



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ALEKSANDRA WÓJCIK

**Własności strukturalne i magnetyczne
niskotemperaturowych warstw ZnO i ZnMnO**

ROZPRAWA DOKTORSKA
wykonana
w Instytucie Fizyki PAN
Promotor: prof. dr hab. Marek Godlewski

Warszawa 2008

Podziękowania

Szczególne podziękowania chciałabym skierować do mojego promotora Prof. dr hab. Marka Godlewskiego, za poświęcony czas, cenne wskazówki oraz za wsparcie i motywowanie do pracy badawczej.

Pragnę podziękować wszystkim pracownikom, doktorantom i osobom związanym z oddziałem ON 4.2 za stworzenie miłej i budującej atmosfery podczas pracy.

Chciałabym również podziękować wielu życzliwym mi osobom za pomoc w wykonywaniu poszczególnych pomiarów lub przy ich analizie:

- Panu Doc. dr hab. Wojciechowi Paszkowiczowi oraz Panu Mgr Romanowi Minikayev'owi - za pomiary XRD
- Pani Mgr inż. Elżbiecie Łusakowskiej - za pomiary AFM (choć mało dyskutowane w rozprawie, były bardzo istotne przy optymalizacji procesu wzrostu)
- Panu Prof. dr hab. Zbysławowi Wilamowskiemu, Pani Mgr Esterze Michaluk oraz Panu Mgr Jackowi Błoniarzowi-Łuczakowi - za pomoc przy pomiarach EPR i ich analizie
- Panu Dr hab. Maciejowi Sawickiemu i Panu Mgr Michałowi Kieć - za pomiary na magnetometrze SQUID i pomoc przy analizie wyników
- Panu Dr Viktor'owi Osinniy'emu oraz Panu Mgr Tomaszowi Krajewskiemu za pomiary elektryczne
- Panu dr Sergiy'owi Yatsunenko za pomoc przy optycznych pomiarach warstw i ich analizie.
- Panu dr Rafałowi Jakiele za pomiary SIMS

SPIS TREŚCI

Rozdział 1 – Wprowadzenie.....	7
Rozdział 2 – Podstawowe dane o ZnO, technika ALD oraz metody eksperymentalne.....	13
Rozdział 2.1 Tlenek cynku.....	14
Rozdział 2.2 Tlenek cynku domieszkowany manganem.....	18
Rozdział 2.3 Atomic layer deposition.....	24
Wprowadzenie.....	24
2.3.1 Mechanizm procesów ALD.....	27
Reakcje addytywne z użyciem elementarnych prekursorów.....	29
Reakcje wymiany przy użyciu związków chemicznych, jako reagentów.....	30
Okno procesu.....	33
2.3.2 Budowa reaktora ALD i zasady działania.....	35
Reaktor pracujący w środowisku przepływu gazu.....	35
Prekursory.....	36
Dawkowanie reagentów.....	39
Obojętny gaz nośny i zaworowy.....	40
Komora reakcyjna.....	42
2.3.3 Atomic layer deposition, jako metoda otrzymywania cienkich warstw ZnO.....	45
Rozdział 2.4 Dyfrakcja rentgenowska.....	48
Wprowadzenie.....	48
2.4.1 Dyfrakcja promieni rentgenowskich.....	50
2.4.2 Dyfrakcja a sieć odwrotna.....	54
Rozdział 2.5 Mikroskop sił atomowych	58
Wprowadzenie.....	58
2.5.1 Zasada działania.....	58
2.5.2 Tryby pracy AFM.....	61
Rozdział 2.6 Spektrometria mas jonów wtórnych	65
Wprowadzenie.....	65
2.6.1 Zasada działania SIMS.....	65
Rozdział 2.7 Nadprzewodnikowy interferometr kwantowy	72
Wprowadzenie.....	72
2.7.1 Złącze Josephsona.....	73
2.7.2 Stałoprądowy nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (dc-SQUID)	77

2.7.3 Zmiennoprądowy SQUID o częstotliwości radiowej (rf-SQUID).....	80
Rozdział 2.8 Elektronowy rezonans paramagnetyczny	84
Wprowadzenie.....	84
2.8.1 Elektronowy rezonans jonów $^{55}\text{Mn}^{2+}$	90
2.8.2 Elektronowy rezonans paramagnetyczny dla ZnO:Mn.....	92
Rozdział 3 Część doświadczalna.....	94
Wstęp.....	94
Rozdział 3.1 Wyniki dla warstw ZnO	96
Podsumowanie części eksperymentalnej dotyczącej ZnO.....	116
Rozdział 3.2 Wyniki dla warstwy ZnO domieszkowane Mn.....	118
3.2.1 Otrzymywanie jednorodnego rozkładu Mn w ZnO.....	119
3.2.2 Własności strukturalne warstw ZnMnO.....	136
Podsumowanie części eksperymentalnej dotyczącej ZnO:Mn.....	139
PODSUMOWANIE.....	140

ROZDZIAŁ 1 – WPROWADZENIE

Zainteresowanie tlenkiem cynku (ZnO), półprzewodnikiem z grupy II-VI, znacznie wzrosło na przestrzeni ostatnich lat. Przyczyn tego zjawiska powinniśmy doszukiwać się głównie w atrakcyjnych właściwościach fizykochemicznych ZnO. Warto podkreślić, iż jest to materiał o niezwykle różnorodnych możliwościach zastosowania w przemyśle kosmetycznym lub farmaceutycznym, czy też gumowym. Ponadto, ze względu na rzadko spotykane własności fizyczne (przerwa energetyczna ok. 3.4 eV w temperaturze pokojowej, energia wiązania ekscytonowego około 60 meV) ZnO jest wykorzystywany do urządzeń opartych na strukturach półprzewodnikowych^{1,2}, takich jak warystory³ czy sensory⁴. Bardziej szczegółowy opis własności fizycznych tlenku cynku zostanie przedstawiony w rozdziale 2.

Tlenek cynku nie jest „nowym materiałem”, badania nad nim prowadzone były już od 1930 roku. Półprzewodnik ten, jak podaje Ü. Özgür et al.⁵, badany był pod wieloma względami:

- Parametrów sieci (np. Bunn et al. Proc. Phys. Soc Londyn **47**, 836 (1935))
- Własności optycznych (np. Z. Angew. Phys. **6**, 257 (1954))
- Charakterystyki za pomocą rozpraszania Ramana (np. T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, Phys. Rev. **142**, 570 (1966))
- Otrzymywania za pomocą CVT (chemical vapour transport) (np. C. Galli and J.E. Cooper, Appl. Phys. Lett. **16**, 439, (1970)),

¹ J. Weng, Y. Hang, G. Han, Y. Zhang, L. Xu, J. Xu, X. Huang, K. Chen, *Thin Solid Films* **478**, 25-29 (2005).

² Wilkinson, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Radiation Measurement* **38**, 501-505 (2004).

³ K. Xue Ha, H. Yin, T. Ming De, T. Ming Jing, *Mat. Res. Bull.* **33**, 1703-1708 (1998).

⁴ J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian; *Sensors and Actuators B* **66**, 277-279 (2000).

⁵ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

zaś jako materiał do zastosowań w przyrządach badano:

- Au barierę Shottky'ego (C.A. Mead, Phys. Lett. **18**, 218 (1965))
- Diody gdzie, jako materiału typu p użyto Cu_2O (I. T. Drapak, Semiconductors **2**, 624 (1968))
- Struktury metal-izolator-półprzewodnik (np. T. Minami, M. Tanigawa, M. Yamanishi and T. Kawamura, Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1475 (1974))
- Złącza p-n ZnSe/ZnO (A. E. Tsurkan, N. D. Fedotova, L. V. Kicherman, and P. G. Pas'ko, Semiconductors **6**, 1183 (1975))
- Kontakt Ohmowy Al/Au (J. Brillson, J.Vac. Sci. Technol. **15**, 1378 (1978))

Obecny powrót do badań tlenku cynku powiązany jest z faktem, iż opanowano metody otrzymywania cienkich warstw ZnO, dzięki czemu można tworzyć studnie kwantowe, nano-objekty czy kropki kwantowe. Tlenek cynku w postaci tych struktur mógłby spełniać wiele nowych ról i zastąpić droższe lub mniej wydajne materiały. Obecne badania nad ZnO pozwalają wiązać nadzieje na wykorzystanie go w dynamicznie rozwijającej się dziedzinie - optoelektronice, w zakresie światła niebieskiego i UV, włącznie z diodami laserowymi. Warto podkreślić, iż ZnO mógłby na tym polu zastąpić GaN. Tlenek cynku, ze względu na silne przewodnictwo typu n i możliwości wzrostu w niskich temperaturach, jest świetnym materiałem do układów pamięci z zastosowaniem złącz hybrydowych tj. ZnO/organika, zaś po domieszkowaniu Al, Ga, In itp. może być wykorzystany, jako tani materiał na transparentny, wysokoprzewodzący tlenek (TCO – Transparent highly conducting oxide). Nowe zastosowanie dla ZnO zostało zaproponowane⁶ po domieszkowaniu metalami z grupy przejściowej (TM) takimi jak Co, Mn, Fe, V. Przewidziano użycie ZnTMO jako materiału do zastosowań spintronicznych. Między innymi ZnMnO silnie

⁶ T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert and D.Ferrand, *Science* **187**, 1019 (2000).

domieszkowany na typ p powinien przejawiać własności ferromagnetyczne (FM) w temperaturze pokojowej.

Połączenie własności półprzewodnika z własnościami ferromagnetyka ma prowadzić do „nowej fizyki” i stworzenia urządzeń bazujących na kontroli stanu spinowego (spintroniki), a także do zastosowań w komputerach kwantowych. Z powodu własności ferromagnetycznych, tlenek ten może być wykorzystywany, jako półprzewodnik półmagnetyczny (Diluted magnetic semiconductor – DMS). DMSy łączą własności transportowe i optyczne typowych półprzewodników z własnościami magnetycznymi. Najważniejszym w tej dziedzinie zadaniem jest znalezienie materiału DMS z temperaturą Curie (T_c) powyżej temperatury pokojowej, co zanotowano już dla cienkiej warstwy ZnO domieszkowanej Co (temperatura Curie powyżej 300K), jednak powtarzalność tego efektu była mniejsza niż 10%⁷.

Ukazało się wiele prac odnotowujących uporządkowanie ferromagnetyczne powyżej temperatury pokojowej w ZnO domieszkowanym TM: (Zn,Mn)O⁸, (Zn,Co)O⁹, Zn_{1-x}(Co_{0.5},Fe_{0.5})_xO¹⁰, Zn_{1-x}V_xO¹¹, Zn_{1-x}(Fe_{1-y},Cu_y)_xO¹². Jednakże nadal pozostaje otwartą kwestia, jakie są źródła obserwowanych własności magnetycznych. W wielu przypadkach okazuje się, iż w otrzymanych materiałach powstała obca faza magnetyczna lub wytrącenia. Najbardziej prawdopodobna przyczyna niejednoznaczności własności magnetycznych tych związków, może wynikać z niewystarczających charakterystyk otrzymanych materiałów¹³

⁷ K.Ueda, H.Tabata, and T.Kawai, *Appl.Phys.Lett* **79**, 998 (2001).

⁸ P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao¹, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).

⁹ H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho and C. H. Park, *Appl.Phys.Lett* **81**, 4020 (2002).

¹⁰ Y. M. Cho, W. K. Choo H. Kim, D. Kim and Y. E. Ihm, *Appl.Phys.Lett.* **80**, 3358 (2002).

¹¹ H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai, *Solid State Commun.* **120**, 439 (2001).

¹² Han, S.-J.; Song, J. W.; Yang, C.-H.; Park, S. H.; Park, J.-H.; Jeong, Y. H.; Rhie, K. W. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4212 (2002).

¹³ T. Fukumura, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 62 (2004).

W ostatnich latach nastąpił duży nacisk na wytworzenie nanostruktur oraz na rozwój nowych technik wzrostu warstw ZnO oraz metod ich domieszkowania. W związku z tym, technologia Atomic layer deposition, która pozwala na wydajne otrzymywanie niedomieszkowanego jak i domieszkowanego ZnO, okazała się bardzo atrakcyjna. Atomic layer deposition (ALD) jako metoda osadzania warstw z fazy gazowej została opracowana w Finlandii w latach 70', początkowo pod nazwą Atomic layer epitaxy (ALE). Jednakże użycie słowa „epitaksja” łączy się z jednym typem wzrostu: epitaksjalnym. Atomic layer deposition natomiast odnosi się do całego spektrum typów otrzymanych materiałów za pomocą tej techniki. W związku z tym, w dalszej części pracy będę posługiwać się nazwą Atomic layer deposition. Pierwsze doniesienia naukowe dotyczące ALD dotyczyły polikrystalicznych związków II-VI i amorficznych związków¹⁴. Od 1985 wiele zespołów badawczych zajmowało się otrzymywaniem związków III-V i II-VI za pomocą ALD^{15,16,17}. Gwałtowny wzrost zastosowania ALD do osadzania warstw dielektrycznych widać od połowy lat 90', co spowodowane było pojawieniem się nanoelektroniki bazującej na krzemie¹⁸

ALD pierwotnie było wykorzystywane do wzrostu polikrystalicznych i amorficznych cienkich warstw ZnS oraz tlenków dielektrycznych. Warstwy takie są wykorzystywane w wyświetlaczach elektroluminescencyjnych. Okazało się, że w szerszym zakresie, ALD może być użyte do produkcji wysokiej jakości materiałów o znakomitej jednorodności i powtarzalności. W przypadku epitaksji kryształów, ALD może być sposobem do otrzymywania krystalicznych warstw epitaksjalnych w niskich temperaturach. Jest to droga do wytwarzania skomplikowanych struktur kwantowych i warstw materiałów wykorzystywanych w supersieciach oraz superstopach. Dzięki

¹⁴ M.Leseklä, L.Niistö in T.Suntola, M.Simpson (Eds) *Atomic Layer Epitaxy*, Blackie, Glasgow, 1999 p.1.

