

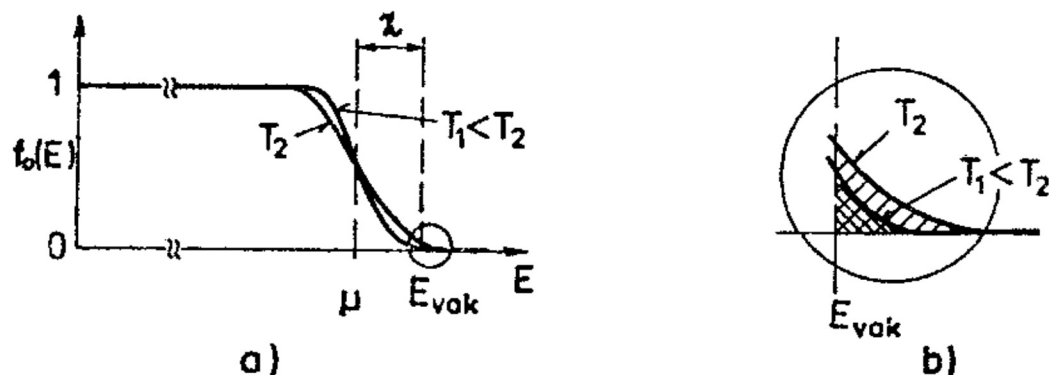
Výstupní práce

- Makroskopická veličina charakterizující povrch z pohledu elektronických vlastností.
- Je to míra vazby elektronu k pevné látce a hraje důležitou roli při procesech transportu nabitých částic povrchem.
- Def.: minimální množství energie (práce) nutné k výstupu elektronu z pevné látky do vakua.
- Pokud má látka N_e elektronů a N_i iontů, objem V a teplotu T , pak má volnou energii $F(N_i, N_e)$.
- Energie ΔE potřebná na převedení do stavu $F(N_i, N_e - 1)$ + jeden volný el. je:
$$\Delta E = [F(N_i, N_e - 1) + E] - F(N_i, N_e) = E - \left(\frac{\partial F}{\partial N_e} \right)_{T, V, N_i} =$$
$$= E_{\text{vak}} + E_{\text{kin}} - \frac{\partial F}{\partial N_e}.$$

Výstupní práce

- Minimum této energie odpovídá elektronu s nulovou kinetickou energií a je tedy podle definice rovno výstupní práci.
- Parciální derivace funkce F představuje elektrochemický potenciál μ a pak: $\Delta E(E_{\text{kin}} = 0) = \chi = E_{\text{vak}} - \mu$
- Nazýváme to výstupní termoelektrickou prací, protože teplota pevné látky je konstantní.
- Jak získá elektron potřebnou energii?
 - A. Důsledek statistického chování elektronového plynu
 - B. Interakce elektronu se zářením nebo částicí
- Ad A.: musí se obsadit vyšší energetické hladiny -> Fermi-Dirackovo rozdělení pro danou teplotu T .
- Do vakua se dostanou elektrony s $E \geq E_{\text{vak}}$. Tedy zvyšujeme teplotu.

Výstupní práce

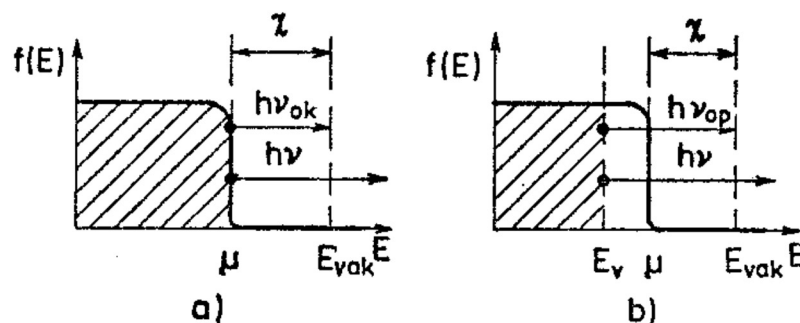


Obr. 3.1. Pravděpodobnost obsazení energetických hladin elektrony při vyšších teplotách: a) Do vakua vystupují elektrony z hladin $E \geq E_{vak}$, b) zvětšená část obr. 3.1a označená kroužkem

