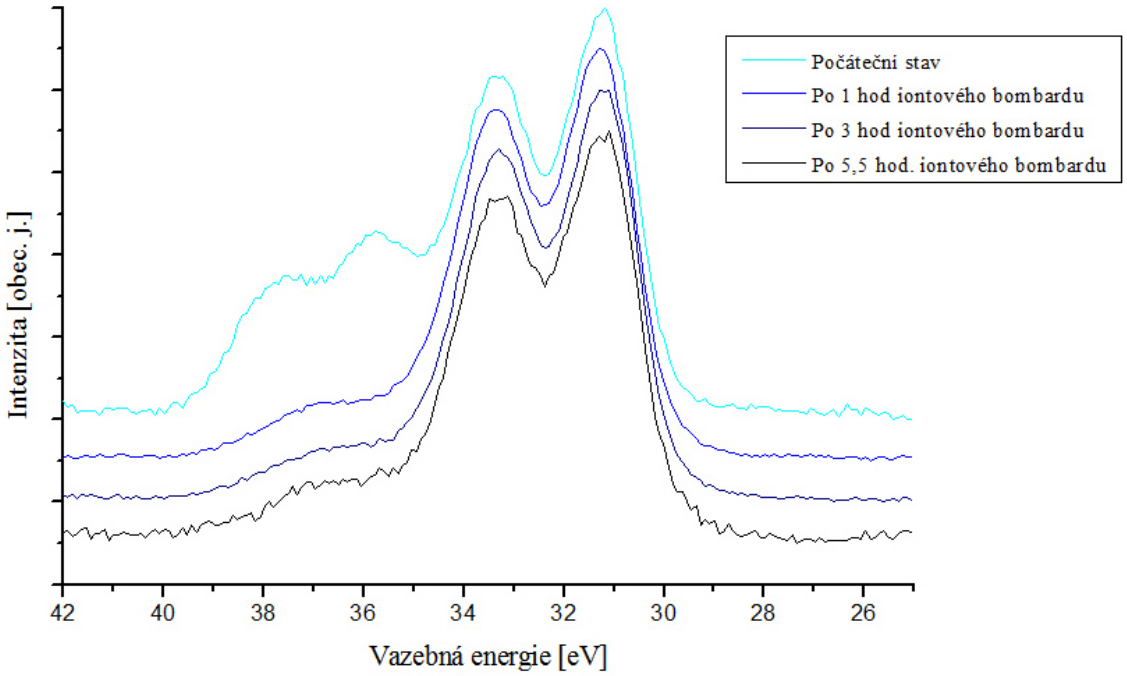
Data získaná z měření AFM na obrázcích 3.4(a) a (b) ukazují povrch s podélnými terasami. Jde o atomární schody, jejichž šířka se pohybuje v rozmezí 50 – 150 nm.



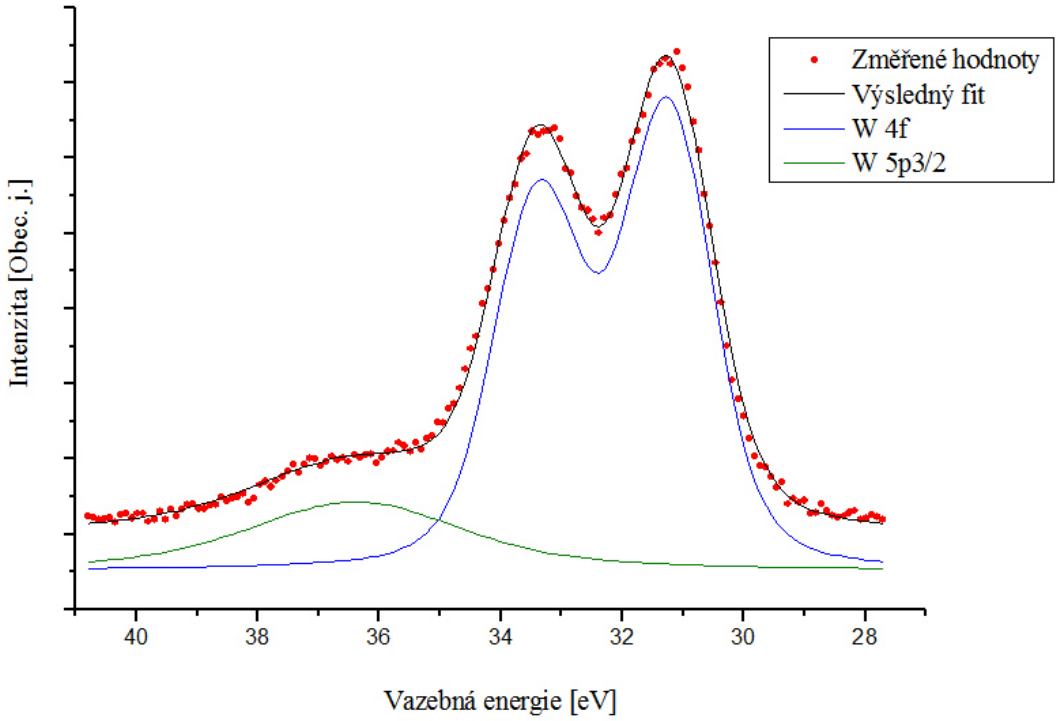
(a) [001] (b) [112]

(c) [111] (d) [110]

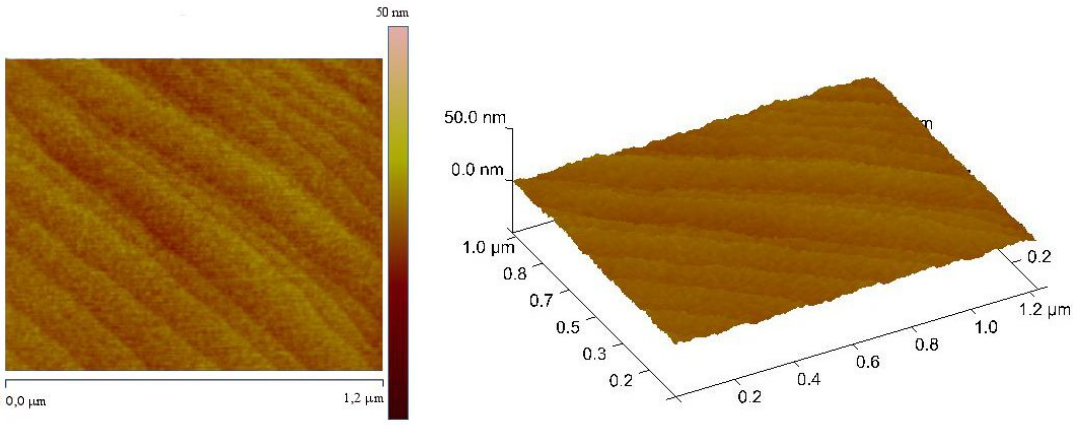
Obrázek 3.1: Difraktogramy čistého povrchu W(110)



Obrázek 3.2: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f během čištění



Obrázek 3.3: XPS spektrum vyčištěného vzorku



(a) (b)

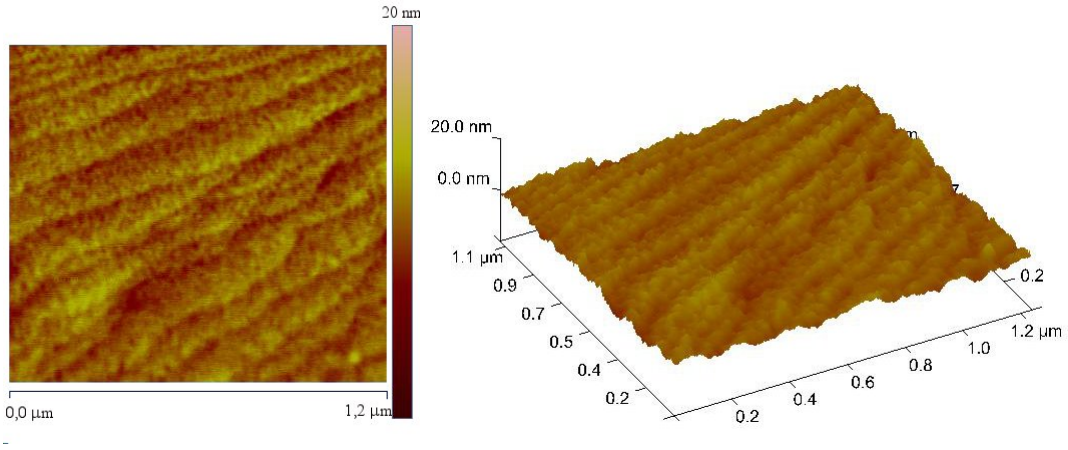
Obrázek 3.4: Morfologie vyčištěného vzorku

3.1 RF oxidace za pokojové teploty

Takto připravený substrát byl v přípravné komoře zoxidován v radiofrekvenčním plazmatu O_2. Tlak pracovního plynu byl 1 Pa, proces trval 7 minut a výkon zdroje byl 50W. Struktura a chemický stav vzniklé zoxidované vrstvy byly zkoumány stejnými prostředky jako výše.

Jelikož byl pozorován difúzní difrakční obrazec, je zřejmé, že vzniklá vrstva je amorfní.

Z AFM dat na obrázcích 3.5(a) a (b) lze usuzovat, že morfologie povrchu byla i po radiofrekvenční oxidaci zachována, opět můžeme pozorovat atomární schody.



(a) (b)

Obrázek 3.5: Morfologie oxidovaného vzorku před rekrystalizací

Dále byla provedena rekrystalizace ohřevem v UHV. Vzorek byl dvakrát po dobu 11 minut udržován na teplotě přibližně 600° C.