¹⁵ J.Nishizawa, H. Abe, T.Kurabayashi, *J.Electrochem. Soc.* **132**, 1197 (1985).

¹⁶ S.M. Bedair, M.A. Tischler, T.Katsuyama, N.A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 51 (1985).

¹⁷ T.Yao, in T.Suntola, M.Simpson (Eds) *Atomic Layer Epitaxy*, Blackie, Glasgow, 1999 p.155

¹⁸ J.C. Demmin, *Solid Stet Technol.* **44**, 68 (2001).

możliwości dokładnego pokrywania nawet najbardziej skomplikowanych powierzchni, ALD może być wykorzystane do pokrywania pojedynczych struktur molekularnych, mikroporów w porowatych materiałach oraz struktur o rozbudowanej powierzchni.

Przedmiotem moich badań i niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie niskotemperaturowych warstw ZnO za pomocą techniki Atomic layer deposition, na przykład do zastosowania w złączach ZnO/organika oraz opracowanie metody domieszkowania ZnO za pomocą Mn.

Niniejsza rozprawa składa się z dwóch głównych części:

- rozdział 2 – „Podstawowe dane o ZnO, technika ALD oraz metody eksperymentalne” – składa się on z ośmiu części.
- rozdział 3 – „Część doświadczalna”, która składa się z dwóch części.

W rozdziale 2 umieściłam opis właściwości fizycznych tlenku cynku oraz tlenku cynku domieszkowanego manganem. W części dotyczącej ZnO:Mn przedstawiłam jedynie zarys teorii opisującej półmagnetyczne półprzewodniki, zaś większy nacisk postawiłam na zagadnienie otrzymywania tego materiału przez różne grupy. Ponadto, w tym rozdziale przedstawiłam dokładny opis mechanizmu metody wzrostu, jaką jest Atomic layer deposition. Na zakończenie części dotyczącej ALD zaprezentowałam doniesienia naukowe dotyczące otrzymywania tlenku cynku za pomocą metody osadzania z warstw atomowych. W kolejnych częściach rozdziału 2 (2.4 – 2.8), przedstawiłam teoretyczny opis metod charakteryzujących otrzymane przeze mnie warstwy:

- Dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – X-ray diffraction)
- Mikroskopii sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope)
- Spektrometru masowego jonów wtórnych (SIMS – Secondary ion mass spectrometer)

- Nadprzewodnikowego interferometru kwantowego (SQUID - Superconducting quantum interference device)
- Paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR – Electron paramagnetic resonance)

Rozdział 3 dzieli się na dwie części. Pierwsza z nich zawiera eksperymentalne wyniki dotyczące warstw tlenku cynku, w zakresie problemu opracowania metody otrzymywania niskotemperaturowych warstw ZnO. Poruszam również zagadnienie kontrolowania ich własności strukturalnych. W drugiej części rozdziału trzeciego, przedstawiłam wyniki odnoszące się do problemu domieszkowania ZnO za pomocą Mn. Obie części rozdziału dotyczącego wyników eksperymentalnych są zakończone krótkimi podsumowaniami. Cała rozprawa została zwięźle podsumowana w ostatnim rozdziale, w którym to również wymieniłam publikacje zarówno własne jak i powstałe przy moim współudziale i mające związek z tematem niniejszej rozprawy.

ROZDZIAŁ 2 – PODSTAWOWE DANE O ZnO, TECHNIKA ALD ORAZ METODY EKSPERYMENTALNE

W tym rozdziale prezentuję własności fizyczne ZnO oraz ZnMnO, następnie przechodzę do omówienia metody wzrostu Atomic layer deposition. Na koniec krótko przedstawiam teorie metod badawczych użytych podczas mojej pracy nad otrzymanymi warstwami. Metody te, służyły do charakteryzacji warstw głównie pod względem strukturalnym za pomocą:

- Dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – X-ray diffraction)
- Mikroskopii sił atomowych (AFM – Atomic force microscope)
- Spektrometru masowego jonów wtórnych (SIMS – Secondary ion mass spectrometer)

oraz z punktu widzenia własności magnetycznych za pomocą:

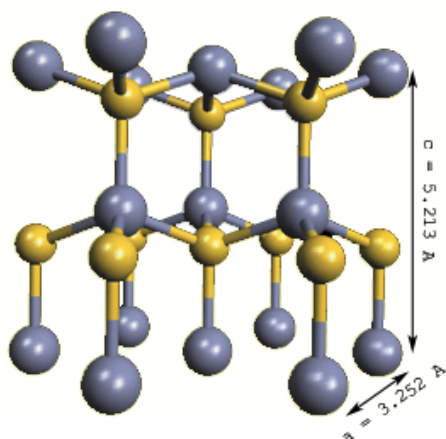
- Nadprzewodnikowego interferometru kwantowego (SQUID - Superconducting quantum interference device)
- Paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR – Electron paramagnetic resonance)

Rozdział 2.1 Tlenek cynku

W przyrodzie, tlenek cynku pojawia się pod nazwą cynkitu. Minerale ten zawiera zazwyczaj pewną ilość innych pierwiastków np. Mn i wówczas jest koloru brązowego lub czerwonego. ZnO otrzymywane w laboratoriach i badane przez nas jest transparentne z uwagi na bardzo szeroką przerwę energetyczną (3.4 eV). Możliwe jest otrzymanie 3 struktur krystalicznych:

- a) Blendy cynkowej – tylko poprzez epitaksję na podłożach kubicznych
- b) Wurcytu – najczęściej występującej fazy ZnO (schemat przedstawiony jest na rys. 2.1.1)
- c) Soli kuchennej – tylko w warunkach bardzo wysokiego ciśnienia.

Moja praca dotyczyła tlenku cynku o strukturze wurcytu, dlatego w dalszej części tego rozdziału skupię się na własnościach tego typu ZnO. Struktura wurcytu należy do grupy przestrzennej C_{6v}^4 ($P6_3mc$ w innej notacji), jej komórka elementarna jest heksagonalna z dwoma parametrami sieci a i c .



Rys. 2.1.1. Schemat struktury wurcytu

W strukturze tej, każdy anion jest otoczony przez 4 kationy znajdujące się w narożnikach tetraedru (rys. 2.1.1) i odwrotnie, jeden kation otoczony jest przez cztery aniony umieszczone w narożnikach tetraedru. Oznacza to, że struktura ta, składa się z

dwóch przenikających się sieci typu hcp (hexagonal close-packed - najgęstsze upakowanie heksagonalne). Każda z nich zawiera jeden typ atomów przesuniętych w stosunku do siebie wzdłuż 3-krotnej osi c o parametr u , który jest długością wiązania równoległego do osi c w jednostkach c . Parametr u definiuje względne położenie dwóch podsieci w strukturze wurcytu. Wartości stałych sieci, stosunek c/a oraz parametr u mają wartości z następujących zakresów^{19,20}:

- i) Parametr a zmienia się od 3.2475 Å do 3.2501 Å
- ii) Parametr c zmienia się od 5.2042 Å do 5.207 Å
- iii) Stosunek c/a waha się od 1.593 do 1.6035
- iv) Parametr u waha się od 0.3817 Å do 0.3856 Å

Tetraedralny układ węzłów sieci jest typowy dla kowalencyjnego wiązania z hybrydyzacją sp^3 . W przypadku ZnO typ wiązania ma tylko częściowo charakter kowalencyjny, w wyniku występowania silnego wkładu wiązania jonowego.

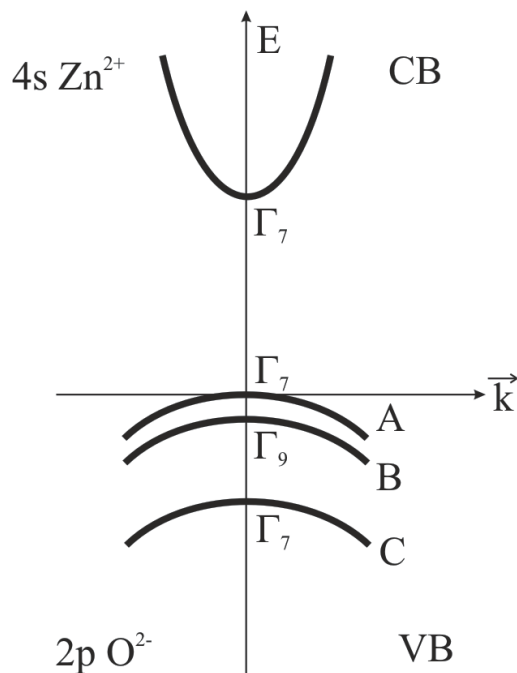
Pasmo przewodnictwa ZnO tworzy się głównie z orbitali 4s Zn^{2+} , a pasmo walencyjne tworzy stan 2p O^{2-} . Schemat pasm walencyjnych i przewodnictwa ZnO został przedstawiony na rys. 2.1.2. Ze względu na wpływ heksagonalnego pola krystalicznego i sprzężenia spin-orbita, pasmo walencyjne rozszczepia się na trzy podpasma A, B i C (od wyższych do niższych energii)²¹. W większości półprzewodników, o strukturze wurcytu, kolejność pasm jest następująca: A- Γ_9 , B- Γ_7 , C- Γ_7 . Zaś rozszczepienie spin-orbita (Δ_{so}) jest większe niż rozszczepienie pod wpływem pola krystalicznego (Δ_{CF}). Jednak w tlenku cynku, blisko leżący wypełniony poziom cynku 4d, może przesunąć jeden poziom Γ_7 powyżej Γ_9 , w wyniku wzajemnego oddziaływania. Zachodzi wtedy zjawisko tzw. negatywnego sprzężenia spin-orbita

¹⁹ Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C.Liu, A.Teke, M.Reshchikov, S.Doğan, V.Avrutin, S.-J.Cho, and H. Morkoç, *J.Appl. Phys. Rev.* **98**, 04130 (2005).

²⁰ E.Kisi and M.M. Elcombe, *Acta Crystallogr. C, Cryst. Struct. Commun.* **45**, 1867 (1989).

²¹ C.Klingshrin, R.Hauschild, H.Priller, M.Decker, J.Zeller, and H.Kalt, *Microstruct.* **38**, 209 (2005).

(odwrócone uporządkowanie pasma walencyjnego)^{22,23,24}. Rozszczepienie $\Delta_{SO} = -5$ meV jest wtedy dużo mniejsze niż $\Delta_{CF} = 42$ meV. W związku z powyższym, ułożenie pasm wygląda, tak jak na rysunku 2.1.2, A- Γ_7 , B- Γ_9 , C- Γ_7 . Należy jednak zaznaczyć, że kolejność podpasem pasma walencyjnego jest ciągle dyskutowana.



Rys. 2.1.2. Schemat struktury pasm elektronowych w pobliżu punktu Γ

ZnO jak inne związki z grupy II-VI ma prostą przerwę wzbronioną. Oznacza to, iż ekstrema (minima, maksima) pasma walencyjnego i przewodnictwa leżą w punkcie Γ (środek strefy Brillouina, $\mathbf{k} = 0$). W związku z tym, otrzymujemy trzy wartości przerwy energetycznej w niskiej temperaturze²⁵:

$$\Gamma_{7v} - \Gamma_{7c} = 3,437 \text{ eV (A)}$$

$$\Gamma_{9v} - \Gamma_{7c} = 3,442 \text{ eV (B)}$$

$$\Gamma_{7v} - \Gamma_{7c} = 3,4781 \text{ eV (C)}$$

²² J.J. Hopfield and D.G. Thomas, *J.Phys. Chem. Solids* **12**, 276 (1960).

²³ J.J. Hopfield and D.G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 22 (1965).

²⁴ R.Helbig, Freie und gebundene Exzitonen in ZnO, Habilitation Thesis, Erlangen (1975).

²⁵ C.Klingshrin, R.Hauschild, H.Priller, M.Decker, J.Zeller, and H.Kalt, *Microstruct.* **38**, 209 (2005)

Można, więc zaobserwować trzy serie (A-, B-, C-) przejść ekscytonowych. Wszystkie trzy energie wiązań ekscytonu (E_b) są bardzo zbliżone i wynoszą $E_b=(60 \pm 1)$ meV²⁶.

Warto również wymienić kolejne własności ZnO, które sprawiają, iż jest to bardzo ciekawy związek:

- Współczynnik piezoelektryczny – $e_{33} = 1.2$ C/m² - jest to najwyższa wartość wśród półprzewodników
- Przewodność cieplna – $K = 0.54$ Wcm⁻¹K⁻¹ (dla porównania dla GaAs $K = 0.5$ Wcm⁻¹K⁻¹);
- Średnia prędkość nośników dla ZnO osiąga nasycenie w wyższych polach elektrycznych niż dla GaN, co jest atrakcyjną cechą dla urządzeń o wysokiej częstotliwości⁸.
- Czynniki ścinania (G), jest wartością określającą stabilność kryształu²⁷, dla ZnO $G \sim 45.5$ GPa, gdy dla ZnSe ~ 18.35 , zaś dla GaAs ~ 32.60 , Si ~ 51.37

Tlenek cynku ze względu na występowanie luk tlenowych, dużej zawartości wodoru oraz międzywęzłowych jonów Zn, które zachowują się jak płytkie donory w sieci, wykazuje silne przewodnictwo typu n. W widmie fotoluminescencji (PL) emisja związana z tymi defektami występuje w obszarze zielonym (ok. 510nm) i czerwonym (ok. 650nm) widma. Ponadto obserwuje się emisję UV w okolicach 380 nm. Intensywność tej ostatniej jest silnie uzależniona od metod i warunków tworzenia ZnO. W większości przypadków, ta część widma zdominowana jest przez rekombinację promienistą ekscytonów związanych na neutralnych donorach (pomiar w niskich temperaturach) i ekscytronów swobodnych (pomiar w temperaturze pokojowej). Ponadto ZnO wykazuje silną dwu-fotonową absorpcję z wysokim progiem zniszczenia.