- Nazýváme to termoelektronová emise.
- Mimo tepelně excitované elektrony mohou být na vyšších hladinách i tzv. **horké elektrony**, které získaly energii např. působením vnějšího elektrického pole. Pak mluvíme o **emisi horkých elektronů**.
- Ad. B: vázaný elektron interaguje s fotonem (fotoemise) nebo elektronem (sekundární elektronová emise) a záleží na počáteční energii vázaného elektronu a energii kvanta, které mu bylo předáno, zdali dojde k emisi nebo ne.

Výstupní práce

- Minimální potřebné množství energie kvanta k výstupu elektronů do vakua je u kovů $h\nu_{ok} = \chi$. Protože Fermiho hladina u kovů leží ve valenčním pásu.
- Pro polovodiče leží Fermiho hladina v zakázaném pásu a tedy energie kvanta potřebná k výstupu elektronu do vakua musí být větší jak $h\nu_{ok} > \chi$.



Obr. 3.2. Pravděpodobnost obsazení hladin při nízkých teplotách: a) Elektron z nejvyšší obsazené hladiny μ může vystoupit do vakua po pohlcení kvanta $h\nu \geq h\nu_{ok}$, b) z hladiny E_v pohlcením kvanta $h\nu \geq h\nu_{op}$

- Minimální kvantum energie – **práh fotoemise**.

Růst tenkých vrstev

Nukleace

- Pochopení tvorby tenké vrstvy na atomární úrovni – **nukleace** je zásadní pro technologie přípravy vrstev.
- Parametry definující růst vrstvy, nukleaci, mikrostrukturu a fyzikální vlastnosti tenké vrstvy jsou:
 - Výchozí materiál tenké vrstvy
 - Tok specifických částic na podložku
 - Kinetická energie těchto částic
 - Teplota podložky
 - Materiál podložky
 - Čistota, krystalická struktura a orientace krystalitů povrchu podložky
 - Tok nežádoucích částic na podložky (nečistoty)
- Např. kinetická energie částic při tepelné evaporaci je ~ 100 meV, ale rozprášené částice mají kin. energii 5-10 eV -> zásadním způsobem ovlivňuje např. vazbu částic v pevné látce.

Nukleace

- Nukleace – fázový přechod z plynné fáze (atomy deponovaného materiálu se pohybují volně ve vakuu) do pevné fáze.
- Díky náhodnému pohybu částic může lokalizovaně poblíž podložky vzniknout taková hustota částic, že se na povrchu zformují stabilní clustery částic.
- **Stabilní cluster** – pravděpodobnost růstu clusteru je vyšší jak pravděpodobnost jeho disociace.

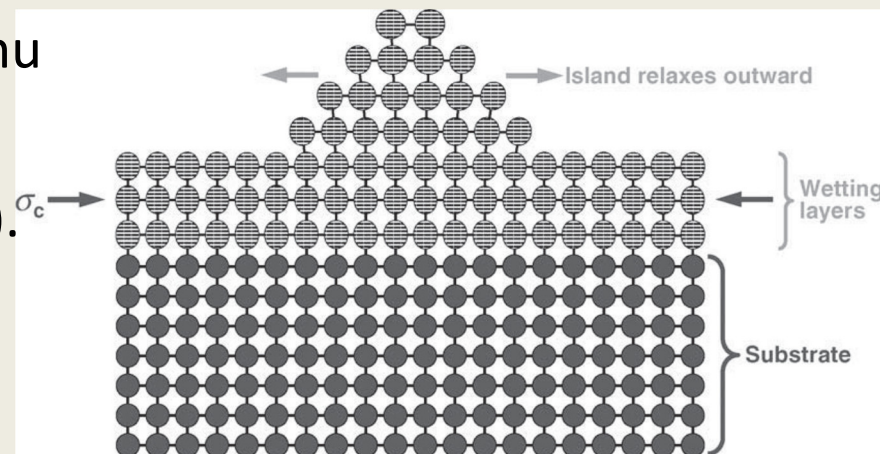
Coverage Mechanism	$\theta < 1 \text{ ML}$	$1 < \theta < 2 \text{ ML}$	$\theta > 2 \text{ ML}$	Examples
3D island growth				Metals on SiO_2
2D layer growth				Cu/Cu, Si/Si, GaAs/GaAs
S-K growth				In/Si, Ge/Si InGaAs/GaAs