Z XPS spektra hladiny W 4f na obrázku 3.6 (a) je patrné, že RF oxidací vzniká vrstva WO_3, která je ve spektru indikována doubletem W^{6+} na energii 35,2 eV. Protože má vrstva průměrnou tloušťku nižší, než je informační hloubka metody XPS, můžeme ve spektru pozorovat i doublet na energii 31,3 eV odpovídající kovovému stavu podložky.

Rekrystalizací vzorku došlo k redukci a byly naměřeny další doublety na nižších energiích, které odpovídají různým oxidickým stavům ve vzorku (viz obrázky 3.6 (b), (c) a tabulka 3.1). Oxidické stavy byly jednotlivým doubletům přiřazeny podle výsledků v [17]. Všechny wolframu příslušející doublety mají shodný split – 2,15 eV a ratio – 4/3.

Doublet odpovídající W^{6+} se po rekrystalizaci posunul na vyšší energetickou hladinu – 35,8 eV. Posun je zřejmě způsoben vznikem krystalových zrn ve vrstvě.

35,8 eV	W^{6+}
34,3 eV	W^{5+}
33,4 eV	W^{4+}
32 eV	W^{2+}
31,2 eV	W - kov

Tabulka 3.1: Polohy doubletů ze spekter 3.6 (b) a (c) a příslušející stavy oxidovaného wolframu

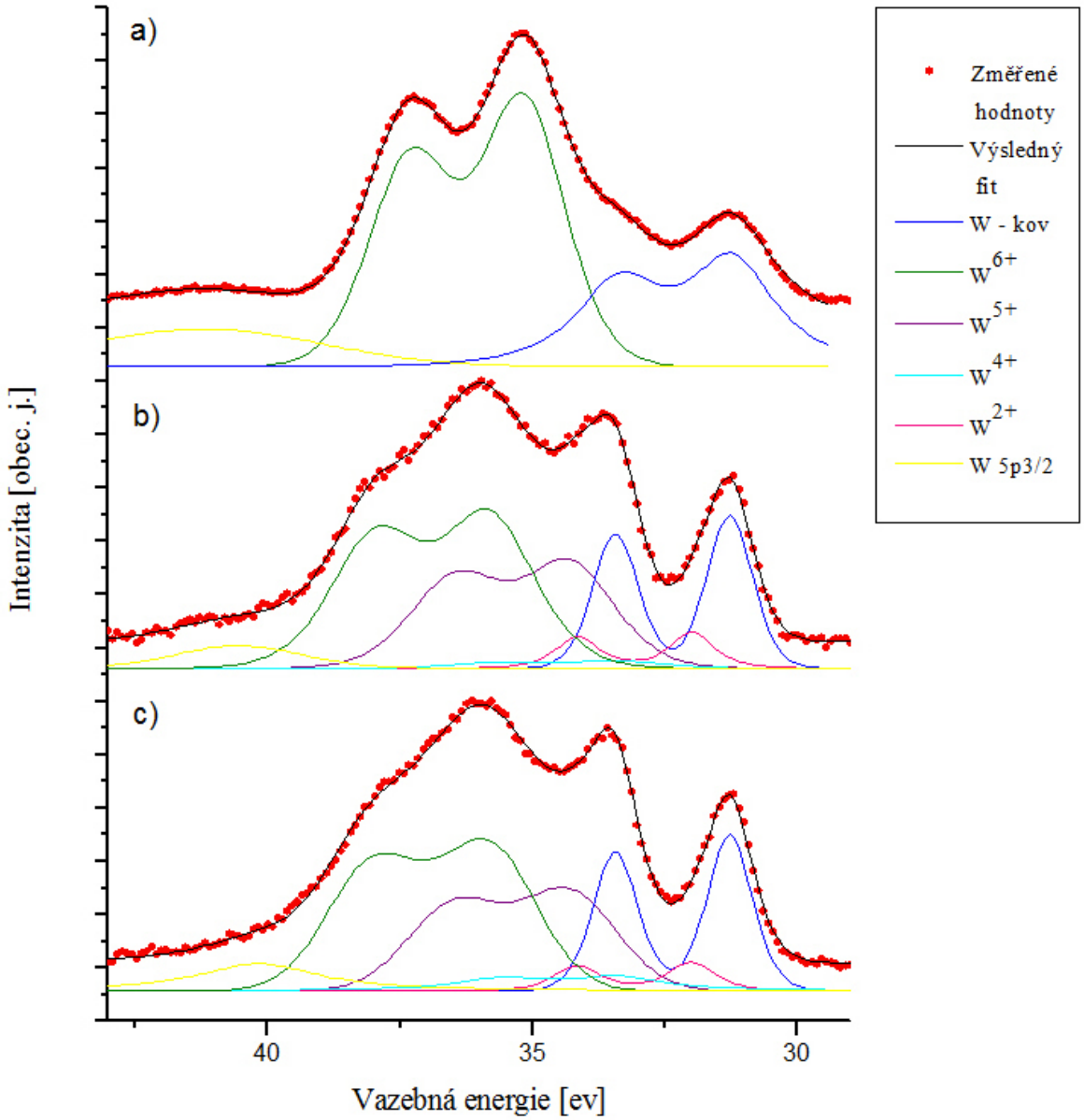
Oxid wolframový krystalizuje v monoklinické soustavě, která vzniká mírným pootočením základní stavební buňky kubické mříže typu ReO_3 [18]. Difrakční obrazce na obrázcích 3.7(a) a (b) představují difrakci z rekrystalizované vrstvy WO_3. Jejich interpretace uvedená na obrázcích 3.7(c) a (d) ukazuje, že, na rozdíl od struktury objemového materiálu, tenká vrstvy WO_3 vykazuje kubickou prostou mříž typu ReO_3 s mřížovým parametrem 3,84 Å dle [18].

Konkrétně difraktogram 3.7(a) představuje rovinu (112) a difraktogram 3.7(b) je obrazem dvou rovin (110) vzájemně otočených o 180° kolem normály povrchu – viz interpretace 3.7(c) a (d). Společný směr [111] kolmý k povrchu ukazuje, že vrstva rostla s epitaxní rovinou (111).

Difraktogram 3.7(a) vznikl po otočení vzorkem o 30° okolo jeho normály vůči poloze, kde byl pořízen difraktogram 3.7(b). Po opětovném otočení o 30° byla pozorována stejná dvojice difrakčních obrazců. To souhlasí s výše popsanou interpretací.

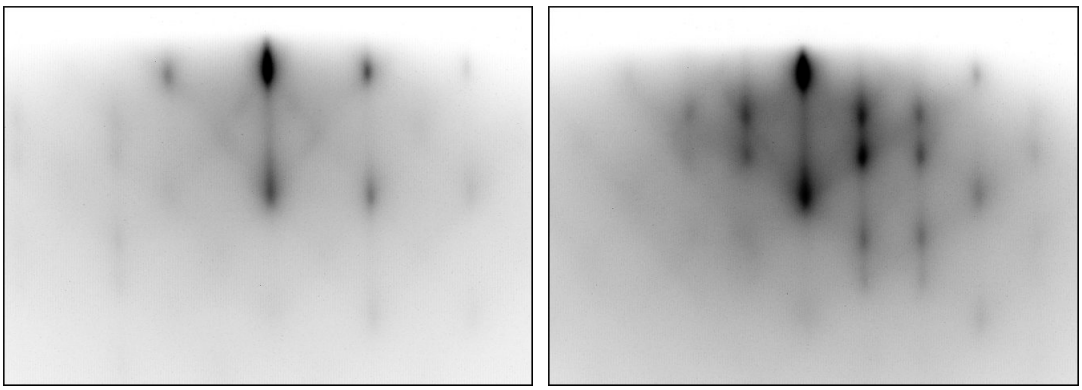
Zahřívání vzorku způsobilo částečnou redukci vzniklé povrchové vrstvy WO_3, jak víme ze spekter na obrázku 3.6. Struktura se však nezměnila. Nedostatek atomů kyslíku byl kompenzován tvorbou krystalografických skluzových rovin, zatímco okolní struktura zůstala stechiometrická. Tyto roviny jsou reprezentovány liniemi na difraktogramech.

Z obrázků 3.8(a) a (b) je zřejmé, že povrch vzorku po RF oxidaci a rekrystalizaci je podstatně hrubší a postrádá jakoukoli pravidelnost. Z grafu na obrázku 3.9 vidíme, že průměrná výška povrchových nerovností je přibližně 10 nm.