²⁶ Landolt-Börnstein, *New Series Group III*, Vols. 41 B and C2

²⁷ C.Verie; *J.Electron.Mater.* **27.6**, 782 (1998).

W związku z powyższymi atutami, a zwłaszcza ze względu na własności piezoelektryczne oraz przerwę energetyczną w obszarze bliskiego ultrafioletu, dla ZnO można znaleźć wiele zastosowań. Perspektywiczne są urządzenia oparte o hetero- i homoepitaksjalne złącza p-n, diody świecące (LED) i lasery w obszarze niebieskim i UV oraz detektory UV, przyrządy dużej mocy, a także wysokotemperaturowe, bezprzewodowe systemy komunikacji na częstotliwości powyżej 5 GHz. Tlenek cynku można również wykorzystać, jako wysokiej jakości substraty dla GaN (niedopasowanie sieciowe mniejsze niż 1.8%). Ze względu na największą energię wiązania ekscytronów, wśród półprzewodników z grup II – VI i III – V, możliwe jest obserwowanie w nim ekscytonowej emisji aż do 550K, co zostało zademonstrowane w 1998 roku²⁸.

Na koniec warto wspomnieć, iż ZnO ma wiele zastosowań w przemyśle. W przybliżeniu produkcja ZnO osiąga w ciągu roku 10⁵ ton. Tlenek cynku jest ważnym składnikiem opon samochodowych (gum). Pomaga przy procesie wulkanizacji opon i poprawia przewodnictwo cieplne. ZnO po dodaniu do cementu pozwala na wzmocnienie odporności na wodę. Ponadto, związek ten używany jest do blokowania promieniowania UV w kremach do opalania, również dodaje się go do karmy dla zwierząt. Jak już wspomniałam we wstępie rozprawy, teoretyczne przewidywania wskazują na to, że ZnO domieszkowane metalami przejściowymi (Co, Mn, Fe, V) wykaże własności ferromagnetyczne²⁹ w temperaturze pokojowej. Z uwagi na powyższe, przejdę teraz do charakterystyki tlenku cynku domieszkowanego Mn.

Rozdział 2.2 Tlenek cynku domieszkowany manganem

Analiza oddziaływań ferromagnetycznych w DMS'ach nie jest przedmiotem tej pracy. W związku z tym, w niniejszym rozdziale przedstawię jedynie zarys teorii

²⁸D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z.Zhu, T.Yao, M.Y. Shen and T.Goto, *Appl. Phys.Lett.* **73**, 1038 (1998).

²⁹T.Dietl, H.Ohno, F.Matasukura, J.Cibert and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).

dotyczącej własności magnetycznych półprzewodników półmagnetycznych. W mojej pracy badawczej skupiłam się na otrzymywaniu materiału ZnMnO, o jak najwyższej jakości. Przedstawię ZnMnO z punktu widzenia wyników doświadczalnych różnych grup. Jednocześnie będzie to punkt wyjścia dla moich badań nad ZnMnO.

Tlenek cynku domieszkowany jonami manganu należy do grupy półprzewodników półmagnetycznych. DMSy przyciągają dużą uwagę, ponieważ można je wykorzystać do urządzeń, które bazowałyby na spinie³⁰. Są to materiały, w których część węzłowych kationów jest zastąpiona przez magnetyczne jony – Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu (metale przejściowe) z częściowo zapełnionymi stanami powłoki 3*d* lub przez jony ziem rzadkich (Eu, Gd, Er itd.) z częściowo zapełnionymi stanami powłoki 4*f*. Niesparowane spiny elektronów, częściowo zapełnionych stanów, są odpowiedzialne za magnetyczne własności materiałów DMS. Z uwagi na fakt, iż podczas opracowywania metody domieszkowania ZnO za pomocą Mn, była przedmiotem mojej działalności badawczej, w dalszej części niniejszej pracy będę odnosić się tylko do ZnMnO.

W DMS'ach, zdelokalizowane elektrony pasma przewodnictwa i dziury pasma walencyjnego, oddziałują ze zlokalizowanymi momentami magnetycznymi atomów magnetycznych. Hybrydyzacja sp-d prowadzi do silnego oddziaływania magnetycznego pomiędzy zlokalizowanymi spinami 3*d* a swobodnymi nośnikami³¹. W przypadku ZnMnO, mangan zastępując cynk tworzy stan ładunkowy TM²⁺ dzięki wprowadzeniu elektronów 4*s*² do wiązania s-p³. W przypadku Mn²⁺ pasmo 3*d* posiadające 10 stanów do obsadzenia jest dokładnie w połowie zapełnione przez 5 elektronów.

³⁰ C. Weisbuch and B.Vinter, “*Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*”, Academic, San Diego, (1991).

³¹ J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)

Zainteresowanie wokół ZnMnO gwałtownie wzrosło po ukazaniu się pracy T. Dietla³² et al., w której przedstawiono ZnO domieszkowane Mn, jako materiał ferromagnetyczny z temperaturą Curie powyżej temperatury pokojowej. Według tej pracy, ZnMnO powinno wykazywać wysokotemperaturowy ferromagnetyzm, gdy koncentracja Mn będzie wynosiła co najmniej 5% w ZnO typu p, z koncentracją rzędu 10^{20} dziur/cm³. W takim materiale, zgodnie z teorią opisaną w pracy T. Dietla, wysokotemperaturowe oddziaływania ferromagnetyczne wynikają z oddziaływania superwymiennego pomiędzy jonami magnetycznymi za pomocą nośników (dziur). W ZnO typu n ferromagnetyzm może być zaobserwowany, ale tylko w bardzo niskich temperaturach.

Bezpośrednie oddziaływania w materiale pomiędzy jonami Mn są antyferromagnetyczne, z temperaturą Neela ok. 100 K. Zaś oddziaływania ferromagnetyczne są otrzymywane przez wprowadzanie do materiału dziur, co także wyliczył i przedstawił w swoich pracach K. Sato^{33,34}. Pokazał on, iż przy wprowadzeniu 25% manganu do tlenku cynku, bez dodatkowych nośników, w wyniku oddziaływań antyferromagnetycznych powstanie stan tzw. szkła spinowego. Dopiero zaś po wprowadzeniu dziur zaczyna stabilizować się faza ferromagnetyczna w ZnMnO.

Wśród metali przejściowych, Mn²⁺ jest jednym z najciekawszych kandydatów do domieszkowania ZnO w celu otrzymania materiału o własnościach magnetycznych. Argumenty, potwierdzające powyższe, wymienione są w obszernej pracy przeglądowej dotyczącej ZnO (Ü. Özgür et al³⁵). Po pierwsze, Mn²⁺ jest domieszką elektrycznie neutralną w związkach II-VI. Jednocześnie ma on dokładnie w połowie zapełnioną powłokę 3d. Z tego powodu jon manganu 2+ ma relatywnie duży moment magnetyczny

³² T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **281**, 951 (1998).

³³ K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn J. Appl. Phys.* **39**, L555 (2000).

³⁴ K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica B* **308**, 904 (2001).

³⁵ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Džan, V. Avrutin, S. -J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

($S=5/2$ i $L=0$). Ponadto jego promień jonowy (0.66\AA) jest bardzo zbliżony do wartości promienia jonowego Zn^{2+} (0.60\AA). Dlatego też, Mn^{2+} względnie łatwo podstawia się w miejsce pierwiastków z grupy II w strukturze blendy cynkowej jak i wurcytu. Z.W. Jin³⁶ pokazał, że dzięki tym cechom limit równowagowy rozpuszczalności Mn w ZnO wynosi kilkanaście procent. W przypadku związków III-V limit rozpuszczalności wynosi tylko 5%. Ponadto Fukumura et al.³⁷ pokazał, iż przy wykorzystaniu niskotemperaturowego wzrostu można wprowadzić aż 35% manganu, bez silnej zmiany jakości krystalicznej stopu.

Okazuje się, że w praktyce, otrzymanie jednorodnego stopu ZnMnO typu p jest bardzo skomplikowanym zagadnieniem. Do dziś wokół tego tematu istnieje wiele kontrowersji. Dużym utrudnieniem jest fakt, iż nieintencyjnie domieszkowane ZnO jest silnie typu n (zostało to opisane w rozdziale(2.1)). Do zredukowania ilości nośników (elektronów) mamy do wyboru dwie grupy akceptorów. Te, które wbudowują się w miejsce Zn, tzn. pierwiastki z grupy I, takie jak Li, Na czy K oraz te, które zastępują O, tzn. pierwiastki grupy V, takie jak N, P i As³⁸. Pierwiastki grupy I tworzą bardzo głębokie stany akceptorowe o energiach jonizacji kilkaset meV, a więc dużo większych niż $k_{\text{B}}T$ w temperaturze pokojowej³⁹. Powoduje to, że w temperaturze pokojowej tak domieszkowany materiał jest wysokooporowy. Pierwiastki z grupy V, wydają się bardziej obiecujące, jednakże ich rozpuszczalność w materiale nie osiąga jeszcze poziomu niezbędnego do osiągnięcia wysokiej temperatury Curie (potrzebne jest 10^{20} dziur na cm^3 w temperaturze pokojowej). W zakończonej ostatnio pracy doktorskiej pani Ewy Przeździeckiej (mgr E. Przeździecka – rozprawa doktorska, IFPAN 2008) osiągnięto już 10^{19} cm^{-3} , co jest niezwykle obiecującym rezultatem.

³⁶ Z. Jin, M. Murakami, T. Fukumura, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and H. Koinuma, [J. Cryst. Growth](#) **214/215**, 55 (2000).

³⁷ N. Y. Garces, L. Wang, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, and D. B. Eason, *J. Appl. Phys.* **94**, 519 (2003).

³⁸ D.C. Look, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S55 (2005).

³⁹ C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 3027 (2007).

W pracach dotyczących ZnMnO, które publikowane są od roku 2000, nadal istnieje wiele nieścisłości. Niejednoznaczne informacje ukazywały się na temat pochodzenia ferromagnetycznej fazy w ZnMnO, ponieważ obserwowano oddziaływania FM w ZnMnO nieprzewodzącym^{40,41} a nawet w ZnMnO typu n^{42,43}. Ponadto, sprzeczne były same wartości temperatury Curie dla ZnMnO, otrzymane i opisane przez różne grupy. I tak, np. C.Liu⁴⁴ w swojej pracy przeglądowej dotyczącej ZnMnO pisze o temperaturach Curie zawierających się w szerokim przedziale (od 30 K do 550 K). Również Ü. Özgür et al⁴⁵ zwraca uwagę, iż własności magnetyczne DMS'ów, w tym ZnMnO, zależą od metody ich otrzymywania. T. Fukumura⁴⁶ wskazuje, iż najbardziej prawdopodobną przyczyną kontrowersji, dotyczących magnetycznych własności ZnO:TM, może być niepełna charakterystyka badanego materiału. Oznacza to, że kluczową kwestią jest to czy otrzymany materiał posiada jednorodnie rozłożone atomy Mn, czy też jego skupiska, wytrącenia lub obce fazy, które są odpowiedzialne za różne własności magnetyczne. Jednym z wyrazistych przykładów potwierdzających powyższe wnioski, jest praca P. Sharma et al.⁴⁷, który opublikował raport zawierający między innymi informację o otrzymaniu ferromagnetycznego ZnMnO w postaci spiekanych palet. Otrzymał on ZnMnO za pomocą spiekania (w temperaturze powyżej 500°C) proszków ZnO i MnO₂. Jego praca wywołała szeroką dyskusję, pojawiły się raporty również krytykujące jego wyniki. Między innymi, w odpowiedzi na wyniki Sharma'y, ukazała się praca M. A. García et

⁴⁰ S. W. Jung et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002).

⁴¹ H. Schmidt et al., *Superlattices and Microstructures* **39**, 334 (2006).

⁴² N. A. Theodoropoulou et al., *Solid-State Electron.* **47**, 2231 (2003).

⁴³ Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. G. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, and T. Steiner, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2292 (2004).

⁴⁴ C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **16**, 555 (2005).

⁴⁵ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C.Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S.Dğan, V. Avrutin, S. -J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

⁴⁶ T. Fukumura, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 62 (2004).

⁴⁷ P. Sharma et al., *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).

al.⁴⁸. Pokazał on, iż to, co otrzymał Sharma w rzeczywistości nie było jednolitym stopem ZnMnO, ale materiałem złożonym z ziaren ZnO i MnO₂, na których styku powstały związki tlenków manganu z Zn. Ferromagnetyzm obserwowany przez Sharma wynikał, więc ze współlistnienia na granicy ziaren Mn w stanie ładunkowym 3+ i 4+. Ponadto MnO₂ użyty, jako prekursor Mn jest bardzo „niebezpieczny”, ponieważ w wysokich temperaturach przechodzi w inne stopnie utlenienia tworząc nowe tlenki.

Tabela 1. Temperatry oraz schemat tworzenia się magnetycznych tlenków manganowych (AFM – antyferromagnetyk, FM- ferromagnetyk, * – jako faza większościowa, ** – jako faza mniejszościowa).