Nukleace

- **Volmer-Weber (3D)** růst: stabilní clustery se formují do 3D ostrůvků. Ty stále rostou až dojde k jejich koalescenci (splývání) a vytvoření spojitě vrstvy.
- Kdy nastává: vazba mezi adatomy je mnohem silnější než vazba adatomů k podložce. Typicky depozice kovu na izolant nebo kontaminovanou podložku.
- **Frank-van der Merwe (2D)** růst: je to růst monovrstvy za monovrstvou.
- Nastává tehdy, když vazebná energie mezi adatomy je stejná nebo menší jak vazebná energie adatomu k podložce.
- Typický příklad je homoepitaxe na čistých podložkách. Existují i heteroepitaxní příklady: Cd na W, Fe na GaAs, SiGe na Si. Nicméně heteroepitaxní růst je omezen kritickou tloušťkou vrstvy, kdy nastanou mechanismy relaxace napětí vniklého ve vrstvě.
- **Stranski-Krastanow** růst: je to kombinace předchozích dvou. Narostou jedna nebo dvě monovrstvy a pak začnou vznikat 3D ostrůvky.

Nukleace

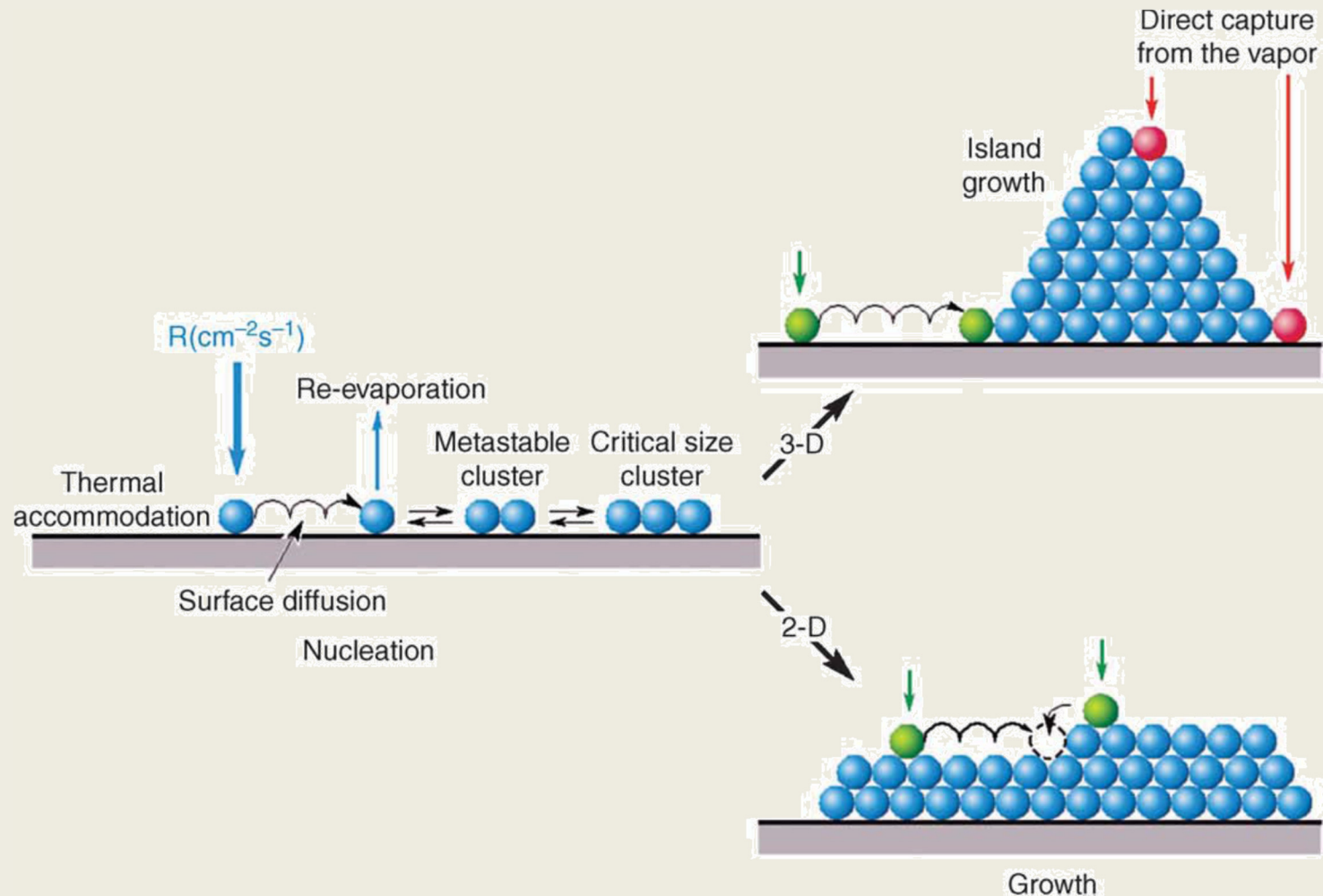
- Přejchod mezi 2D růstem a 3D růstem je energeticky výhodný (stresem vyvolané zhrubnutí povrchu).
- Přejchod na 3D růst je vyvolán přebytkem energie elastického napětí (stresu) ve vrstvě: $E_{\text{elas}} \propto \varepsilon 2h$, kde $\varepsilon = (a_f - a_s)/a_s$ je rozdíl mezi mřížkovými parametry vrstvy a_f a podložky a_s a h je tloušťka vrstvy.
- K přechodu z 2D na 3D růst dojde tehdy, když E_{elas} je větší jak povrchová energie nutná k růstu 3D ostrůvku.
- Tedy celková vnitřní energie systému (vrstvy) se snaží minimalizovat.
- Př. In na Si(001) nebo Ge na Si(001).
Ge má o 4,2% větší mřížkový par.