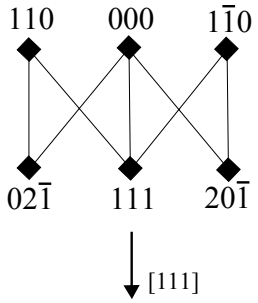


Obrázek 3.6: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f

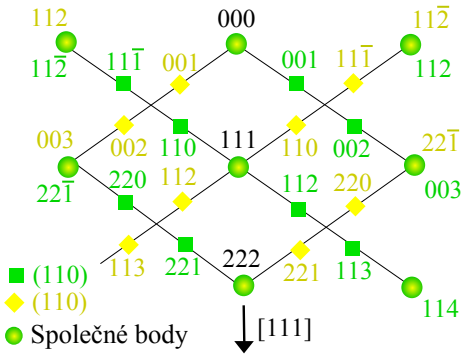
(a) Po RF oxidaci – (b) Po prvním ohřevu – (c) Po druhém ohřevu



(a) [112] (b) [110]

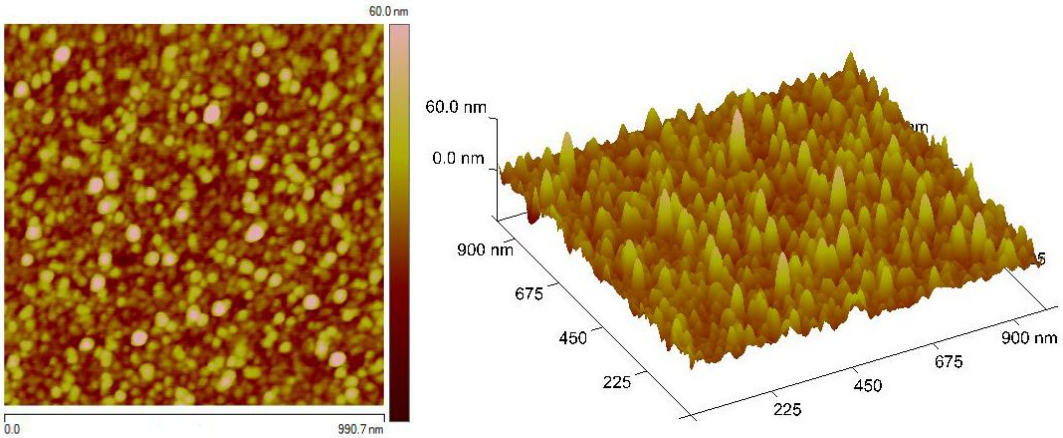


(c) Interpretace (a)



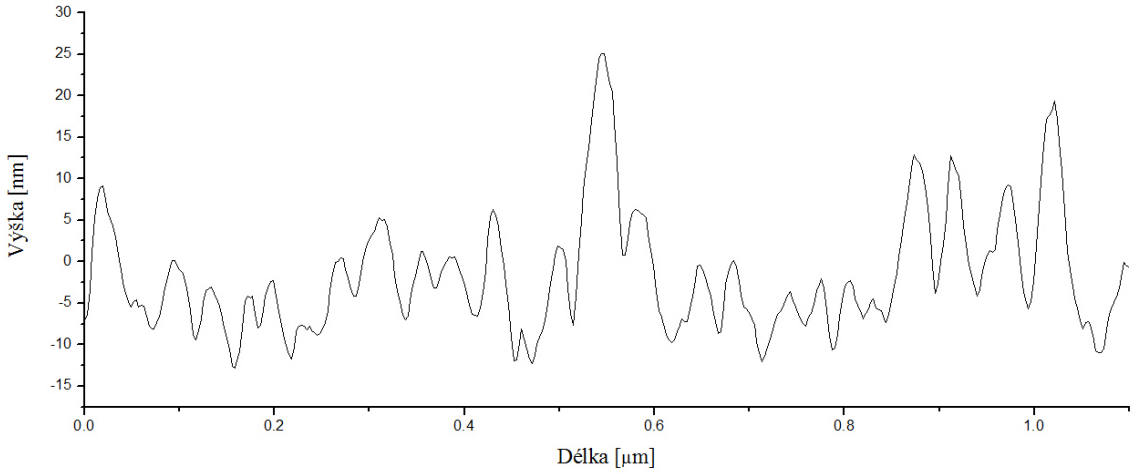
(d) Interpretace (b)

Obrázek 3.7: Difraktogramy oxidové vrstvy po rekrystalizaci a jejich interpretace



(a) (b)

Obrázek 3.8: Morfologie krystalické oxidové vrstvy



Obrázek 3.9: Výškový profil krystalické oxidové vrstvy

3.2 RF oxidace za zvýšené teploty

V další fázi experimentu jsme očištěný vzorek před zahájením radiofrekvenční oxidace zahřáli a v průběhu oxidace jsme ho udržovali na této zvýšené teplotě.

Nejprve jsme substrát oxidovali za teploty přibližně 400° C. Tlak pracovního plynu O_2 v přípravné komoře byl 1 Pa, výkon zdroje 20 W a odražený výkon 10 W. Celý proces trval 15 minut.

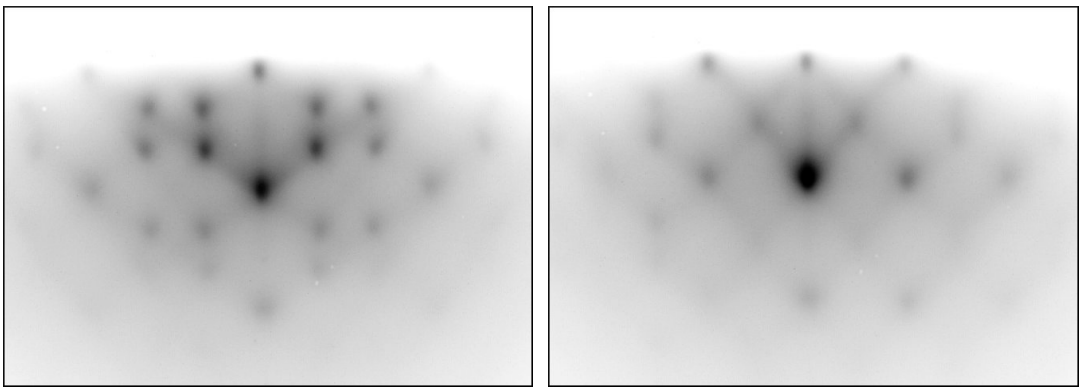
Difrakční obrazec získaný po oxidaci byl difuzní. Vzniklá vrstva je tedy amorfní.

Dále byla provedena rekrystalizace ohřevem v UHV na teplotu 450° C po dobu 20 minut.

Difraktogramy pořízené po rekrystalizaci vidíme na obrázcích 3.10(a) a (b). Difraktogram 3.10(a) byl pořízen otočením vzorku okolo jeho normály o 30° vůči poloze, kde byl pořízen difraktogram 3.10(b). Stejná dvojice difrakčních obrazců byla pozorována po dalším otočení vzorkem opět o 30°.

Rekrystalizací vzniklá struktura je shodná se strukturou, která byla pozorována po rekrystalizaci vzorku oxidovaného za pokojové teploty. Ve vrstvě se nacházejí epitaxní krystalová zrna, jejichž povrchová orientace je (111). Difraktogram lze tedy stejným způsobem interpretovat. Pouze linie představující skluzové roviny jsou méně zřetelné.

Vzorek byl bez očištění dále oxidován, tentokrát za teploty substrátu 500° C. Tlak pracovního plynu O_2 v přípravné komoře byl stejný, výkon zdroje byl 40 W a odražený výkon 20 W. Oxidace probíhala 16 minut.



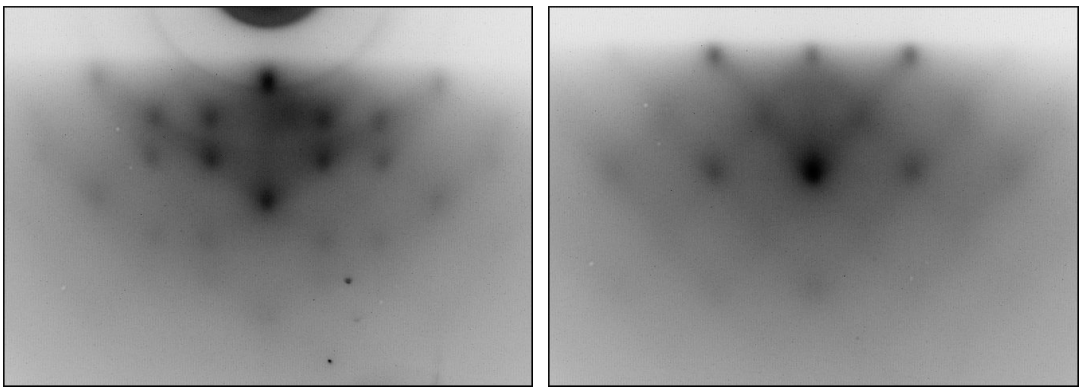
(a) [110] (b) [112]

Obrázek 3.10: Difraktogramy vrstvy oxidované za teploty 400° C po rekrystalizaci

Bezprostředně po této oxidaci bylo možné pozorovat difrakci. Polohy maxim se shodují s polohami na difraktogramech 3.10(a) a (b), jen jejich intenzita je menší a difrakční obrazce opět obsahují linie reprezentující skluzové roviny, jak vidíme na obrázcích 3.11(a) a (b). Navíc můžeme na obrázku 3.11(a) pozorovat soustředné kružnice, které odpovídají polykrystalické fázi. Struktura vzniklé vrstvy je tedy shodná se strukturou, kterou jsme pozorovali výše, ale navíc je malá část krystalových zrn orientována zcela náhodně.

Následoval ohřev v UHV na teplotu přibližně 300° C po dobu 15 minut. Po tomto ohřevu změřené difrakční obrazce se nijak nelišily od obrazců 3.11(a) a (b).

Dále byl vzorek oxidován za ještě vyšší teploty substrátu – přibližně 550° C. Tlak



(a) [110] (b) [112]

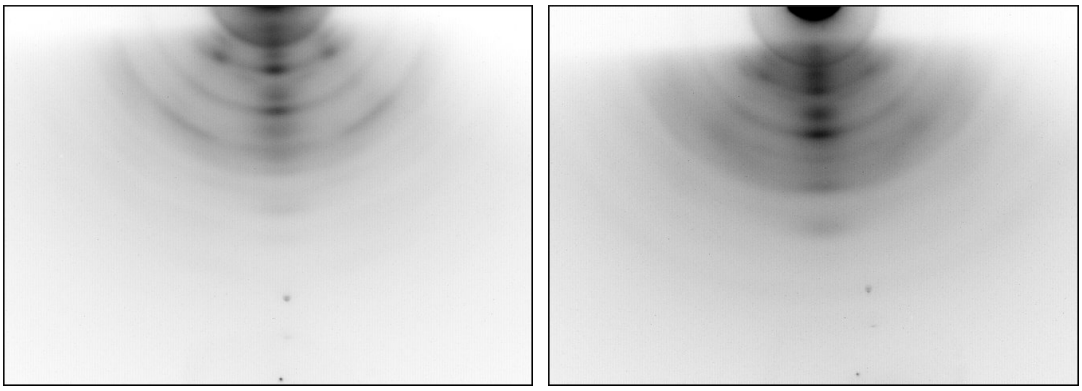
Obrázek 3.11: Difraktogramy vrstvy oxidované za teploty 500° C bezprostředně po oxidaci

pracovního plynu O_2 v přípravné komoře zůstal nezměněn, výkon zdroje byl 40 W a odražený výkon 17 W. Proces trval 15 minut.