Temperatura powstania [°C]	Schemat tworzenia się magnetycznych tlenków Mn	Faza magnetyczna
145 – 160	MnO ₂	MnO ₂ : AFM
530	MnO ₂ → MnO	MnO: AFM
630	MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ (**)	Mn ₂ O ₃ : AFM
850	MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ (*)	Mn ₂ O ₃ : AFM
1100	MnO ₂ → Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄ : FM lub ferrimagnetyczne

Tabela 1 zawiera zestawienie magnetycznych tlenków manganu oraz informację na temat ich powstawania. MnO, MnO₂, Mn₂O₃ wykazują uporządkowanie antyferromagnetyczne z temperaturą Neela, równą odpowiednio 116K, 84K oraz 76K⁴⁹. Mn₃O₄ w zależności od symetrii może być ferromagnetyczny (T_c = 43K) lub ferrimagnetyczne jako zniekształcony spinel (T_c = 46K) lub jako hausmannit (T_c = 40K)⁵⁰. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, iż tlenki te preferencyjnie tworzą się w temperaturach wyższych niż 500°C. Wiele z obserwowanych temperatur Curie, które mylnie przepisywane były ZnMnO pochodzą więc najczęściej od wytrąceń tlenków manganu. Ponadto istnieje również zagrożenie otrzymania w materiale wytrąceń takich jak np. związek ZnMn₂O₄ (T_c=1298K)⁵¹.

⁴⁸ M.A. García et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217026 (2005).

⁴⁹ S.W. Jung, S. –J. An, G.-C. Yi, C.U. Jung, S. –I. Lee, and S.Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4561 (2002).

⁵⁰ C. Liu, F. Yun, and H. Mokoc, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **16**, 555 (2005).

⁵¹ S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004).

W związku z powyższym, istotnym jest dokładniejsze przeanalizowanie jak Mn zachowuje się w ZnO. W szczególności, kluczowym staje się opracowanie technologii otrzymywania jednorodnego materiału ZnMnO.

Rozdział 2.3 Atomic layer deposition⁵²

Wprowadzenie

Metoda „osadzania z warstw atomowych” (Atomic layer deposition) wyróżnia się tym, iż strefa tworzenia fazy stałej została ograniczona do monomolekularnej warstwy adsorpcyjnej. Zostało to uzyskane za pomocą zastosowania naprzemiennych pulsów prekursorów do komory reakcyjnej. Ponadto, po każdym pulsie prekursora następuje usunięcie produktów ubocznych reakcji oraz niezaadsorbowanych cząsteczek z komory reakcyjnej, za pomocą pulsu gazu obojętnego. Powoduje to, że w fazie gazowej prekursory nie mają ze sobą kontaktu poza warstwą adsorpcyjną. Elementarny cykl ALD, prowadzący do powstania monowarstwy, wygląda następująco: „jeden partner reakcji, płukanie, kolejny partner reakcji, płukanie”. Aby uzyskać wymaganą grubość otrzymywanego materiału, cykl ten powtarzany jest wiele razy (nawet do kilkudziesięciu tysięcy razy).

Podstawowe cechy, które bezpośrednio wiążą się z zaletami technologii ALD to przede wszystkim:

- Samoograniczający się proces wzrostu – implikuje to, że grubość warstwy zależy tylko od ilości cykli, dzięki temu łatwo można kontrolować grubość materiału.

⁵² Rozdział ten został opracowany na podstawie następujących artykułów przeglądowych:

T. Suntola, in: *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 3, p. 601, Ed. DTJ Hurle, Elsevier, Amsterdam, (1994).

M. Ritala and A. Leskelä in: *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, p. 103 HS Nalwa, Editor, Academic Press, San Diego, CA (2001).

T.Suntola, *Mater.Sci. Rep.* **4**, 261 (1989).

- Kontakt reagentów następuje dopiero przy substracie – eliminuje to reakcje w fazie gazowej, dzięki czemu można stosować prekursory o wysokiej reaktywności.
- Szerokie tzw. okno procesu – pozwala na tworzenie wielowarstwowych struktur w ciągłym procesie przy dużej wydajności materiału.
- Tempo wzrostu nie zależy od jednorodności strumienia prekursorów w czasie jak i przy substracie – dlatego też, źródła w postaci ciał stałych, które często mają wolne tempo sublimacji, łatwiej można zastosować w technice ALD niż w innych pokrewnych technikach.

Metoda ALD daje możliwości otrzymywania wysokiej jakości materiałów w niskich temperaturach⁵³. Przy odpowiednim dopasowaniu warunków, proces wzrostu przebiega w tzw. nasyceniu. W takim przypadku proces wzrostu jest stabilny i przyrost grubości jest taki sam w każdym z cykli osadzania. Taki, samoograniczający się mechanizm wzrostu, pozwala na otrzymywanie cienkich warstw z zaplanowaną grubością na dużych powierzchniach⁵⁴ oraz struktur wielowarstwowych⁵⁵.

Ograniczenia, jakie niesie ze sobą technologia „osadzania z warstw atomowych”, to przede wszystkim wolne tempo wzrostu. W najlepszym przypadku otrzymujemy jedną monowarstwę na cykl. Typowe zaś, tempo osadzania to 100 – 300 nm na godzinę. Maksymalne tempo wzrostu, jakie można osiągnąć to 1 – 2 μm na godzinę i tylko specjalnie zaprojektowane reaktory umożliwiają otrzymanie takiego tempa wzrostu. Wadę tę rekompensuje możliwość przeprowadzania procesów z substratami o dużych powierzchniach. Małe tempo wzrostu nie musi oznaczać niskiej wydajności, gdyż ta druga cecha jest rozpatrywana pod względem objętości (grubość x powierzchnia) otrzymanego materiału.

⁵³ T.Suntola, *Mater.Sci. Rep.* **4**, 261 (1989).

⁵⁴ M.Ritala, M.Leskelä, J.-D. Dekker, C.Mutsaers, P.J. Soininen, J. Skarp, *Chem. Vap. Depos.* **5**, 7 (1999).

⁵⁵ K.Kukli, M.Ritala, M.Leskelä, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (1996) 3737.

Nadana przez twórców nazwa „Epitaksja warstw atomowych” może wzbudzać pewne wątpliwości, gdyż termin „epitaksja” odnosi się do wzrostu czysto krystalicznych warstw na krystalicznych substratach. W związku z tym, coraz częściej używane jest określenie „osadzanie warstw atomowych”, ponieważ bardziej ogólnie odnosi się do zjawiska wzrostu warstw. Ze względu na to powstało wiele synonimów dla ALD bazujących na tej metodzie np.:

- Atomic layer growth –ALG
- Atomic layer chemical vapor deposition - ALCVD
- Digital layer epitaxy – DLE
- Molecular layering – ML
- Molecular layer epitaxy – MLE

Atomic layer deposition różni się, od innych metod wzrostu warstw z fazy gazowej, nie tylko odseparowaniem prekursorów, ale również sposobem kontrolowania samego wzrostu. Istnieją dwa konwencjonalne podejścia do procesów w fazie gazowej:

1. Molecular beam epitaxy (MBE) i pokrewne metody,
2. Chemical vapour deposition (CVD) w różnych odmianach (niskie ciśnienie, metaloorganiczna, plazma itd.).

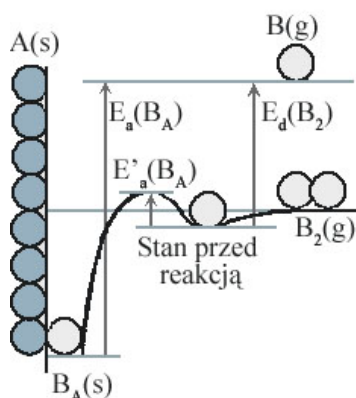
Procesy te, można zaliczyć do metod wzrostu kontrolowanych przez strumień reagentów. Oznacza to, że stopień wzrostu jest kontrolowany przede wszystkim przez intensywność strumieni reagentów. ALD może być zakwalifikowane do procesów kontrolowanych przez powierzchnię wzrastającej warstwy, co oznacza, że wydajność wzrostu jest kontrolowana poprzez stan powierzchni substratu, a nie strumień reagentów. Jest to najbardziej charakterystyczna cecha ALD. Podczas każdej sekwencji reakcje powierzchniowe zostają nasycone, co powoduje tzw. wewnętrzną kontrolę wzrostu in situ. Dzięki temu, grubość warstwy może być zaplanowana poprzez zliczenie

sekwencji w całym procesie. W przypadku technik MBE, CVD i pokrewnych, aby zapewnić jednorodną grubość materiału, należy kontrolować jednorodność strumienia reagentów w stosunku do całej powierzchni substratu. W ALD natomiast wystarczy dostarczyć reagent (w odpowiedniej dla procesu ilości) do każdej z części powierzchni substratu. Ponadto istotnym wymogiem w procesach ALD, jest zapewnienie szybkich pulsów reagentów, uzupełnionych o efektywne „płukanie” pomiędzy sekwencjami dawkowania reagentów. MBE jak i CVD może działać w modzie ALD pod warunkiem, że istnieje możliwość przełączania strumieni reagentów.

2.3.1 Mechanizm procesów ALD

Podstawowa idea ALD oparta jest na sekwencyjnej procedurze reakcji, dążących do pełnego pokrycia powierzchni substratu monowarstwą, podczas każdego kroku reakcji. Najczęściej, adsorpcja i desorpcja atomów lub molekuł na powierzchni jest opisywana przez model Langmuir’a. Najprościej rzecz ujmując, model ten zakłada, że adsorpcja molekuly jest niezależna od występowania innej adsorbowanej molekuly. Jeżeli ograniczyć analizę zjawiska formowania wiązań, do jednego typu wiązań powstającego w danym czasie, rozumowanie Langmuir’a będzie prawidłowe. Oznacza to, że dla każdego typu wiązań dostępnych dla konkretnej molekuly możemy zdefiniować energię aktywacji formowania wiązań oraz energię desorpcji. W dokładnej analizie zjawiska powstawania monowarstw, należy brać pod uwagę potencjalne efekty wpływające na energię aktywacji i desorpcji, a wynikające z obecności najbliższych, sąsiednich już zaadsorbowanych molekuł. Energia aktywacji, desorpcji oraz reakcje na powierzchni są zilustrowane na rysunku 2.3.1⁵⁶.

⁵⁶ Rysunek na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995),

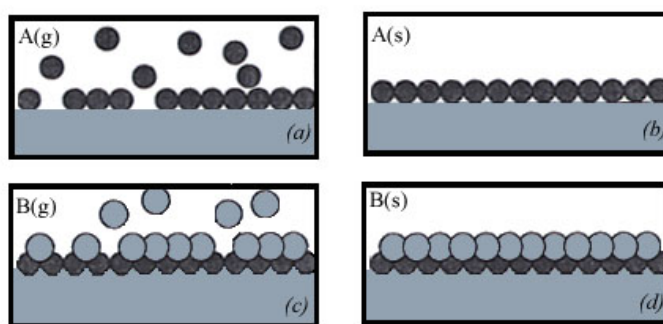


Rys. 2.3.1. Model Langmuir'a: $E_a(B_A)$ – energia wiązania chemicznego atomu B na powierzchni A(s); $E_d(B_2)$ energia dysocjacji molekuly B_2 ; $E'_a(B_A)$ – stan przed reakcją chemiczną; energia adsorpcji fizycznej atomu B na powierzchni A.

Reagentami w procesach mogą być pierwiastki chemiczne lub związki chemiczne, wtedy reakcje, jakie zachodzą na powierzchni są odpowiednio reakcjami addytywnymi lub reakcjami wymiany. Procesy, wykorzystujące reakcje wymiany pomiędzy związkami reagentów, generalnie mogą być przeprowadzone na dwa sposoby. Pierwszy sposób obejmuje dwa etapy: reakcje dodające monowarstwę składające się z pierwiastków, potrzebnych do wzrostu materiału oraz z ligandów, a także oddzielną sekwencję redukującą, która uaktywnia powierzchnię dla nowej monowarstwy. Sekwencją redukującą może być reakcja chemiczna prowadząca do uwolnienia lub wymiany ligandów, a to z kolei prowadzi do całkowitego pokrycia powierzchni pożądanym składnikiem. Uwolnienie ligandów, nastąpić może również poprzez dostarczenie dodatkowej energii do powierzchni za pomocą fotonów lub za pomocą podgrzania powierzchni. W drugim sposobie, podczas reakcji wymiany na powierzchni, używa się pary reagentów, gdzie każdy z nich dodaje monoatomową warstwę materiału, który to chcemy otrzymać, np. para skomponowana z halogenku i wodoru może spełniać takie wymagania.

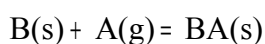
Reakcje addytywne z użyciem elementarnych prekursorów

Addytywny wzrost w ALD jest oparty na użyciu pierwiastków A i B do stworzenia związku AB, czyli reakcji syntezy. Ten mod w ALD jest możliwy, gdy ciśnienia par pierwiastków A i B spełniają warunki wystarczające do koniecznego transportu pary w temperaturze wzrostu. Przykładami udanych addytywnych procesów ALD są przeprowadzone procesy otrzymywania związków II-VI, takich jak ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe⁵⁷. Cykl wzrostu z addytywnej sekwencji został zilustrowany na rysunku 2.3.2⁵⁸. W naszym laboratorium „wzrastamy” w ten sposób ZnS i ZnSe.