Nukleace

- Jak dochází k růstu vrstvy na atomární úrovni?
- Na substrát dopadá tok částic. Které se musí teplotně přizpůsobit podložce (typicky několik vibračních period adatomu).
- Adatomy difundují po povrch a interagují s ostatními adatomy (vznikají zárodky clusterů) nebo desorbují do vakua.
- Clustery rostou do ostrůvků, které se spojují a vzniká spojitá vrstva.
- Pokud je tok částic R na podložku velmi vysoký a zároveň nízká teplota podložky – $R \gg N_s D_s$, pak roste amorfnní vrstva – adatomy nemají dostatek času difundovat na energeticky nejvýhodnější pozice, protože jsou zakryty dalšími dopadajícími adatomy. Je to typické pro kovalentně a iontově vázané atomy.
- Naopak kovy mají vysoký koeficient difúze na povrchu a je obtížně vytvořit amorfnní kovovou vrstvu.

Nukleace



Strukturní model tenké vrstvy

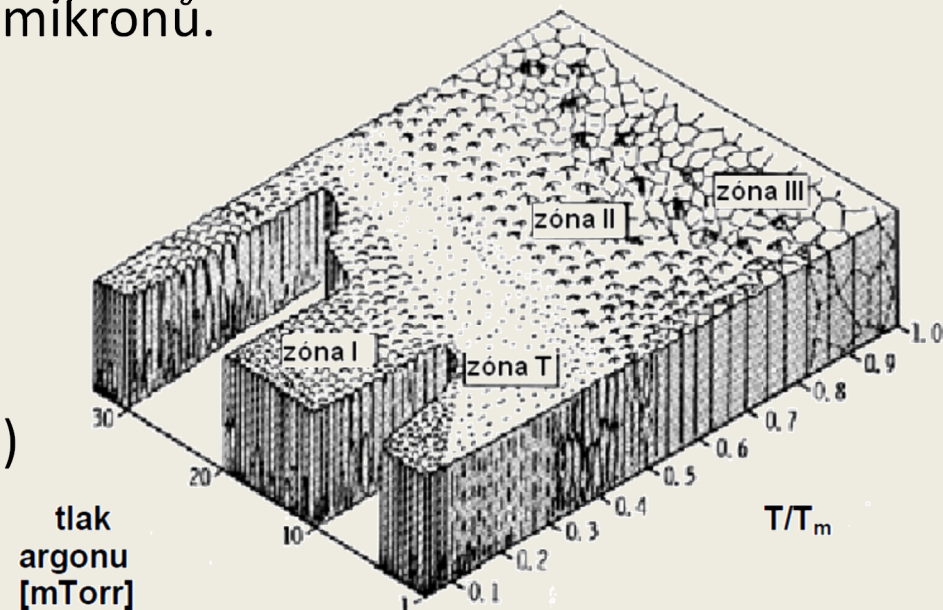
- Typický technologický depoziční proces vytváří polykrystalickou tenkou vrstvu s význačnou nano- a mikro-strukturou: velikost zrn, orientace zrn, defekty mřížky, povrchová morfologie atp.
- Chceme kontrolovat mikrostrukturu vrstvy na atomární úrovni -> požadavek průmyslu.
- Depozice probíhá za $T_h = T_s/T_m \leq 0,2-0,3$, kde T_h je homologická teplota, T_s je teplota substrátu a T_m je bod tání připravovaného materiálu. Jsme tedy daleko od termodynamické rovnováhy.
- Nejdůležitější parametry ovlivňující mikrostrukturu:
 - Povrchová difúze
 - Energie částic dopadajících na podložku (zvyšuje mobilitu adatomů)
 - Přítomnost nečistot na povrchu nebo na hranách zrn
- Musíme studovat závislost mikrostruktury na depozičních parametrech!!!

Strukturní model tenké vrstvy

- Byly navrženy strukturní zónové modely (SZM) – systematicky popisuje samoorganizovaný strukturní vývoj tenké vrstvy jako funkci depozičních parametrů.
- Poprvé navrženo Movchanem a Demchishinem v roce 1969 pro napařené vrstvy tloušťky stovek mikronů.

Parametr je tloušťka vrstvy a T_h

- Později upraveno Thorntonem v roce 1974 pro potřeby napařování -> místo h máme tlak pracovního plynu (ovlivňuje) energii dopadajících částic.