Po této oxidaci byly pozorovány difrakční obrazce ve stejných směrech jako výše. Na difraktogramu 3.12(a) pozorujeme kombinaci soustředných kružnic a bodových difrakčních maxim. Kružnice jsou známkou polykrystalické struktury bez preferenčního uspořádání. Na druhou stranu přítomnost bodových maxim poukazuje na fakt, že část krystalových zrn si zachovala původní orientaci.

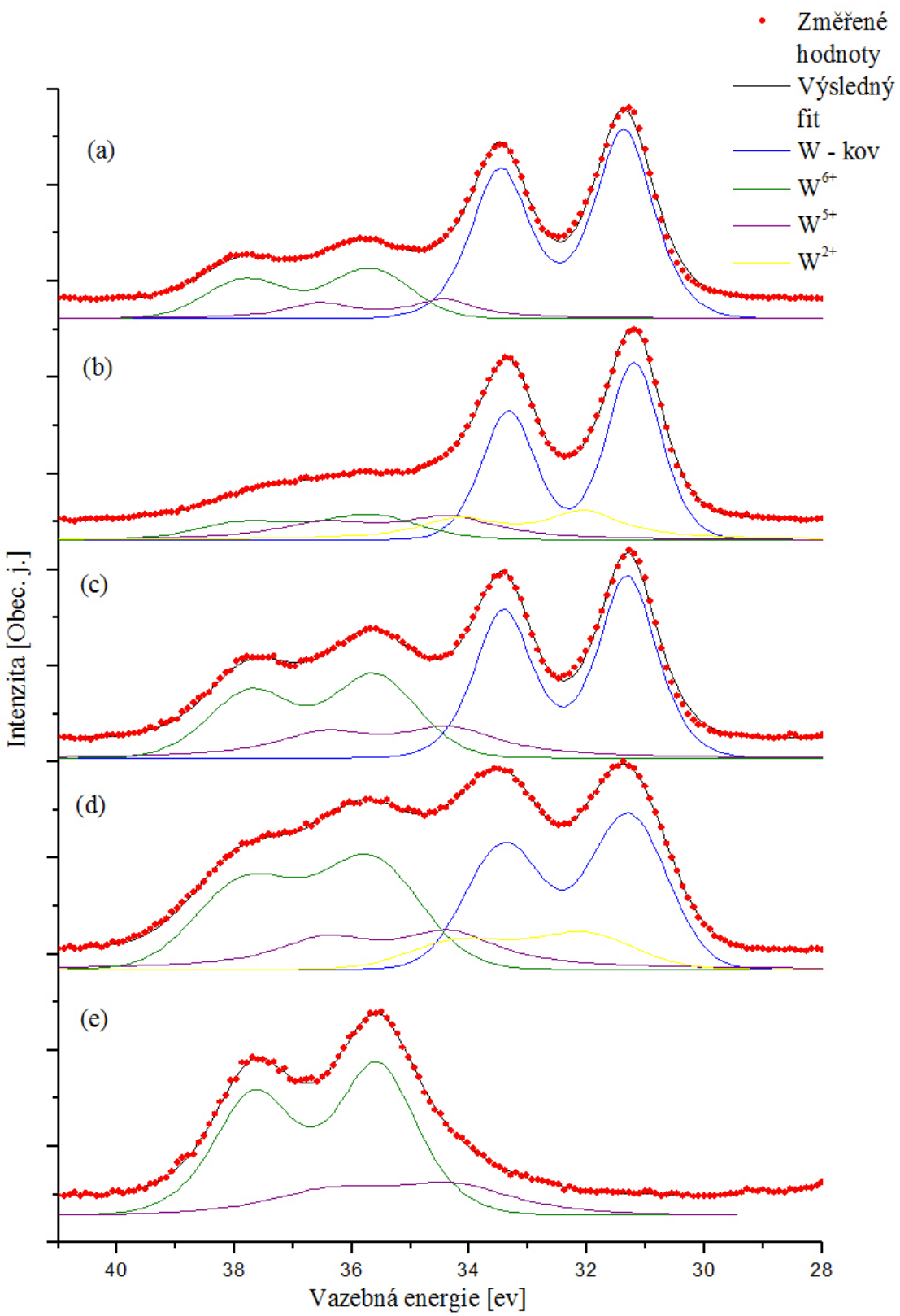
Nakonec byl proveden ohřev v UHV na teplotu přibližně 600° C trvající 61 minut. Poté byly změřeny shodné difrakční obrazce a ve stejných směrech jako bezprostředně po oxidaci, pouze s o něco menší intenzitou.

Na obrázcích 3.13 (a) – (e) vidíme vývoj XPS spektra hladiny W 4f. Je patrné, že vrstva vznikající při oxidaci za zvýšené teploty neobsahuje pouze WO_3, ale je již částečně redukovaná – obsahuje doublet odpovídající W^{5+} (viz spektra 3.13 (a), (c) a (e)). Ohřev v UHV pak redukci ještě posílí a ve spektru přibude doublet W^{2+} (viz spektra 3.13 (b) a (d)). Vyobrazená spektra jsou normalizována. V jejich vývoji si však lze povšimnout, jak s opakovanými oxidacemi, a tedy zesilováním povrchové oxidové vrstvy, roste intenzita doubletu W^{6+} relativně k intenzitě doubletu kovového wolframu, který po poslední oxidaci ze spektra zcela vymizí.



(a) Bezprostředně po oxidaci (b) Po ohřevu v UHV

Obrázek 3.12: Difraktogramy vrstvy oxidované za teploty 550° C



Obrázek 3.13: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f

(a) Po RF oxidaci při 400° C – (b) Po následném ohřevu na 450° C

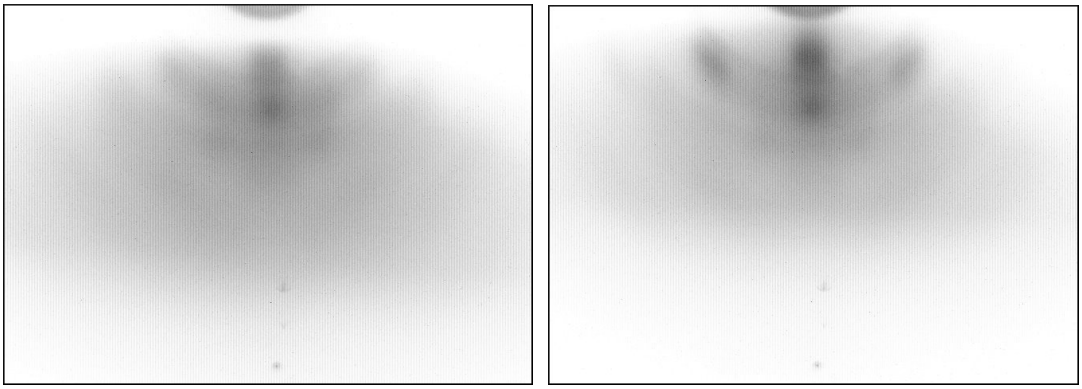
(c) Po RF oxidaci při 500° C – (d) Po následném ohřevu na 300° C

(e) Po RF oxidaci při 550° C

3.2.1 RF oxidace za teploty 500° C

Z výše popsaných výsledků lze usuzovat, že oxidací substrátu za teploty 500° C vzniká přímo polykrystalická epitaxní vrstva oxidu wolframu. Aby bylo možné podrobněji zkoumat další parametry takovéto vrstvy, byla oxidace za této teploty provedena znovu, tentokrát na očištěném vzorku. Tlak O_2 v průběhu oxidace byl 1 Pa, výkon radiofrekvenčního zdroje 40W a odražený výkon 8 W. Proces trval 20 minut.

Na vzniklé vrstvě byla pozorována difrakce, ale jak je patrné z obrázků 3.14(a) a (b), difrakční maxima jsou neostrá. Zároveň s bodovými maximy můžeme na difraktogramech pozorovat i soustředné kružnice. Vrstva se tedy skládá z krystalových zrn, která jsou ale velmi malá a jen část z nich rostla orientovaně.