Rys. 2.3.2. Cykl wzrostu przy wykorzystaniu reakcji addytywnej pomiędzy atomami A i B: (a) faza I – atomy A w postaci gazowej są adsorbowane na powierzchni; (b) powierzchnia całkowicie pokryta A(s) i następuje faza II płukania; (c) faza III – adsorpcja atomów B; (d) utworzona powierzchnia B(s), następuje płukanie; (e) faza I kolejnego cyklu – adsorpcja atomów A(g);

By stworzyć monowarstwę atomu A(s) (s oznacza stan stały) na powierzchni zbudowanej z atomów B(s), do powierzchni B(s) musi dojść strumień A(g) (g oznacza stan gazowy):

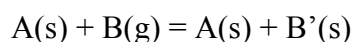


Reakcja zatrzyma się, gdy powierzchnia B(s) jest w pełni przekonwertowana w powierzchnię BA(s), co jest równoważne z powstaniem monowarstwy A(s) na pierwotnej powierzchni. Istotne jest, by zapobiec kondensacji par A(g) w A(s), poprzez

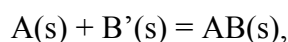
⁵⁷ M. Ritala and A. Leskelä in: *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, p. 103 HS Nalwa, Editor, Academic Press, San Diego, CA (2001)

⁵⁸ Rysunek na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995).

np. dobranie odpowiednio wysokiej temperatury reakcji. W następnym kroku kluczowa jest stabilność uformowanej powierzchni A(s) na tyle, by utrzymała się aż do przeprowadzenia reakcji z parą B(g). Jest to opisane jako przejście pary B(g) w stan prekursora B'(s):



i występującej po niej reakcji powierzchniowej:

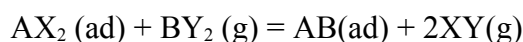


która tworzy nową powierzchnię B(s) niezbędną do kolejnego cyklu. Podczas desorpcji, energia wiązania pomiędzy atomami A i powierzchnią B(s) musi być wyższa niż energia wiązania pomiędzy atomami A i powierzchnią A(s). Biorąc pod uwagę ten warunek, temperatura procesu jak i czas sekwencji powinny zostać ustalone tak, by zachodziła desorpcja atomów A z powierzchni A(s), a nie z powierzchni B(s). W rzeczywistości, energia wiązania atomów A na powierzchni B(s) może być funkcją „gęstości zapełniania” lub rekonstrukcji powierzchni BA(s). W związku z tym, nasycenie reakcji powierzchniowej niekoniecznie daje w rezultacie pokrycie powierzchni „pełną monowarstwą”, ale objawia się w „częściowej monowarstwie”, zależnej od najbardziej sprzyjających warunków energetycznych. Tempo wzrostu oraz stopień pokrycia powierzchni mogą się zmieniać w zależności od temperatury. W przypadku kryształów jest to widoczne, jako skoki w tempie wzrostu na cykl w zależności od temperatury.

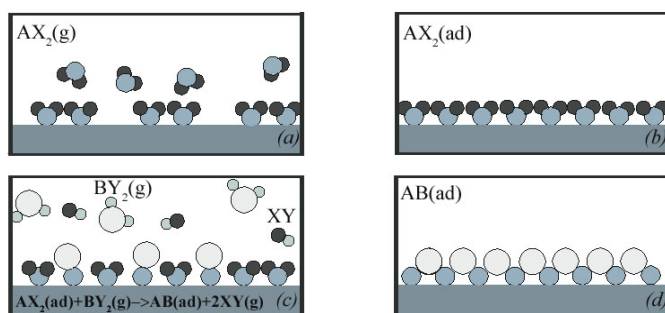
Reakcje wymiany przy użyciu związków chemicznych, jako reagentów

Zastosowanie związków, jako reagentów poszerza możliwości wykorzystywania ALD do tworzenia materiałów, gdzie ciśnienia par pierwiastków są zbyt niskie by użyć je w modzie reakcji addytywnych. Podstawowym warunkiem przy wyborze reagentu jest uzyskanie optymalnego ciśnienia pary oraz stabilności chemicznej w temperaturze

procesu. Niskie ciśnienie pary reagentu prowadzi do wolnych procesów, zwłaszcza podczas wykorzystywania substratów o dużej powierzchni. W przypadku modu reakcji addytywnych, pełne pokrycie monowarstwy jest najczęściej uzależnione od najbardziej korzystnej energetycznie rekonstrukcji powierzchni uformowanej w każdej sekwencji reakcji. W przypadku reakcji wymiany, nasycenie gęstości pokrycia powierzchni jest również zależne od zachodzącej rekonstrukcji powierzchni, ale może być też uzależnione od rozmiarów fizycznych ligandów reagentów. Ligandy spełniają ważną rolę w reakcjach powierzchniowych. Z tego powodu wybór reagentów w postaci konkretnych związków ma duży wpływ na sukces procesu ALD. Najprostszy schemat reakcji dla związku AB z reagentów AX_n i BY_k został przedstawiony na rys. 2.3.3⁵⁹ i może być opisany przez równanie (dla $n = k = 2$):



Przebieg reakcji jest kompletny, jeżeli na powierzchni pojawia się termiczna desorpcja ligandów. Tempo sekwencji (pulsy reagentów i gazu obojętnego) może wpływać na przebieg reakcji. Szybkie sekwencje mogą w pełni wykorzystać oddziaływania ligandów i niektóre reakcje wymiany w procesie.



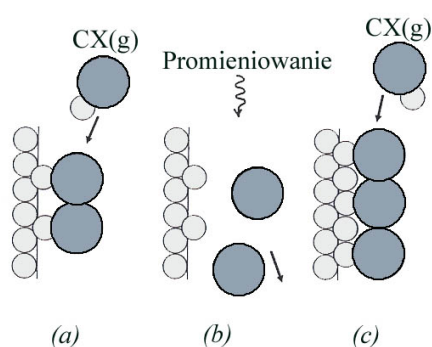
Rys. 2.3.3. Tworzenie warstwy AB przy użyciu reakcji wymiany $AX_2(ad) + BY_2(g) \rightarrow AB(ad) + 2XY(g)$, (ad) oznacza warstwę adsorpcyjną, (g) – fazę gazową, (s) – fazę stałą.

Wolne sekwencje mogą spowodować stworzenie powierzchni A(s) i/lub B(s) zamiast AB(ad). Dzieje się tak na skutek termicznej desorpcji ligandów w każdej sekwencji, co

⁵⁹ Rysunek na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995),

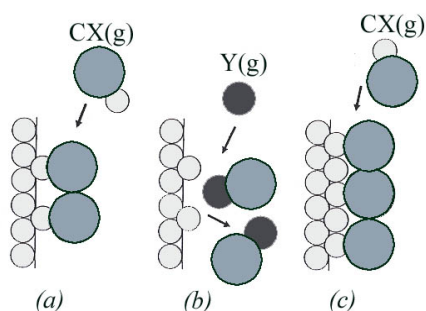
obniża wydajność reakcji powierzchniowych. Z drugiej strony, uwolnienie ligandów każdego z reagentów nie powinno zachodzić jednocześnie. W celu kontrolowania uwolnienia ligandów, w pewnych sytuacjach, potrzebne są dodatkowe bodźce, np. chemicznie aktywny gaz nośny H_2 – w roli gazu transportującego może wspomagać uwalnianie grup metylowych, które pozostawia wodorowe zakończenia na powierzchni (tzw. proces pasywacji). Poza aktywnym gazem nośnym można wykorzystać dodatkową energię (np. fotony – rys. 2.3.4⁶⁰) lub dodatkowy krok reakcji (rys. 2.3.5⁵⁹). Pełne lub częściowe uwolnienie ligandów w sekwencjach ALD czyni proces zależnym zarówno od temperatury, jak i czasu sekwencji. Ligandy znajdujące się na powierzchni spełniają równie ważną rolę w zakończeniu nienasyconych wiązań oraz w zapobieganiu rekonstrukcji powierzchni.

Wysoka reaktywność reagentów jest korzystna w procesach ALD, a co za tym idzie energia aktywacji, każdej reakcji powierzchniowej powinna być niska. W skali atomowej, niska energia aktywacji oznacza duże prawdopodobieństwo zajścia reakcji podczas uderzenia molekuly gazu w powierzchnię. Makroskopowo, niska energia aktywacji prowadzi do szybkiej reakcji i dużej wydajności reagentów.



Rys. 2.3.4. Schemat uwalniania ligandów przy pomocy dodatkowej energii (a) warstwa atomów C z ligandami; (b) Uwolnienie ligandów zapomocą promieniowania; (c) kolejny krok reakcji prowadzący do pokrycia warstwy atomami C z ligandami

⁶⁰ Rysunek na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995).



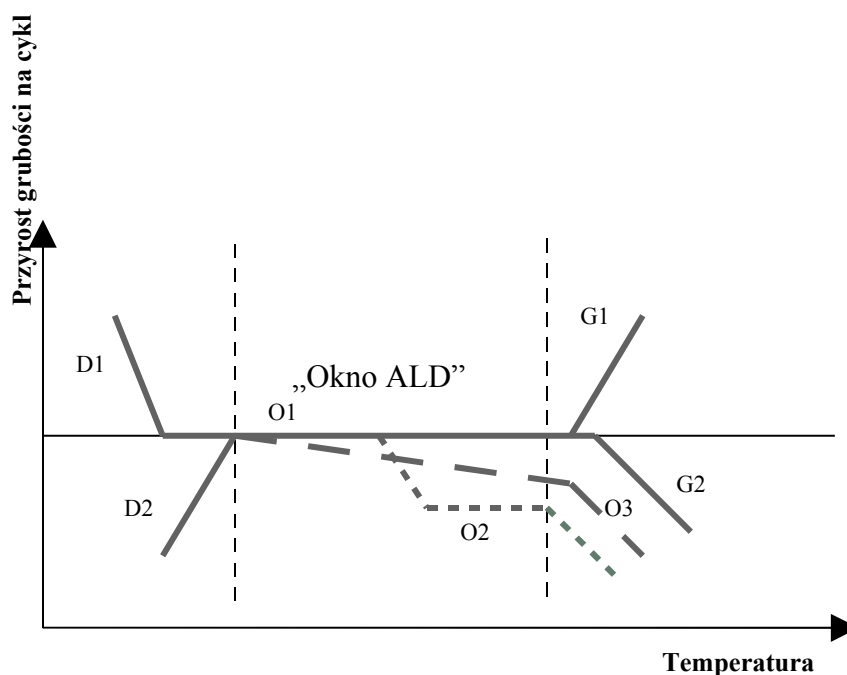
Rys. 2.3.5. Schemat uwolnienia ligandów z powierzchni przy pomocy dodatkowej reakcji: (a) warstwa atomów C wraz z ligandami atomów X; (b) wprowadzenie atomów Y, które reagują z ligandami atomów X; (c) kolejny krok reakcji prowadzącej do pokrycia powierzchni atomami C i powrót do sytuacji w (a)

Do monitorowania procesu *in situ* może posłużyć spektrometr masowy lub detektor gazowy, umieszczony zaraz za podłożem, tak by badać produkty reakcji.

Okno procesu

Najważniejszym z parametrów, umożliwiającym kontrolowanie mechanizmu pokrycia powierzchni w procesach ALD, jest temperatura procesu. Ogólny wpływ temperatury na charakter wzrostu może być zilustrowany poprzez wprowadzenie pojęcia okna temperaturowego procesu ALD, przedstawionego na rys. 2.3.6⁶¹.

⁶¹ Rysunek na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995).



Rys. 2.3.6. Okno procesu ALD

W „oknie ALD” wyróżniamy 3 obszary:

1) Dolne limity temperaturowe:

D1: Kondensacja objętościowa. Temperatura substratu musi być na tyle wysoka by zapobiec kondensacji któregośkolwiek z reagentów. To się również odnosi do produktów ubocznych rozkładu reagentów. Jeżeli kondensacja zajdzie na monowarstwie, istnieje szansa wzbudzenia jej w stan lotny, za pomocą dodatkowej energii (np. fotony) czy reakcji chemicznej.

D2: Energia aktywacji nie została osiągnięta. W niektórych typach reakcji należy zapewnić dodatkową energię (promieniowanie, pobudzenie termiczne) by podwyższyć energię aktywacji.

2) Okno ALD:

O1: Pokrycie pełnej warstwy na cykl.

O2: Nasycenie reakcji powierzchniowej następuje przy częściowej monowarstwie. Zachodzi to w sytuacji, w której np. rozmiary molekuł reagentów lub ligandów są zbyt duże, lub gdy dla adsorbowanego atomu energetycznie korzystniejsza jest sytuacja, gdy w najbliższym sąsiedztwie nie ma innych atomów.

O3: Gęstość nasycenia warstwy zmniejsza się wraz z rosnącą temperaturą – charakterystyczne dla nieorientowanych powierzchni takich jak w polikrystalicznych czy amorficznych materiałach.

3) Górne limity temperaturowe:

G1: Kompensacja objętościowa. Następuje rozkład reagentu na nietotne produkty. Jest to typowy mechanizm limitujący proces ALD w wyższych temperaturach, obserwowany na przykład dla wzrostu GaAs przy użyciu metaloorganicznych reagentów.

G2: Utworzona monowarstwa nie jest zbyt stabilna i odparowuje, obserwowany jest spadek wskaźnika wzrostu na cykl wraz ze wzrostem temperatury.

2.3.2 Budowa reaktora ALD i zasady działania

Reaktor pracujący w środowisku przepływu gazu

W budowie reaktora ALD można wyróżnić podstawowe elementy:

- Źródło gazu nośnego
- Źródła dla prekursorów
- Zawory kontrolujące przepływ i sekwencyjność
- Komora reakcyjna
- System kontrolujący temperatury źródeł reagentów, komory reakcyjnej i substratu, (jeżeli jest podgrzewany)
- Pompa próżniowa

Na pewną dowolność w projektowaniu reaktora pozwala wcześniej już wspomniany brak wymogu, co do jednorodności strumienia prekursora. Czynnikiem regulującym płukanie oraz pozbywanie się produktów ubocznych, jest stałe podgrzewanie ścianek kanałów doprowadzających do komory reakcyjnej, jak i samej komory. Pozwala to na uniknięcie kondensacji reagentów na ściankach. Jest to szczególnie istotne przy wzroście tlenków, gdzie najczęściej używanym prekursorem tlenu jest woda. Konsekwencją podgrzewania jest wysoka wydajność prekursorów. W reaktorze z wysoką próżnią oraz z zimnymi ściankami, przed wypompowaniem zachodzi najwyżej kilka zderzeń molekuł prekursora z powierzchnią substratu. Ogranicza to prawdopodobieństwo zajścia reakcji. W reaktorach typu „przemieszczającej się fali” („traveling wave”) wykorzystuje się wielokrotne zderzenia molekuł reagentów z podłożem. Konkretnie rzecz ujmując, gdy nie nastąpi reakcja między powierzchnią substratu, a atomem lub molekułą reagentu, to dzięki wysokiej temperaturze wokół podłoża (tzw. hot-wall system) mają szansę „powrócić” i „przyczepić się” do podłoża. W rezultacie więc, daje to wysoką wydajność procesu, przyspiesza nasycenie reakcji powierzchniowych, a tym samym przyspiesza cały proces.