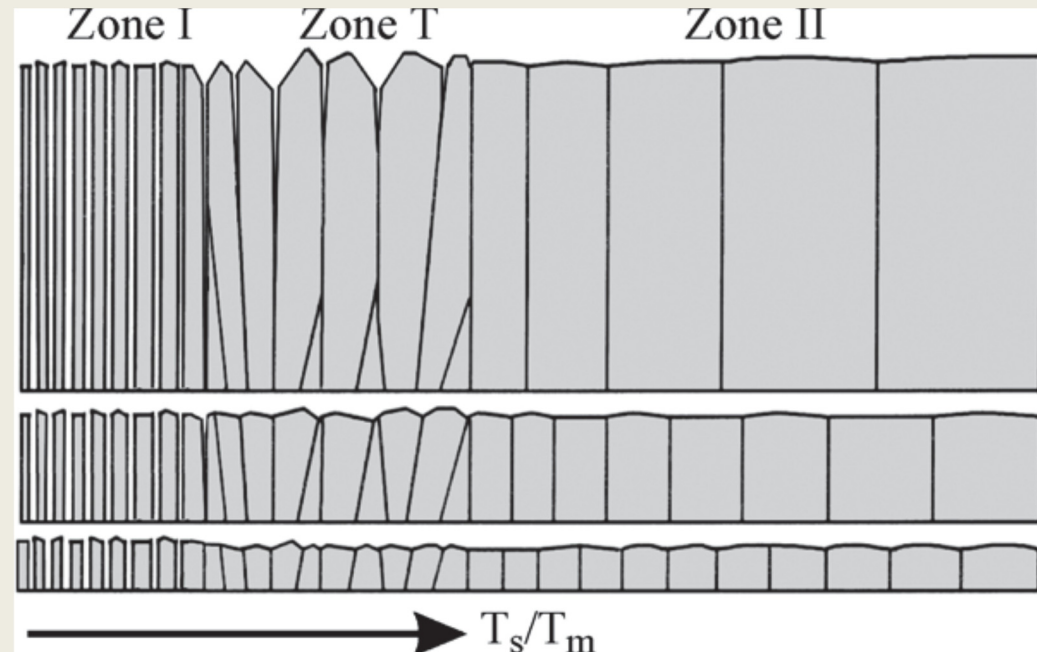


Strukturní model tenké vrstvy

- Je potřeba si uvědomit, že ani amorfnní podložky nezabrání mikrostrukturovanému růstu tenké vrstvy, který je řízen depozičními podmínkami.
- Na prvních nano-zrnech bude probíhat lokální epitaxní růst a výsledná tenká vrstva bude mít mikrostrukturovaný (hrubý) charakter.
- Ke zhrubnutí vrstvy dochází už při koalescenci clusterů, kdy se vytváří ostrůvek s konkrétní krystalickou strukturou a uvolňuje se povrch pro další nukleační centrum.
- Když je teplota nižší a ostrůvky větší -> hrubnutí je méně výrazné.

Strukturní model tenké vrstvy

- SZM pro vrstvu složenou z jednoho chem. prvku v závislosti na homologické teplotě.
- Vidíme zde 3 zóny: I zóna odpovídá nízké teplotě podložky a difúze adatomů je zanedbatelná. Zóna T odpovídá nezanedbatelné difúzi a zóna II – difúze na povrchu i objemu je klíčová.
- Hranice mezi zónami je neostrá a přechod mezi zónami je pozvolný.