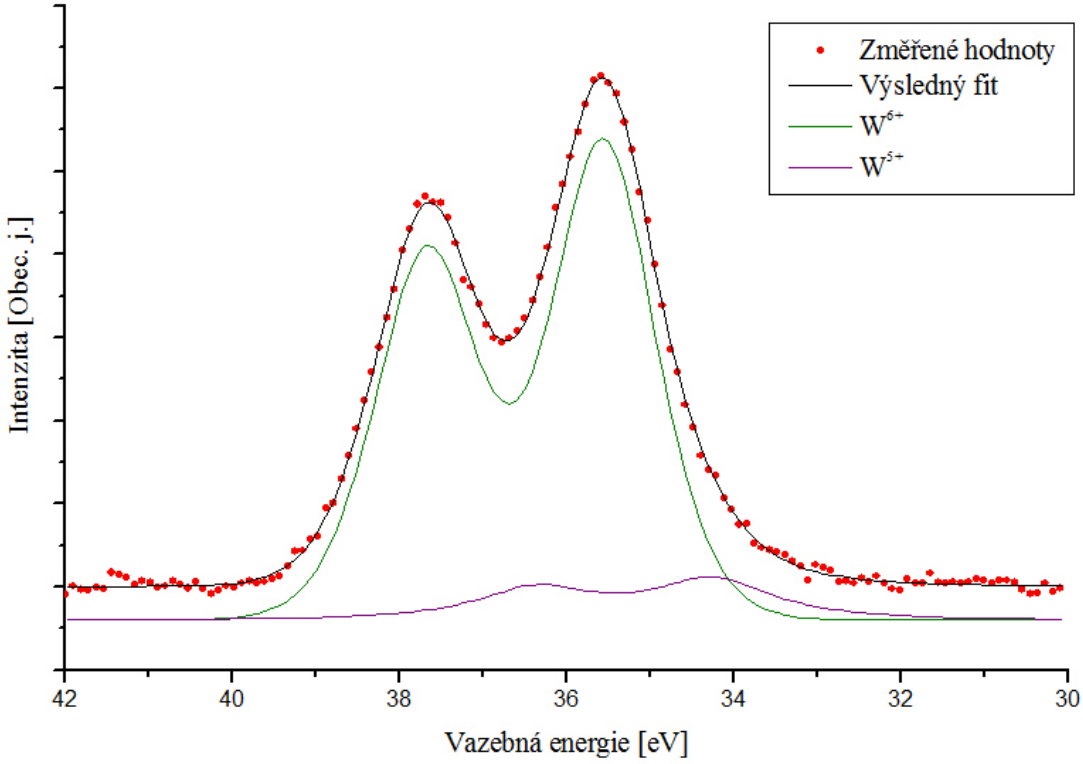
(a) (b)

Obrázek 3.14: Difraktogramy vrstvy oxidované za teploty 500° C na čistý substrát

Díky spektru 3.15 můžeme říct, že se opět jedná o slabě redukovanou vrstvu WO_3. Ta je relativně silná, protože doublet odpovídající kovovému wolframu ve spektru chybí.

Následně byl vzorek vyjmut z aparatury a jeho morfologie byla zkoumána pomocí AFM a SEM. Výsledky vidíme na obrázcích 3.16(a) – (e) a 3.17.

Z 3.16(a) – (d) je patrné, že vzniklá vrstva má jistou strukturu. Lze ji popsat jako složenou ze zrn (zde se rozhodně nejedná o krystalová zrna), která těsně přiléhají k sobě. Stejnou strukturu pozorujeme i na obrázku 3.17 ze SEM. Velikost útvarů se pohybuje okolo 130 nm. Při měření pomocí SEM však docházelo k nabíjení vzorku, které znemožnilo bližší zaostření. To způsobila značná tloušťka oxidové vrstvy. Proto zde nevidíme leckteré detaily, které jsou dobře patrné na obrázcích z AFM. Hrubost této vrstvy je R_a = 2,6 nm.



Obrázek 3.15: XPS spektrum hladiny W 4f po RF oxidaci při 500° C

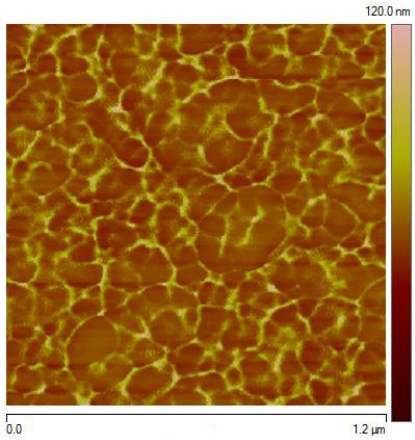
Po tomto měření byl vzorek ponechán tři týdny pod vlivem atmosféry. Před opětovným vložením do aparatury byla znovu zkoumána jeho morfologie pomocí AFM. Jak vidíme na obrázcích 3.18(a) a (b), struktura která byla pozorována při předchozím měření (3.16) částečně vymizela. Hrubost vrstvy je R_a = 5 nm, tedy skoro dvojnásobná.

Po navrácení do aparatury XPS-RHEED byl pozorován difuzní difrakční obrazec. To pravděpodobně souvisí s výše pozorovanou dezorganizací povrchu. Byl proto proveden ohřev v UHV za účelem rekrystalizace. Nejprve byl vzorek uveden na teplotu 300° C po dobu 15 minut, k rekrystalizaci však nedošlo. Následovala série patnáctiminutových ohřevů na teplotu 425° C, 500° C, 600° C a nakonec 630° C.

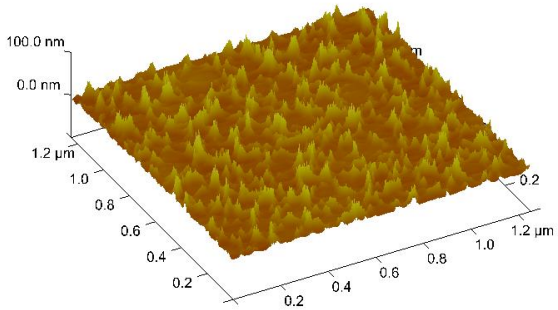
Po předposledním z nich byly pozorovány difrakční obrazce, ale velmi nezřetelné, jak vidíme na obrázku 3.19. Jednotlivé difraktogramy byly zachyceny vždy po otočení vzorkem o 30° okolo jeho normály, což by napovídalo, že povrchová rovina vzniklých krystalových zrn je opět (111).

Po posledním ohřevu na teplotu 630° C byly pozorovány ostřejší difrakční obrazce na stejných pozicích. Jak vidíme na 3.20(a) a (b), skládají se z bodových maxim a

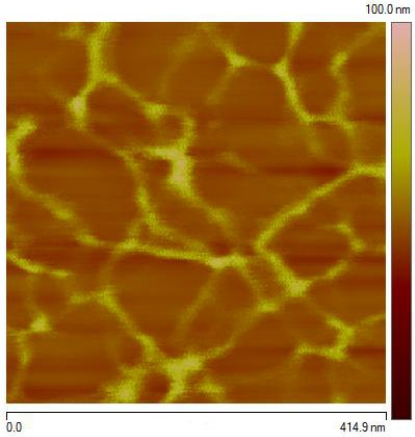
soustředných kružnic. Rekrystalizací vzniklá struktura je tedy polykrystalická a část zrn je orientována tak, jak bylo popsáno výše.



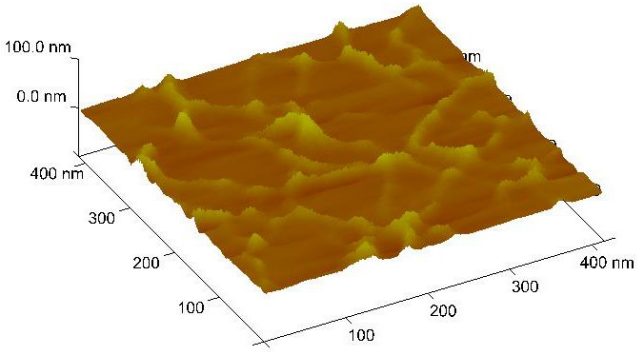
(a)



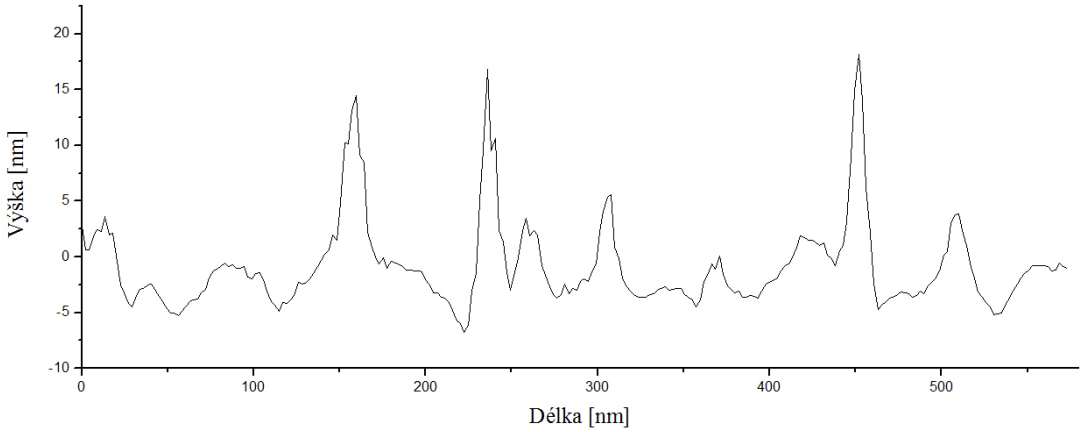
(b)



(c)

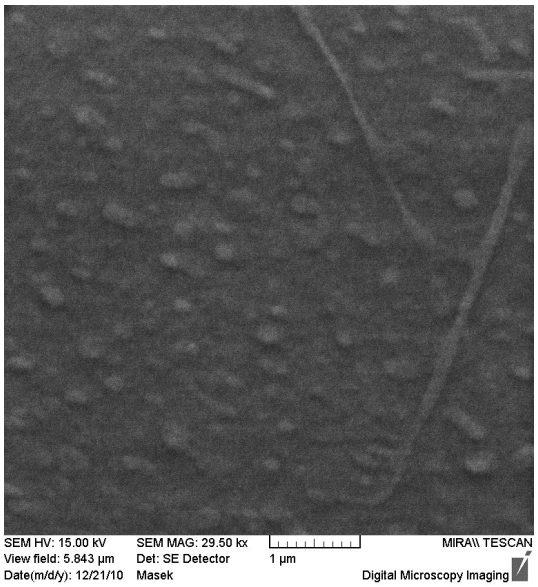


(d)