Prekursory⁶²

Podstawowym warunkiem sukcesu, przeprowadzania procesów sekwencyjnego osadzania warstw atomowych, jest odpowiedni dobór prekursorów (w reakcjach chemicznych zwanych reagentami). Mechanizm ALD, jest mniej wrażliwy na wahania strumienia prekursora, z tego względu prekursory w fazie stałej będą łatwiej adaptowane niż w CVD. Takie prekursory mają jednak swoje wady. Po pierwsze, ich źródła umieszczone są w środku reaktora ALD, więc uzupełnianie ich musi następować

⁶² Prekursor jest to związek chemiczny uczestniczący w reakcji chemicznej, w wyniku której powstaje nowy związek (dla przykładu, H₂O może być prekursorem tlenu, zaś dla Zn prekursorem może być ZnCl i w wyniku reakcji chemicznej powstanie ZnO).

po każdym procesie, co jest żmudne zwłaszcza w skali przemysłowej. Po drugie, jeżeli prekursor jest w postaci drobnego, lekkiego proszku, to może się on w niewielkiej ilości przedostać do substratu podczas niewłaściwej sekwencji i spowodować defekty. Powyższe przyczyny sugerują więc, iż w miarę możliwości powinny być preferowane prekursory w stanie gazowym lub ciekłym.

Wzrost cienkich warstw metodą ALD można zaliczyć do procesów samoograniczających się, poprzez nasycanie reakcji powierzchniowych, inaczej mówiąc, poprzez całkowite zapełnianie powierzchni substratu w cyklu. Jest to możliwe tylko przy użyciu prekursorów stabilnych chemicznie, ale w temperaturach panujących w reaktorze. Rozkład jest reakcją aktywowaną termicznie, stąd stopień rozkładu prekursora wzrasta gwałtownie wraz ze wzrostem temperatury. Z drugiej strony, im dłuższy jest czas ekspozycji (przy stałej temperaturze) tym bardziej dominujące staje się zjawisko rozkładu. Tłumaczy to, dlaczego w procesach o długim, minutowym czasie ekspozycji, np. w procesach materiałów porowatych, rozkład jest obserwowany w znacznie niższych temperaturach niż w eksperymentach z szybkimi sekwencjami. Oczywistym jest, że w zależności od materiału i typu procesu, należy ustalić maksymalny dopuszczalny procent rozkładów.

W przeciwieństwie do technologii CVD, w procesach ALD pożądana jest kombinacja reagentów wydajnie (a nawet agresywnie) reagujących ze sobą. Dobór takich reagentów może zapewnić szybkie nasycenie reakcji i tym samym krótkie cykle jak i efektywną wydajność prekursorów. Z drugiej strony agresywnie reagujące ze sobą reagenty nie gwarantują przeprowadzenia pełnej reakcji, takiej po której nie zostałyby „zanieczyszczenia”. Ponadto w niskich temperaturach, w wyniku zajścia niepełnej reakcji, ligandy z prekursorów metalicznych mogą zostać przyłączone do warstwy. Podobnie, jak niemetaliczne prekursory np. H_2O czy NH_3 , mogą pozostawić „reszty” –

OH lub $-NH_x$. Ilość tych odpadów reakcji w warstwie maleje ze wzrostem temperatury, ale przy zbyt wysokiej temperaturze może nastąpić rozkład prekursorów produkujący nowe zanieczyszczenia reaktora.

Produkty uboczne reakcji powierzchniowych powinny być niereaktywne, przez co łatwe do usunięcia z komory reakcyjnej. Należy, więc dobierać reagenty nie tylko pod względem ich stabilności w temperaturze reakcji, ale również tak by produkty uboczne, przeniknęły do hodowanego materiału czy do podłoża. Ważną cechą prekursorów jest także ich czystość, zwłaszcza przy tworzeniu warstw półprzewodnikowych.

Źródła prekursorów można podzielić, ze względu na wartości ciśnienia par w temperaturze pokojowej, na dwie grupy:

- Źródła prekursorów, których ciśnienie par jest większe niż całkowite ciśnienie panujące w reaktorze (gazy, ciecze o wysokim współczynniku lotności);
- Źródła prekursorów, których ciśnienie par jest mniejsze niż całkowite ciśnienie panujące w reaktorze (ciała stałe);

W pierwszym przypadku, źródła są umieszczone na zewnątrz reaktora. Prekursory nie potrzebują pomocy ze strony gazu nośnego, gdyż jego rolę spełnia różnica ciśnień, a jedyną kontrolę sprawują zawory. Odnośnie drugiej grupy, mamy do czynienia z obojętnym gazem nośnym, który transportuje prekursor do komory reakcyjnej. Generalnie rzecz ujmując, dla prekursorów z niskim ciśnieniem par, ich źródła, kanały doprowadzające oraz systemy zaworowe są podgrzewane, tak by zapewnić efektywny transport.

Wymagana wartość ciśnienia par zależy od reaktora i od wielu czynników, takich jak geometria źródła, powierzchnia substratu i parametry przepływu. W reaktorach pracujących w środowisku przepływu gazu, ciśnienie par wynosi około 0.1 Tr – jest to wartość zapewniająca transport prekursorów w fazie gazowej do komory reakcyjnej.

Dawkowanie reagentów

Dawka reagentu potrzebna do uformowania monowarstwy w sekwencji reakcji, jest zależna od całkowitej powierzchni substratu oraz od gęstości nasycenia monowarstwy. Przy rozważaniu potrzebnej całkowitej ilości prekursora należy wziąć również pod uwagę jego efektywną wydajność, co z kolei zależy od:

- Struktury oraz parametrów używanego materiału
- Parametrów procesu, takich jak ciśnienie i prędkość przepływu gazu obojętnego
- Warunków wielokrotnych uderzeń i reaktywności, czyli prawdopodobieństwa zajścia reakcji przy pierwszym kontakcie z atomami podłoża.

Gęstość molekuł w gazie może być wyrażona, jako $\rho_N = \frac{p_R}{kT}$ (m^{-3}), gdzie:

p_R – częściowe ciśnienie reagentu w źródle, k – stała Boltzmanna, T – temperatura (wszystko w jednostkach SI).

Jednocześnie wymagana dawka reagentu może być wyrażona za pomocą częściowego

ciśnienia i objętości, jako $Aa_S = \frac{p_R V}{kTu}$, gdzie:

A (m^2) – powierzchnia substratu, a_S (molekuły/ m^2) – gęstość nasycenia powierzchni monowarstwy, V (m^3) to objętość dawki gazu zawierającej reagent o ciśnieniu częściowym p_R , u – czynnik zużycia materiału (zazwyczaj 0.1 – 0.8),

lub w sensie czasu sekwencji reakcji (w sekundach) i przepływu masy:

$t = 2.23 \times 10^{-21} \frac{Aa_S}{Fu}$, gdzie F – przepływ masy reagentu.

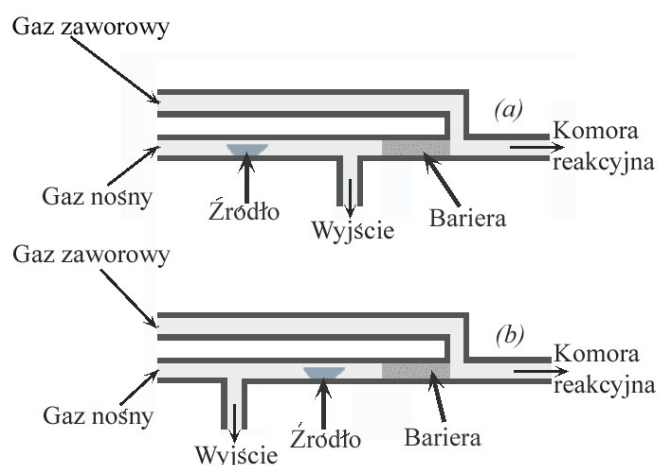
Typowa gęstość nasycenia powierzchni monowarstwy wynosi od 0.5×10^{19} do 1.5×10^{19} molekuł/ m^2 .

Obojętny gaz nośny i zaworowy

Reaktory typu MBE jak i CVD mogą pracować w modzie ALD, o ile są wyposażone w system zaworów umożliwiający przełączanie strumieni reagentów. Przełączanie reagentów w trakcie procesu, samo w sobie, nie kwalifikuje go do procesów ALD. Należy odpowiednio dobrać temperaturę substratu oraz zapewnić okresy płukania pomiędzy kolejnymi dawkami reagentów, są to warunki samoograniczającego się wzrostu. Najwięcej problemów może sprawić dawkowanie prekursora w stanie stałym, ponieważ wymaga podgrzania do temperatury dużo wyższej niż pokojowa i w konsekwencji mechaniczne zawory mogą nie spełniać swojej roli. Rozwiązaniem tego problemu jest użycie tzw. gazu zaworowego (valving gas), który spełnia rolę mechanicznych zaworów w reaktorach ALD – GF (Atomic layer epitaxy in gas flow). Reaktory te, są dostępne do celów komercyjnych, przemysłowych jak i badawczych. Zaprojektowano je tak, by zminimalizować czas sekwencji przy zachowaniu maksymalnej wydajności prekursorów. Do sekwencji płukania jak i do transportu prekursorów, wykorzystywany jest obojętny gaz, najczęściej azot. Ciśnienie panujące wewnątrz reaktora jest rzędu 1 – 10 Tora. W małych reaktorach, przeznaczonych do badań naukowych wskaźnik przepływu jest dziesięciokrotnie niższy niż w największych przemysłowych maszynach. Bardzo ważną kwestią jest czystość gazu transportującego, gdyż to on jest często źródłem zanieczyszczeń w materiałach. Wymagana czystość to 99,999%.

Schemat systemu opartego na przepływie obojętnego gazu, gdzie każdy kanał ze źródłem prowadzi do komory reakcyjnej jednocześnie połączonej z kanałem odprowadzającym z reaktora, został przedstawiony na rys. 2.3.7. Połączenie z kanałem odprowadzającym może być umiejscowione pomiędzy źródłem, a dojściem do komory reakcyjnej (rys. 2.3.7 a) lub za źródłem (rys. 2.3.7 b). W systemie tym wykorzystuje się

dwa przepływy gazu obojętnego: jeden jako gaz transportujący, a drugi jako zaworowy. W momencie, gdy prekursor nie jest transportowany ze źródła do substratu, przepływ gazu nośnego jest wyłączony, zaś przepływ gazu zaworowego włączony. Na rysunku 2.3.7⁶³ widać, iż gaz zaworowy spełnia jednocześnie dwie role: przeprowadza sekwencje płukania w komorze reakcyjnej oraz tworzy barierę przepływu. Bariera jest tak ustawiona, by przeciwstawiać się dyfuzji prekursora do komory reakcyjnej. W sytuacji, gdy prekursor jest transportowany ze źródła do komory reakcyjnej, gaz zaworowy jest wyłączony, zaś gaz nośny włączony. Przejścia te mogą być wykonane bardzo szybko z zastosowaniem zaworów umieszczonych w temperaturze pokojowej, niezależnie od temperatury źródła.



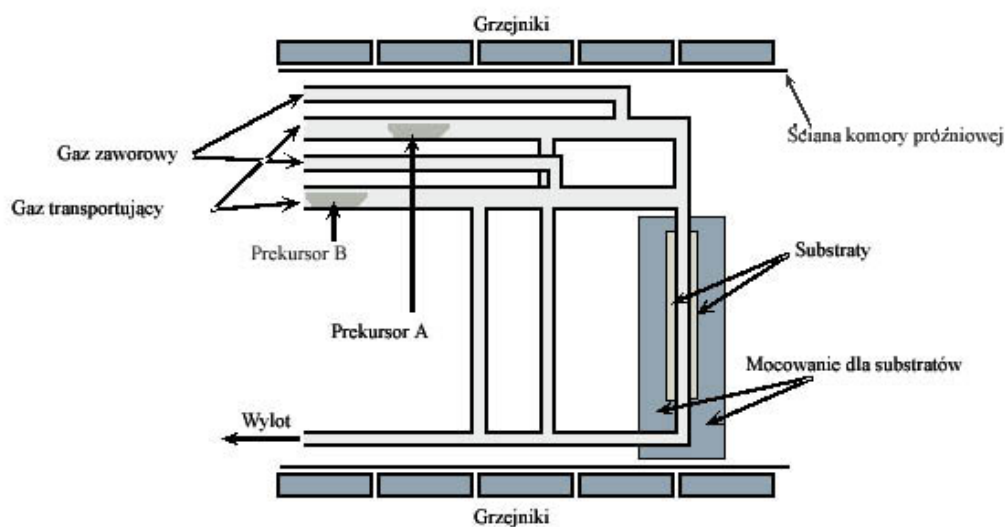
Rys. 2.3.7. Schemat systemu dwóch przepływów gazu zaworowego i transportującego, gdy (a) kanał odprowadzający znajduje się między źródłem a doprowadzeniem do komory reakcyjnej oraz (b), gdy odprowadzenie znajduje się przed źródłem.

Realizacja mechanizmu dwóch przepływów jest możliwa przy wykorzystaniu kanałów współosiowych.

⁶³ Rysunek na podstawie M. Ritala and A. Leskelä in., *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, p. 103 HS Nalwa, Editor, Academic Press, San Diego, CA (2001).