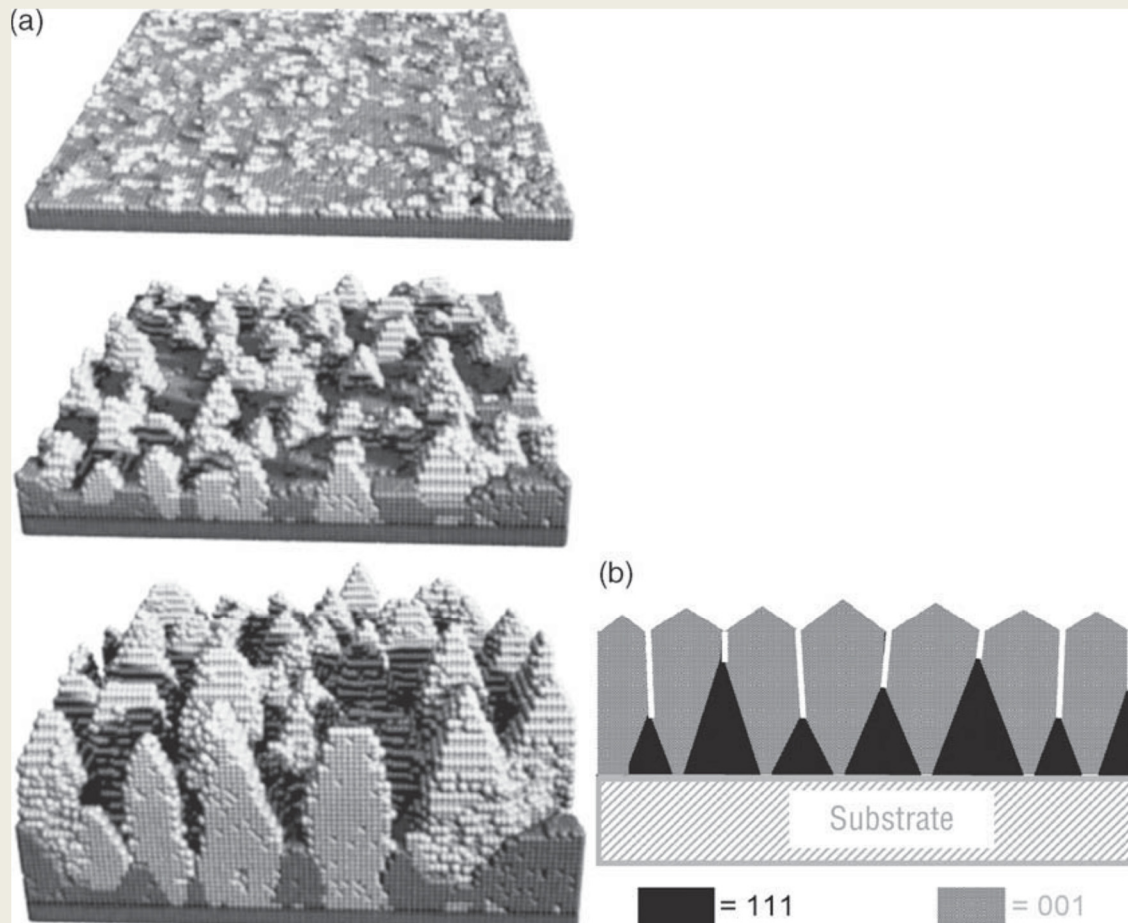


Strukturní model tenké vrstvy

- V zóně I vzniká tenká vrstva s nízkou hustotou a jemnou vláknitou strukturou.
- Jednotlivé sloupce jsou náhodně orientované a jejich „stínění“ způsobuje tvorbu porézní vrstvy díky nízké difúzi adatomů.
- Zvýšením teploty se dostáváme do zóny T. Ke zhrubnutí vrstvy dochází kvůli koalescenci ostrůvků s různou orientací a velkou plochou vůči jejich objemu.
- Difúze adatomů už hraje roli a tak dochází k lokálnímu epitaxnímu růstu na jednotlivých zrnech. V mikroměřítku vzniká sloupcová struktura, což jsou prodloužená zrna.
- Tato situace je prokázána Monte Carlo modelem růstu Al vrstvy, kde na počátku máme ostrůvky s orientací (111) a (001).

Strukturní model tenké vrstvy

- Rovina (001) se vyznačuje nižší difúzí adatomů na rozdíl od (111).
- Tedy (111) ostrůvky více expandují do roviny, zatímco (001) ostrůvky tvoří 3D zrna.
- Přicházející adatomy s větší pravděpodobností zůstanou na 3D zrnech.



Strukturní model tenké vrstvy

- Tedy ve výsledku se struktura a hrubost tenké vrstvy mění s tloušťkou.