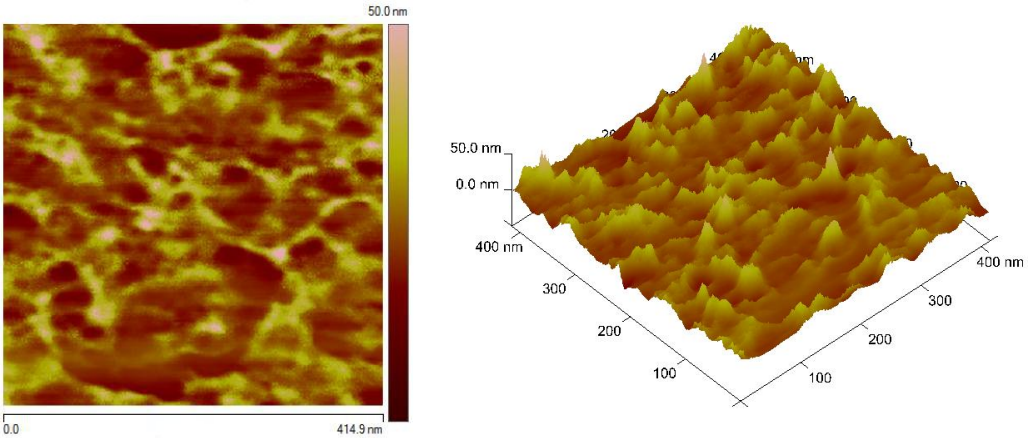


(e) Výškový profil vrstvy

Obrázek 3.16: Morfologie vrstvy vzniklé oxidací za teploty 550°C

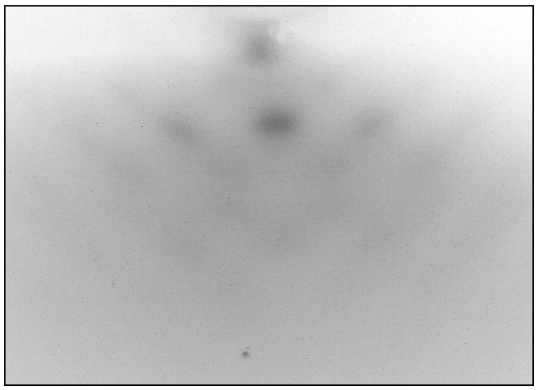


Obrázek 3.17: Vyobrazení vrstvy vzniklé oxidací za teploty 550°C ze SEM

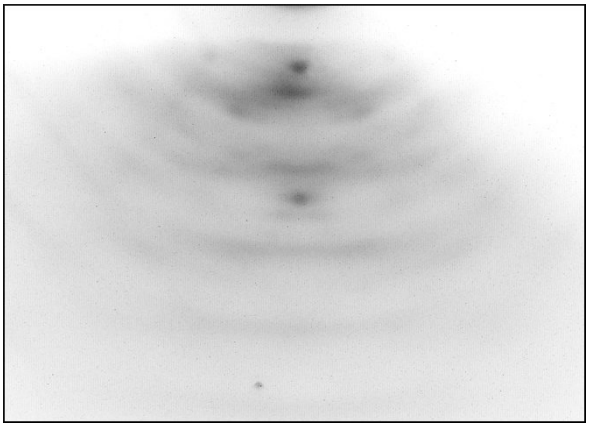


(a) (b)

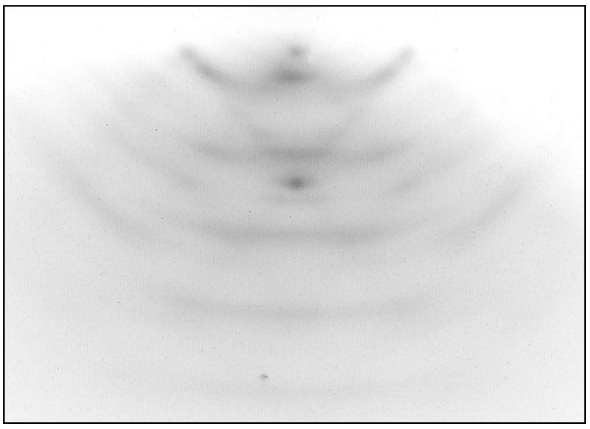
Obrázek 3.18: Morfologie vrstvy vzniklé oxidací za teploty 550°C po dlouhodobém působení atmosféry



Obrázek 3.19: Difraktogram po rekrystalizaci ohřevem na teplotu 600° C



(a)



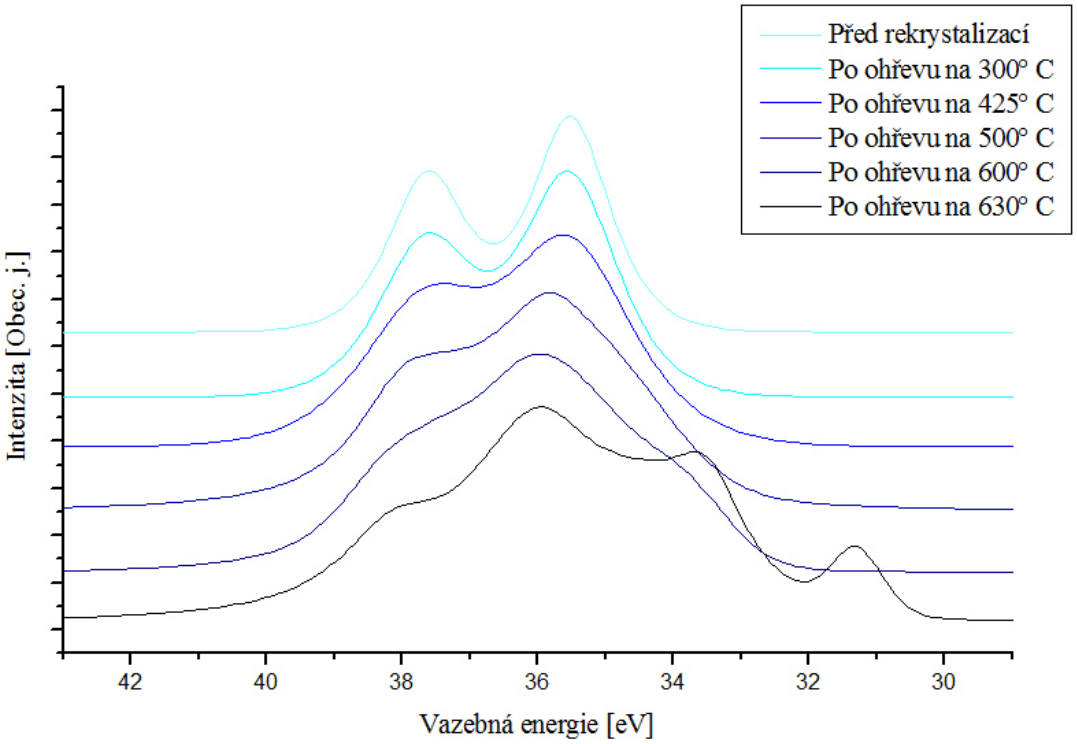
(b)

Obrázek 3.20: Difraktogramy po rekrystalizaci ohřevem na teplotu 630° C

Vrstva vzniklá oxidací se téměř výhradně skládala z WO_3, jak bylo popsáno výše (viz spektrum 3.15). Následný vývoj XPS spektra hladiny W 4f během rekrystalizace vidíme na obrázku 3.21. Po prvním ohřevu na teplotu 300° C není na spektru patrná žádná podstatná změna. Následující spektrum již vykazuje známky redukce povrchové vrstvy oxidu wolframu, která se s rostoucí teplotou viditelně prohlubuje. Poslední spektrum, změřené po ohřevu na teplotu 630° C, je již silně redukované. Navíc obsahuje i doublet příslušející kovovému wolframu. Z výše pozorovaného „zaostření“ difrakčních obrazců lze usuzovat, že došlo ke zvětšení krystalových zrn, což mohlo způsobit lokální ztenčení vrstvy. Tím se místy stala slabší, než je informační hloubka metody XPS, a proto jsme pozorovali i složku spektra zastupující kovový wolfram.

Po provedení rekrystalizace byl vzorek opět vyjmut z aparatury a jeho morfolofie byla zkoumána pomocí AFM a SEM.

Z dat pořízených pomocí SEM na obrázcích 3.22(a) a (b) je zjevné, že vzniklá

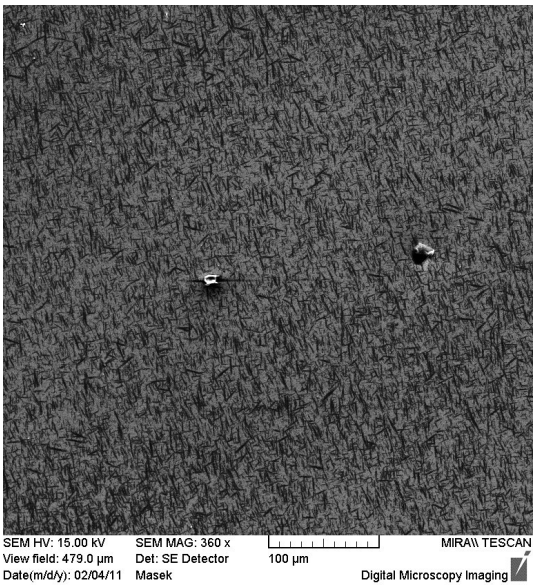


Obrázek 3.21: Vývoj XPS spektra hladiny W 4f během rekrystalizace

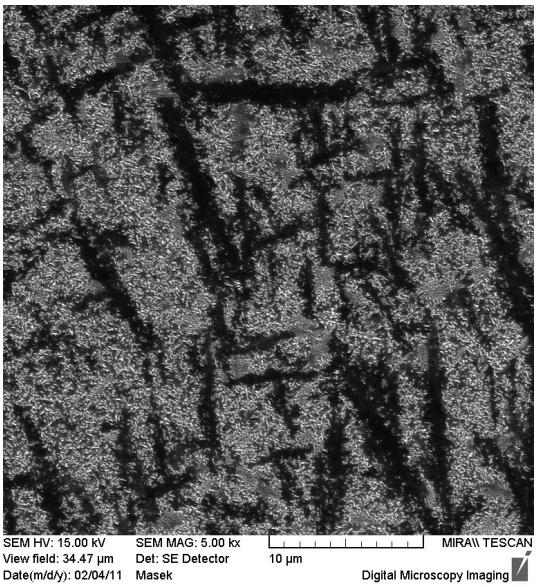
vrstva je rozpraskaná. To vysvětluje přítomnost kovového wolframu v posledním spektru na obrázku 3.21. Délka kráterů je v řádu jednotek až desítek mikrometrů, široké jsou jednotky mikrometrů.