Komora reakcyjna

W reaktorach „przemierzającej się fali” substraty umieszczone są naprzeciw siebie, w odległości kilku milimetrów, a przestrzeń między nimi tworzy wąski kanał dla przepływających gazów. Schemat małego reaktora z jedną parą substratów oraz z dwoma źródłami prekursorów przedstawia rysunek 2.3.8⁶⁴. W praktyce używa się więcej kanałów doprowadzających prekursory, gdyż ułatwia to tworzenie wielowarstwowych struktur lub warstw złożonych z wielu komponentów. Całość, tzn. kanały, źródła, komora reakcyjna, są umieszczone wewnątrz komory próżniowej, na zewnątrz której znajdują się grzejniki. Temperatura rośnie od wlotów gazu do komory reakcyjnej, dzięki temu można każdy prekursor podgrzewać w innej, odpowiedniej dla niego, temperaturze.

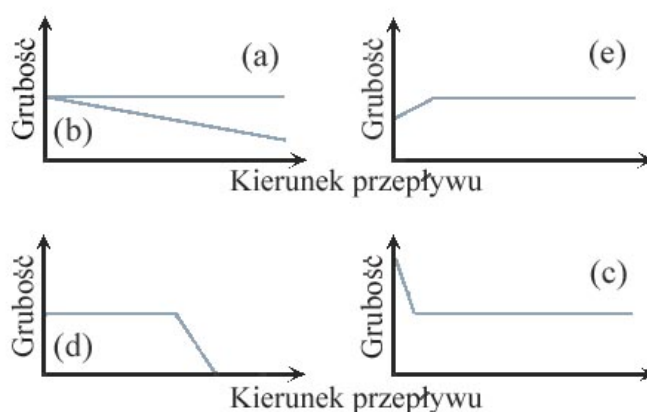


Rys. 2.3.8. Reaktor "przemierzającej się fali". Wewnątrz komory próżniowej mieszczą się kanały doprowadzające i zaworowe, źródła i sama komora reakcyjna.

W małych reaktorach do celów badawczych, czas płukania wynosi 0.1 s i jest to czas wystarczający na odseparowanie prekursorów, po to by nie zaburzyć jednorodności

⁶⁴Rysunek na podstawie M. Ritala and A. Leskelä in: *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, p. 103 HS Nalwa, Editor, Academic Press, San Diego, CA (2001).

warstwy lub też nie doprowadzić do reakcji w fazie gazowej. Dzięki tzw. „hot-wall system”, reakcje powierzchniowe zostają szybko nasycone, najczęściej wystarczy 0.2 s by pokryć powierzchnię. Gęstość molekuł reagentu stopniowo maleje podczas przepływu przy substracie, co jest konsekwencją reakcji powierzchniowych. Ale ze względu na wielokrotność uderzeń, wydajność materiału wciąż może być wysoka, pod warunkiem, że ilość tych zderzeń na jednostkę powierzchni będzie wyższa niż produkt reakcji oraz nasycenie gęstości monowarstwy na całej długości substratu. W wyniku tej własności możemy zaobserwować różne profile grubości warstwy materiału, które zostały przedstawione na rys. 2.3.9⁶⁵, zaś ich opis przedstawiono w tabeli 2Tabela 2⁶³.



Rys. 2.3.9. Profile grubości rosnącej warstwy w funkcji kierunku przepływu reagentów przy substracie

Tabela 2. Opis profili grubości

Profil	Przyczyna
(a) – Jednorodna grubość na całym podłożu	Idealne warunki procesu ALD
(b) – Grubość maleje równomiernie z kierunkiem przepływu	Niska reaktywność lub niewystarczająca dawka reagentów.
(c) – Dodatkowa grubość warstwy w	Reagenty w fazie gazowej doprowadzane

⁶⁵ Rysunek i tabela na podstawie: T.Suntola, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1st ed., Institute of Physics, London, (1995).

miejscu wlotu reagentów	są do komory reakcyjnej jednocześnie lub występują chemicznie reaktywne zanieczyszczenia.
(d) – Grubość gwałtownie spada do zera	Wysoka reaktywność lub niewystarczająca dawka reagentów.
(e) – Ubytek grubości przy wlocie reagentów do komory reakcyjnej	Warstwa adsorpcyjna jest niestabilna i nastąpiła desorpcja.

Mniej przyjemną konsekwencją, wielokrotnych zderzeń, jest duże prawdopodobieństwo adsorpcji produktów ubocznych reakcji powierzchniowych, które w konsekwencji mogą zmniejszyć tempo wzrostu.

Sekwencyjność reakcji, może być spełniona nie tylko przez układ zaworów kontrolujących strumienie reagentów, ale również przez umieszczenie podłoża na ruchomym uchwycie, który sekwencyjnie ekspozuje substrat na działanie strumieni różnych reagentów.

Zaletami tego typu mechanizmu są:

- Duża szybkość sekwencji
- Niezawodne operacje
- Łatwość dopasowania do różnego typu reagentów, włącznie z reagentami, które wymagają źródeł o wysokich temperaturach

Wadami systemu opartego na rotujących uchwytach podłoż, jest mniejsza łatwość przystosowania aparatury do osiągnięcia struktur wielowarstwowych lub kompleksowych np. supersieci. Przeskalowanie takich systemów do większych rozmiarów jest również trudniejsze niż w przypadku reaktorów z nieruchomym substratem.

2.3.3 Atomic layer deposition, jako metoda otrzymywania cienkich warstw ZnO

We wstępie do podrozdziału dotyczącego techniki ALD, wspomniałam, iż unikalność tej metody polega na wykorzystywaniu bardzo agresywnie reagujących ze sobą lub gwałtownie przechodzących chemisorpcję prekursorów. Własności chemiczne są jedną z najbardziej istotnych cech prekursorów⁶⁶. Użycie bardzo reaktywnych związków możliwe jest, dzięki naprzemiennym pulsom prekursorów do komory reakcyjnej, pomiędzy którymi następuje „płukanie” gazem obojętnym. W porównaniu

do techniki CVD i MOCVD, warstwy ZnO otrzymywane za pomocą ALD odznaczają się większą jednorodnością grubości na dużych powierzchniach i lepszą jakością strukturalną. B.Sang et al.^{67,68} podaje, że zastosowanie ALD i foto-ALD (podczas wzrostu ALD warstwa osadzana jest dodatkowo wystawiona na działanie promieniowania UV) pozwala na uzyskanie warstw o lepszych parametrach strukturalnych i elektrycznych niż w analogicznych procesach MOCVD i foto-MOCVD. T. Suntola już w 1989 roku zwracał uwagę na fakt, iż technika ALD jest bardziej wydajna i efektywna dla niskotemperaturowego osadzania warstw ZnO niż technika CVD⁶⁹. Pierwsze prace naukowe dotyczące otrzymywania ZnO za pomocą techniki osadzania z warstw atomowych, ukazały się już na początku drugiej połowy lat 80tych⁷⁰. Od tamtego czasu, ZnO (domieszkowane Al lub B) badane było ze względu na zastosowanie w fotowoltaice, jako transparentne, przewodzące elektrody lub jako

⁶⁶ M.Lesklä, M. Ritala, *Thin Solid Films* **409**, 138 (2002)

⁶⁷ B. Sang, A. Yamada and M. Konagai, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* **49**, 19 (1997).

⁶⁸ B.S.H. Sang, M.Konagai, *Jpn. J.Appl. Phys.* **35**, L602 (1996)

⁶⁹ T.Suntola, *Mater.Sci.Rep.* **4**, 261 (1989)

⁷⁰ M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, M. Lesklä, and L. Niinistö, *Thin Solid Films* **124**, 125 (1985)

warstwy przeciwodblaskowe⁷¹ do produkcji ogniw słonecznych. ALD jako metoda pozwalająca na otrzymanie jednorodnego pokrycia dużych powierzchni oraz ze względu na łatwość kontrolowania parametrów elektrycznych otrzymywanych warstw^{5,72} okazała się odpowiednią techniką wzrostu. Pod koniec lat 90tych R.F. Service opublikował w *Science*⁷³ pracę podkreślającą potencjał ZnO, jako materiału do diod laserowych UV. Od tamtej pory, ZnO ze względu na interesujące własności optyczne, budził coraz większe zainteresowanie, a technika ALD została wykorzystana do otrzymania wysokiej jakości warstw ZnO o kontrolowanych właściwościach optycznych^{74,75,76} oraz kryształów fonicznych ZnO⁷⁷.

Atomic layer deposition, dzięki temu, że jest techniką, która pozwala na kontrolę grubości w skali atomowej^{78,79} oraz na kontrolowanie własności fizycznych otrzymywanych materiałów, jest odpowiednią techniką do wytwarzania wielowarstwowych nanostruktur⁸⁰ ZnO/Al₂O₃.

Własności fizyczne i chemiczne tlenku cynku mogą być kontrolowane przez zastosowanie odpowiednich prekursorów. W większości przypadków do osadzania ZnO za pomocą techniki ALD, stosuje się dwuetylko cynk (DEZn) lub dwumetylko cynk (DMZn), gdyż związki te pozwalają na bardzo wydajny wzrost w niskich temperaturach. Warto tu podkreślić, iż na przestrzeni ostatniego dwudziestolecia ukazało się zaledwie kilka prac dotyczących, innych niż wyżej wymienione, prekursorów cynkowych do niskotemperaturowego wzrostu ZnO. Szczególnie mało

⁷¹ V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 34 (1994)

⁷² K.Saito, Y.Watanabe, K.Takashaki, T.Maturawa, B.Sang, M.Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 187 (1997).

⁷³ R.F. Service, *Science* **276**, 895 (1997).

⁷⁴ J.Lim, K.Shin, H.W.Kim, Ch.Lee, *Material Science and Engineering* **B107**, 301 (2004).

⁷⁵ J.Lim, Ch.Lee, *Thin Solid Films* **515**, 3335 (2007).

⁷⁶ K.Saito, Y. Yamamoto, A.Matsuda, S.Izumi, T.Uchino, K.Ishida, and K.Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 925 (2002)

⁷⁷ M.Scharrer, X.Wu, A.Yamilov, H.Cao, and R.P.H.Chang, *Applied Phys. Letters* **89**, 151113 (2005)

⁷⁸ S.M.George, A.W.Ott, J.W.Klaus, *J.Phys.Chem.* 100, 13121 (1996).

⁷⁹ T.Suntola, J.Hyvarinen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 177 (1985).

⁸⁰ J.W.Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, *Thin Solid Films* **414**, 43 (2002).

uwagi poświęcono, użytemu w moich badaniach, octanowi cynku (Zn(OAc)_2), a pobieżne raporty nie dają satysfakcjonujących wyników, gdyż pokazują, iż tak otrzymane warstwy są prawie amorficzne⁸.

Rozdział 2.4 Dyfrakcja rentgenowska⁸¹

Wprowadzenie

Promieniowanie rentgenowskie zostało odkryte w 1895 r. przez niemieckiego fizyka Roentgen'a, lecz dopiero w 1912 roku ustalono naturę tego promieniowania. W tym też roku, odkryto zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach i jednocześnie dowiedziono falowej natury tych promieni. Tym samym, zapoczątkowano nową metodę badań subtelnej struktury materii. Dyfrakcją rentgenowską można w sposób pośredni ujawnić szczegóły wewnętrznej struktury kryształów, o wymiarach rzędu angstroma, ponieważ promienie rentgenowskie mają długość fali leżącej w obszarze rzędu 0.05 – 0.25 nm. Promienie rentgenowskie obejmują zatem, w widmie elektromagnetycznym, obszar między promieniowaniem gamma i dalekim nadfioletem.

Promienie rentgenowskie o ciągłym rozkładzie widmowym powstają wtedy, gdy elektrony o dostatecznej energii kinetycznej zostają gwałtownie zahamowane. Promieniowanie otrzymuje się stosując lampy rentgenowskie, zawierające dwie metalowe elektrody: źródło elektronów (grzana katoda) i anodę. Między elektrodami utrzymuje się napięcie rzędu dziesiątek tysięcy woltów, powodujące silne przyciąganie ku anodzie elektronów, które uderzają w nią z bardzo wysoką energią. Tak wytworzone promieniowanie rentgenowskie rozchodzi się we wszystkich kierunkach. Jeśli e jest ładunkiem elektronu i V napięciem między elektrodami, to energia kinetyczna elektronów jest określona równaniem:

$$E_k = eV = \frac{1}{2}mv^2, \quad (1)$$

⁸¹ Rozdział ten powstał w oparciu o książki:

M.N. Rudden, J. Wilson, „*Elementy fizyki ciała stałego*”, PWN, Warszawa, (1975).

Z. Bojarski, M. Gigła, K. Stróż, M. Surowiec, „*Krytalografia*” PWN, Warszawa, (2007).

B.D. Cullity, „*Elements of X-RAY diffraction*” PWN, Warszawa, (1964).

„*Encyklopedia Fizyki Współczesnej*”, PWN, Warszawa, (1983).

gdzie m jest masą elektronu, a v jego prędkością tuż przed zderzeniem z anodą. W lampie rentgenowskiej, przy napięciu 30 kV, prędkość ta stanowi około 1/3 prędkości światła. Przeważająca część energii kinetycznej elektronów zderzających się z anodą przekształca się w ciepło, zaś mniej niż 1% zostaje przekształcony w promienie rentgenowskie. Nie każdy elektron jest w jednakowym stopniu hamowany, niektóre z nich wytracają od razu swoją energię, zaś inne tracą stopniowo, rozpraszając się na różnych atomach anody. Elektrony, które wytracają od razu całą energię, powodują powstawanie promieniowania rentgenowskiego o minimalnej długości fali. Takie elektrony zmieniają całą swoją energię (eV) na energię fotonu, co można zapisać:

$$eV = hv_{\max}, \text{ a z tego wynika, iż } \lambda = \frac{c}{v_{\max}} = \frac{hc}{eV}, \text{ więc } \lambda = \frac{1240}{V}.$$

Ostatnie równanie określa (w nanometrach) krótkofalową granicę, jako funkcję przyłożonego napięcia V (w voltach). W przypadku, gdy elektron nie zostanie zupełnie zahamowany w pierwszym momencie, powstały foton ma energię mniejszą niż hv_{\max} .