- Pokud je homologická teplota vysoká, pak povrchová a objemová difúze je klíčová pro mikrostrukturu tenké vrstvy.
- Dochází k migraci hran zrn, stejná orientace zrn je zdůrazněna právě zvětšováním objemu zrn. Typicky je tento jev pozorovaný při žíhání deponované vrstvy – dochází k tzv. druhé rekrystalizaci.
- Situaci lze ilustrovat na depozici zlata na SiO_2 podložce za pokojové teploty: tloušťka vrstvy 300 Å, postupné pomalé žíhání až na 475 °C.
- Po depozici: 84% zrn s orientací (111), 16% zrn s orientací (001), zrna s orientací (011) nedetekována, povrch je hrubý s malými zrny.
- Říkáme, že vrstva vykazuje **texturu** v rovině (111).

Strukturní model tenké vrstvy

- Po žíhání množství hran zrn klesá a hrubost povrchu je menší. Navíc povrchová energie hran klesá také, neboť povrch hran je menší jak objem zrn.
- Díky vysoké teplotě je povrchová difúze rychlá a udržuje tvar povrchu v rovnováze s vývojem konfigurace hranice zrn.
- Tedy vysoká teplota zajistí minimalizaci povrchové energie, která je závislá na orientaci krystalitů, díky zvýšené difúzi adatomů a mobilitě hran zrn -> zvýší se textura vrstvy.