Po větším přiblížení na obrázcích 3.22(c) a (d) můžeme pozorovat, že vzorek je pokryt útvary, jejichž velikost je v řádu stovek nanometrů a tvarem se podobají fraktálům. Dále pak při bližším pohledu na snímek 3.22(d) lze pozorovat krystalickou strukturu, kterou tyto útvary pokrývají.

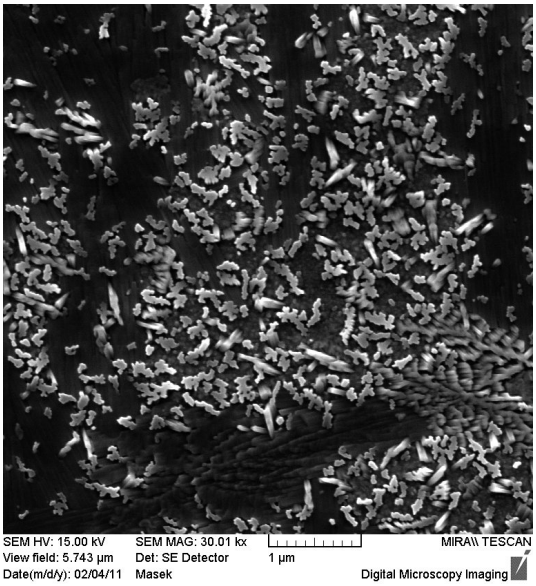
Data změřená pomocí AFM na obrázcích 3.23(a) – (d) obsahují značné množství šumu. Jde o tzv. vysokofrekvenční periodický šum způsobený příliš silnou zpětnou vaznou, který vznikl v místech se stupňovitým charakterem [14]. Ale právě na použitých snímcích je nejlépe patrná podobnost se strukturou na obrázcích 3.22(c) a (d). Zde můžeme vyhodnotit i výšku útvarů na povrchu. Lze ji dobře odečíst z grafu 3.23(e), pohybuje se v řádu desítek nanometrů. Nemá smysl z těchto snímků určovat hrubost povrchu, jelikož se jedná o relativně rovnou, ale pouze malou část mnohem složitější struktury, která byla popsána výše.



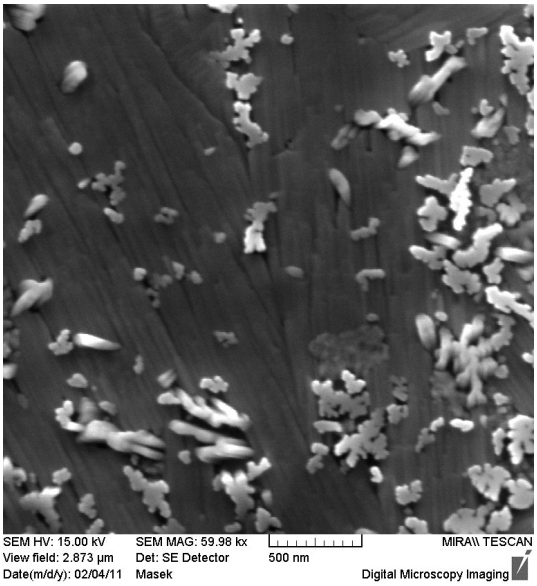
(a)



(b)

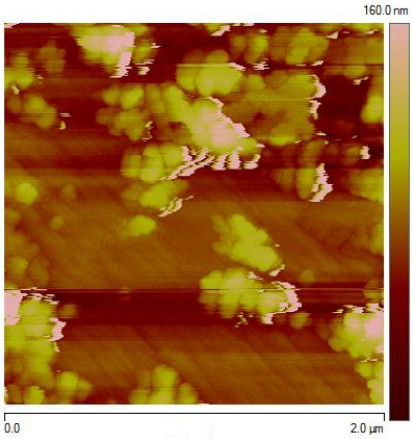


(c)

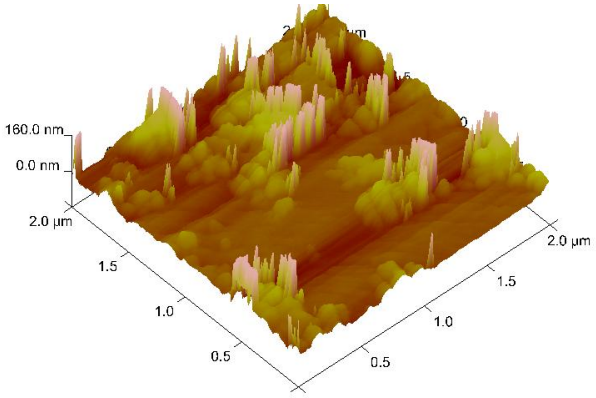


(d)

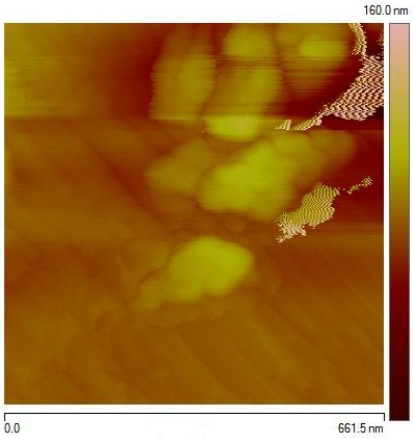
Obrázek 3.22: Vyobrazení rekrystalizované vrstvy ze SEM



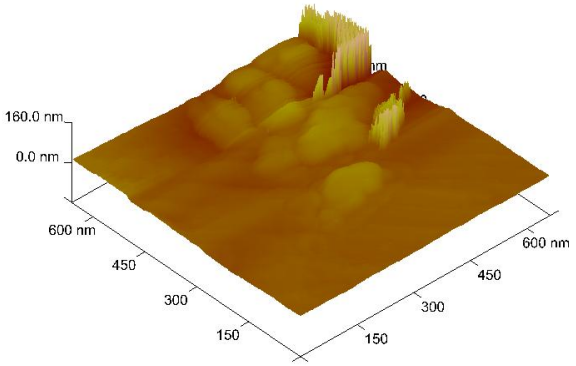
(a)



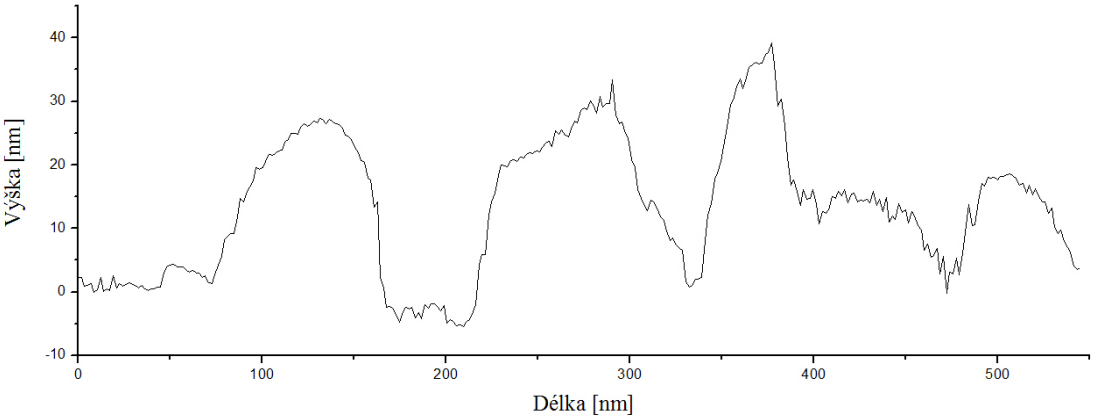
(b)



(c)



(d)



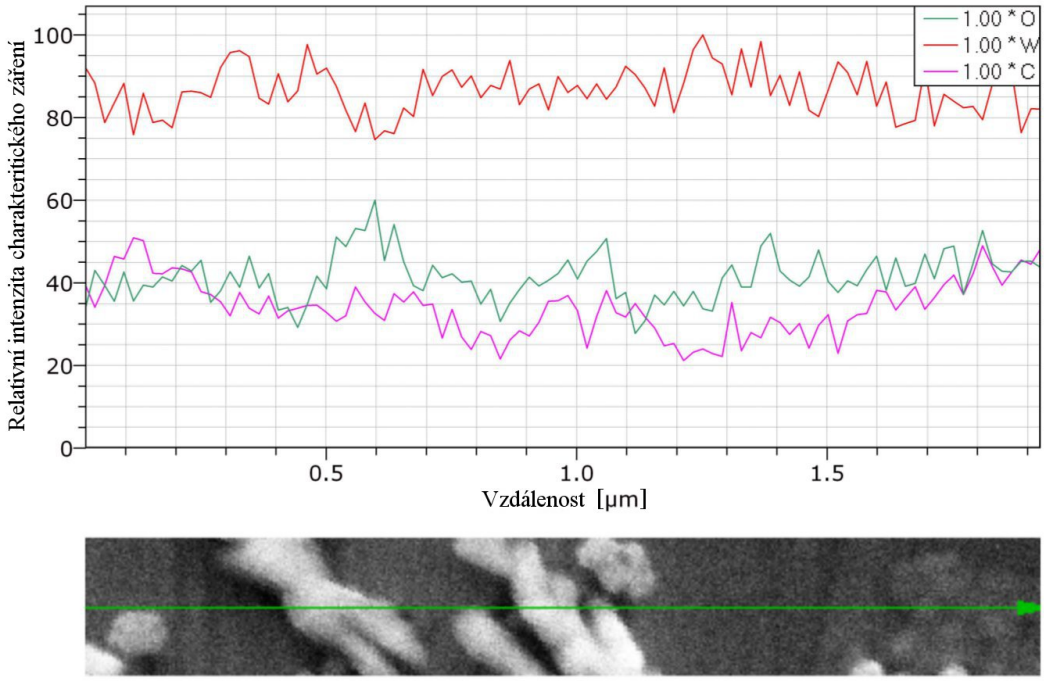
(e) Výškový profil útvarů z obrázku 3.23(c)

Obrázek 3.23: Morfologie rekrystalizované vrstvy

Při měření pomocí SEM byla zároveň provedena chemická analýza vzorku. Účelem bylo zjistit, zda se nějak významně liší stechiometrie útvarů na povrchu od podkladové krystalové struktury.

Nejprve byla měřena intenzita charakteristického rentgenového záření podél linie pro kyslík, wolfram a uhlík. Změřené závislosti jsou na obrázku 3.24. I přes značný šum si můžeme povšimnout, že v místech, kde se nacházejí útvary, je více kyslíku.

Dále byla provedena dvě bodová měření. Jedno v místě bez povrchových útvarů, druhé na nich. V tomto případě bylo naopak změřeno, že povrchový útvar obsahuje menší množství kyslíku než jeho podloží. Zjištěné hodnoty procentuálního zastoupení prvků c v konkrétních bodech i s chybou určení σ_c jsou uvedeny v tabulce 3.2.1.



Obrázek 3.24: Výsledky chemické analýzy vzorku provedené podél linie

	Podklad		Útvar	
Prvek	c [%]	σ_c [%]	c [%]	σ_c [%]
C	30	1	33	1
W	40	2	32	1
O	30	3	36	1

Tabulka 3.2: Procentuální zastoupení prvků C na různých místech zkoumané struktury

Závěr

Pro zkoumání vlivu teploty substrátu na strukturu epitaxních vrstev oxidu wolframu byla provedena RF oxidace v rozmezí teplot od pokojové až do 550° C.

Vrstva WO_3 vzniklá RF oxidací za pokojové teploty byla amorfní a bylo nutné ji rekrystalizovat ohřevem v UHV na teplotu přibližně 600° C. Takto vznikla epitaxní polykrystalická vrstva, jejíž zrna jsou orientována rovinou (111) rovnoběžně k substrátu. Jak změřené XPS spektrum, tak na difraktogramech patrné skluzové roviny poukazovaly na nezanedbatelnou redukci vrstvy.

Výška povrchových nerovností této struktury se pohybovala okolo 10 nm, což je mnohonásobně víc, než byla výška atomárních schodů na povrchu vyčištěného substrátu.

Při RF oxidaci substrátu za teploty 400° C byla jediným rozdílem od oxidace za pokojové teploty mírná redukce vrstvy bezprostředně po oxidaci. Následnou rekrystalizací vznikala stejná struktura.

Zlom nastal při RF oxidaci za teploty substrátu 500° C. Bez nutnosti rekrystalizace vznikla epitaxní polykrystalická struktura, stejná, jako v předchozích případech. Až na fakt, že malá část krystalových zrn rostla neuspořádaně, jak bylo patrné z difrakce. Tato vrstva byla již silně redukovaná a následný ohřev v UHV na ni neměl prakticky žádný vliv, kromě lehkého prohloubení redukce vrstvy.

RF oxidací provedené za teploty 550° C pak vznikla polykrystalická struktura, jejíž podstatná část postrádala preferenční uspořádání.

Lze usuzovat, že zvýšení teploty substrátu během oxidace způsobí, že od teploty 500° C výše již není třeba vznikající vrstvu rekrystalizovat, protože následný ohřev na ni má zanedbatelný vliv. Na druhou stranu už při této teplotě vznikla polykrystalická vrstva částečně bez preferenčního uspořádání a zvýšení teploty substrátu na 550° C tento jev pouze posílilo.

Teplota substrátu 500° C se tedy jeví jako ideální. Oxidace proto byla zopakována a byla zkoumána především morfologie vzniklé vrstvy.

Bezprostředně po RF oxidaci za teploty 500° C se výška povrchových nerovností vrstvy pohybovala okolo 10 nm. Tedy podobně, jako po rekrystalizaci vrstvy vznikající za pokojové teploty. Následně byl vzorek po dobu tří týdnů ponechán pod vlivem

atmosféry, což způsobilo téměř zdvojnásobení jeho hrubosti, byť výška povrchových nerovností zůstala téměř zachována.

Následně byl vzorek navrácen do aparatury XPS-RHEED. Protože pobyt na atmosféře způsobil, že vrstva ztratila veškerou orientaci a stala se opět amorfní, byla provedena rekrystalizace ohřevem v UHV na teplotu 630° C.

Takto vzniklá vrstva byla rozpraskaná. Délka kráterů byla v řádu desítek, jejich šířka v řádu jednotek mikrometrů. Navíc na podkladové krystalové struktuře byly pozorovány fraktálům podobné útvary, jejichž velikost byla v řádu stovek a výška v řádu desítek nanometrů. Byla provedena chemická analýza těchto útvarů a jejich podloží. Ta však poskytla protichůdné výsledky. Tento problém bude tedy třeba v budoucnu podrobit hlubšímu zkoumání.

Vzniklá vrstvy je velmi členitá, což zvyšuje její efektivní plochu. Tato vlastnost je výhodou u vrstev, které jsou prakticky využívány jakožto katalyzátory či detektory.

Na druhou stranu pro zkoumání fyzikálně chemických vlastností oxidu wolframu jak samotného, nebo jakožto součásti nějakého složitějšího systému, by bylo třeba připravit dobře definovaný modelový systém, kterým námi pozorované vrstvy kvůli značným povrchovým nerovnostem nejsou.

Negativní vliv na rovnost povrchu měla pravděpodobně relativně vysoká rychlost růstu vrstvy při RF oxidaci a značný rozdíl mezi mřížovými parametry (0,68 Å) monokrystalu wolframu použitého jako substrát a vznikající vrstvy oxidu wolframu.

Seznam použité literatury

[1] Mašek K., Nemšák S., Matolín V.: *Structural study of epitaxial tungsten oxide nanoclusters*. Vacuum, 80 (1-3): 58–63, 2005

[2] Cotton F. A., Wilkonson G.: *Advances in Organic Chemistry*. Wiley, p. 829, 1988

[3] Solis J. L., Saukko S., Kish L. B., Granqvist C. G., Lantto V.: *Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H2S at room temperature*. Sensors and Actuators B-Chemical, 77 (1-2): 316-321, 2001

[4] Penza M., Tagliente M. A., Mirenghi L., Gerardi C., Martucci C., Cassano G.: *Tungsten trioxide (WO3) sputtered thin films for a NOx gas sensor*. Sensors and Actuators B-Chemical, 50 (1): 9-18, 1998

[5] Marquis B. T., Vetelino J. F.: *A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NOx and NH3*. Sensors and Actuators B-Chemical, 77 (1-2): 100-110, 2001

[6] Di Giulio M., Manno D., Micocci G., Serra A., Tepore A.: *Sputter deposition of tungsten trioxide for gas sensing applications*. Journal of Materials Science – Materials in Electronics, 9 (4): 317-322, 1998

[7] Armealo L., Bertoncello R., Granozzi G., Depaoli G., Tondello E., Battaglin G.: *High-purity WO3 sol-gel coatings – sythesis and characterization*. Journal of Materials Chemistry, 4 (3): 407-411, 1994

[8] Tagtstrom P., Jansson U.: *Chemical vapour deposition of epitaxial WO3 films*. Thin Solid Films, 352 (1-2): 107-113, 1999

[9] Gillet M., Mašek K., Lemire C.: *Oxidation of tungsten nanoclusters*. Thin Solid Films, 444 (1-2): 9-16, 2003

[10] Mašek K., Nemšák S., Matolín V.: *Structure of Pd/tungsten oxide epitaxial system*. Vacuum, 82 (2): 274-277, 2008

[11] Mašek K., Blumentrit P., Beran J., Skála T., Pis I., Libra J., Matolín V.: *Pt-doped tungsten oxide surface: photoemission and RHEED study*. Surf. Interface Anal., 42 (6-7): 540–544, 2010

[12] Eckertová L., Frank L.: *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Academia, Praha 1996

[13] Eckertová L., Frank L.: *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. Academia, Praha 1996

[14] Kubínek R., Vůjtek M., Mašláň M.: *Mikroskopie skenující sondou*. Uniniverzita Palackého, Olomouc 2003

[15] Bronsgeest M.: *Fundamentals of Schottky Emission.* Delft Univerzity of Technology [online], 2011. Dostupné z WWW: <http://tnw.tudelft.nl/en/about-faculty/departments/imaging-science-and-technology/research/research groups/charged-particle-optics/research-projects/electron-and-ion-sources/fundamentals-of-schottky-emission/>

[16] Šafářová K.: *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie.* Nanosystémy [online]. Uniniverzita Palackého, Olomouc 2009. Dostupné z WWW: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf>

[17] Mašek, K.; Libra, J.; Skála, T.; Cabala, M.; Matolín, V.; Chab, V.; Prince, K. C.: *SRPES investigation of tungsten oxide in different oxidation states*. Surf. Sci., 600 (8): 1624–1627, 2006

[18] Mašek, K.; Gillet, M.; Gillet, E.: *Structure of tungsten oxide nanoclusters*. Surf. Sci., 566: 383–389, 2004