Oznacza to, że promień rentgenowski ma wówczas częstotliwość mniejszą niż v_{\max} i długość fali jest większa niż długość fali promieniowania z krótkofalowej granicy.

Całkowita energia wypromieniowana w ciągu sekundy zależy od liczby atomowej (Z) materiału anody i prądu lampy (i), przy czym i jest miarą liczby elektronów uderzających w ciągu sekundy w anodę. Całkowite natężenie promieni rentgenowskich dane jest wzorem:

$I_{wc} = AiZV^m$, gdzie: I_{wc} – natężenie widma ciągłego, A jest czynnikiem proporcjonalności, a m jest stałą mającą wartość około 2.

2.4.1 Dyfrakcja promieni rentgenowskich

Na podstawie badań za pomocą wiązek promieni rentgenowskich wyznacza się symetrie, grupy przestrzenne i stałe sieciowe badanych materiałów. Badanie intensywności wiązek odbitych, prowadzi do wyznaczenia położenia (współrzędnych) atomów w komórce elementarnej.

Zjawisko dyfrakcji na płaszczyznach krystalicznych ma szczególny charakter i nazywa się odbiciem interferencyjnym, ponieważ w istocie przyczyną jego jest wtórne promieniowanie atomów (a właściwie elektronów), uporządkowanych w sieć krystaliczną, na które padają promienie rentgenowskie. Każdy z elektronów atomów sieci krystalicznej, pod działaniem promieniowania rentgenowskiego, wykonuje drgania zgodnie ze zmianami pola elektromagnetycznego tego promieniowania, stając się jednocześnie źródłem promieniowania wtórnego, o takiej samej długości fali jak promieniowanie wzbudzające, lecz rozchodzące się w przestrzeni kuliście. Fale wtórne interferują ze sobą w ściśle określonych, dla danej sieci przestrzennej oraz danej długości fali promieniowania, kierunkach ulegając wzmocnieniu, co prowadzi do powstawania tzw. wzmocnionych promieni interferencyjnych. We wszystkich innych kierunkach zachodzi interferencja destruktywna. Tak, więc dyfrakcję promieni Roentgena (zwanych dalej promieniowaniem rentgenowskim) na atomach kryształu obserwuje się w doświadczeniu, jako promienie ugięte (odbite). Kierunek rozchodzenia się wzmocnionych promieni interferencyjnych można określić za pomocą równania Wulfa-Bragga. Równanie to, opisuje geometryczny warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach krystalograficznych. Jeżeli promienie rentgenowskie padają na płaszczyznę krystalograficzną to następuje ich rozpraszanie we wszystkich kierunkach. Wzmocnienie promieni odbitych nastąpi wtedy, gdy kąt między promieniem padającym a płaszczyzną jest równy kątowi odbicia. Zostało to

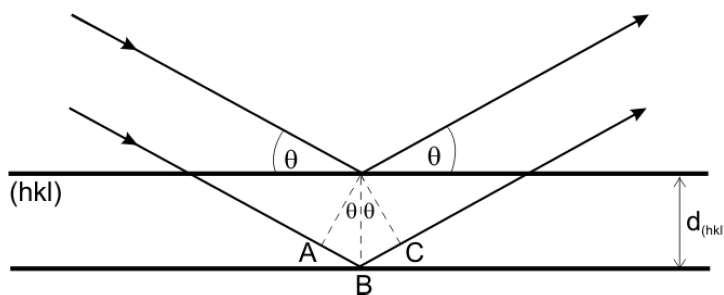
przedstawione na rys. 2.4.1. Promienie odbite od kolejnych, równoległych płaszczyzn zostaną wzmocnione tylko wtedy, gdy różnica dróg promieni będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali ($n\lambda$). Warunek wzmocnienia dla dwóch równoległych, odległych o d płaszczyzn wygląda więc następująco:

$$n\lambda = BA + AC \quad (2a)$$

$$BA = d \sin \theta \quad (2b)$$

$$AC = d \sin \theta \quad (2c)$$

$$\text{stąd: } n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$



Rys. 2.4.1. Dyfrakcja promieni na atomach w kryształach. Kąt θ jest kątem Bragga, tzn. że padająca pod tym kątem wiązka ulega wzmocnieniu i ugięciu

Równanie (3) jest równaniem Wulfa-Bragga. Odległość d jest odległością pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi oznaczanymi za pomocą wskaźników Millera (hkl). W związku z tym, przyjęło się oznaczać odległość d jako d_{hkl} . Liczba n jest tzw. rzędem odbicia i może przybierać tylko wartości całkowite, przy czym maksymalna wartość jest równa największej liczbie całkowitej mniejszej niż $2d_{hkl} / \lambda$.

Pomiar kątów θ pozwala wyznaczyć wartość d . Każdą wiązkę promieni rentgenowskich, odbitą przez płaszczyzny sieciowe, można scharakteryzować jej kierunkiem rozchodzenia się i jej intensywnością. O geometrycznym rozkładzie w przestrzeni, kierunków odbitych wiązek promieni, decydują symetrie i rozmiary komórki elementarnej. Liczba, rodzaje i wzajemna konfiguracja atomów znajdujących się komórce elementarnej wpływają wyłącznie na intensywność wiązek odbitych. Chociaż odbicie od każdej płaszczyzny jest zwierciadlane, to tylko dla niektórych wartości kąta θ fale odbite od wszystkich równoległych płaszczyzn mają taką samą

fazę, co daje silną wiązkę odbitą. Gdyby każda płaszczyzna odbijała w stu procentach, to tylko pierwsza płaszczyzna „widziałaby” promieniowanie, a fale o dowolnej długości ulegałyby odbiciu. Każda jednak płaszczyzna odbija od 10^{-3} do 10^{-5} padającego promieniowania, tak więc od 10^3 do 10^5 płaszczyzn może wpływać na ukształtowanie wiązki przez doskonały kryształ, zgodnie z prawem Bragga.

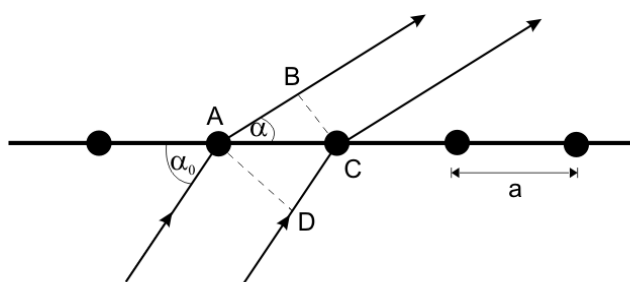
Warunek wzmocnienia można wyprowadzić również w inny sposób. Wiązka promieni rentgenowskich padająca na szereg równomiernie rozmieszczonych atomów, powoduje, iż każdy atom staje się źródłem promieniowania rozproszonego, które wzmacnia się w pewnych kierunkach, tworząc w ten sposób wiązkę rozproszoną. Rysunek 2.4.2 obrazuje atomy umieszczone w jednowymiarowej sieci o okresie a . Na atomy te pada wiązka promieniowania pod kątem α_0 . Wzmocnienie promieni rozproszonych pod kątem α nastąpi wtedy, gdy ich różnica będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali, a więc:

$$AD - BC = h\lambda, \text{ gdzie } h \text{ jest liczbą całkowitą,} \quad (4a)$$

$$AB = a \cos \alpha \quad (4b)$$

$$CD = a \cos \alpha_0 \quad (4c)$$

$$\text{stąd } a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad (5)$$



Rys. 2.4.2. Warunek wzmocnienia promieniowania rozproszonego prowadzący do równania Lauego dla jednego wymiaru.

W przypadku trójwymiarowego kryształu muszą jednocześnie być spełnione trzy równania (równania Lauego):

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \quad (6a)$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \quad (6b)$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \quad (6c)$$

gdzie $h k l$ są rzędami dyfrakcji w odniesieniu do trzech osi.

Zbiory stożków wyznaczonych przez te równania mają wspólne proste przecięcia tylko dla zmiennych o pewnych wartościach. Stanowi to ograniczenie ilości ugiętych wiązek. Bragg wykazał, że zgodnie z jego równaniem, odbicie od płaszczyzn krystalicznych jest równoważne spełnieniu warunków Lauego.

Jeżeli atomy rozpraszające nie są uporządkowane w periodycznie powtarzający się układ, ale są rozłożone całkowicie bezładnie, wówczas promienie rozproszone mają zupełnie inne różnice faz. Innymi słowy, różnica faz między dwoma rozproszonymi promieniami może przyjąć dowolną wartość między zero a jedną długością fali. W tych warunkach nie wystąpi ani całkowite wygaszenie, ani całkowite wzmocnienie. Natężenie promieni rozproszonych będzie po prostu sumą natężeń wszystkich promieni rozproszonych w danym kierunku.

Za pomocą promieniowania rentgenowskiego, z zakresu od 500 eV do 500 keV, możemy również uzyskać informacje na temat lokalnej struktury badanego materiału tzn. odległości międzyatomowe, liczbę koordynacyjną czy skład chemiczny. W tym celu stosuje się pomiar absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAFS – X-ray absorption fine structure). Zjawisko to polega na pomiarze interferencji falowych fotoelektronu z rozproszonym wstecznie fotoelektronem. Swobodny atom, absorbując kwant promieniowania rentgenowskiego jednocześnie emituje fotoelektron, który następnie może być wstecznie rozproszony na sąsiednim atomie. W tym przypadku, jako źródło promieni rentgenowskich używa się synchrotronu, który pozwala na otrzymanie promieniowania X w pełnym zakresie energii. Kolejno stosuje się monochromator krzemowy, aby otrzymać wiązkę o rozdzielczości ~ 1 eV przy

energiach rzędu 10 keV. Podstawowym równaniem analizy absorpcji promieniowania rentgenowskiego jest zależność współczynnika absorpcji α od energii E , masy atomowej A oraz liczby atomowej Z :

$$\alpha \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}, \quad (7)$$

gdzie ρ oznacza gęstość próbki.

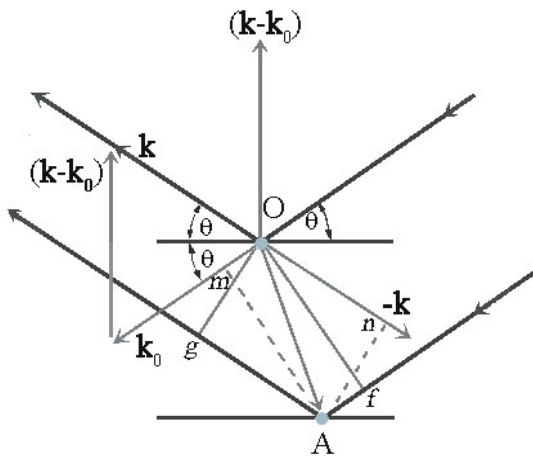
W celu wyznaczenia współczynnika w absorpcji stosuje się równanie Beera:

$$I = I_0 \cdot \exp\{-\alpha d\}, \quad (8)$$

gdzie I_0 oznacza intensywność promieniowania padającego, a d jest grubością próbki.

2.4.2 Dyfrakcja a sieć odwrotna

Obraz dyfrakcyjny kryształu jest obrazem sieci odwrotnej kryształu. Warunki dyfrakcji rentgenowskiej (równanie Lauego jak i prawo Bragga) mogą, zatem być przedstawione za pomocą parametrów sieci odwrotnej. W tym celu należy przeanalizować układ przedstawiony na rys. 2.4.3. Promienie rentgenowskie (długość fali wiązki padającej wynosi λ) rozpraszane przez atom O , oddziałują z promieniami rozpraszanymi przez jakiś inny atom A . Współrzędne atomu A względem początku układu wynoszą $p\mathbf{a}_1$, $q\mathbf{a}_2$, $r\mathbf{a}_3$, gdzie p , q i r są liczbami całkowitymi, a więc: $\mathbf{AO} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 + r\mathbf{a}_3$. W celu określenia warunków, przy których będzie zachodzić dyfrakcja, należy wyznaczyć wielkość różnicy faz pomiędzy promieniami rozpraszanymi przez atomy O i A .



Rys. 2.4.3 Rozproszenie promieni rentgenowskich przez atomy w punktach O i A , k - wektor falowy wiązki ugiętej, k_0 - wektor falowy fali padającej, θ - kąt Bragg'a

Z konstrukcji geometrycznej (Rys. 2.4.3) wynika, że różnica dróg pomiędzy promieniami rozproszonymi przez atom O i A wyniesie (linie Of i Og są czołami fal, prostopadłymi odpowiednio do wiązki padającej \mathbf{k}_0 i do wiązki ugiętej \mathbf{k}):

$$\delta = fA + gA = Om + On = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{OA} + (-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{OA} = -\mathbf{OA} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0).$$

Odpowiednio różnica faz jest określona wzorem $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = -2\pi \left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{\lambda} \right) \cdot \mathbf{OA}$.

Dyfrakcja jest teraz powiązana z siecią odwrotną przez wyrażenie wektora $\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda}$

jako wektora sieci odwrotnej: $\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, stąd

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = -2\pi (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 + r\mathbf{a}_3).$$

Z definicji wektorów przestrzeni odwrotnej wynika, że: $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \begin{cases} 1, & \text{gdy } i = j \\ 0, & \text{gdy } i \neq j \end{cases}$, to z kolei

prowadzi do wyrażenia na różnicę faz: $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = -2\pi (hp + kq + lr)$.

Warunek powstania wiązki ugiętej wymaga, aby φ było całkowitą wielokrotnością 2π i może być spełniony wtedy i tylko wtedy, jeśli h, k, l są liczbami całkowitymi.

Z kolei z tego wynika, że warunkiem wystąpienia dyfrakcji jest to, by wektor $\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda}$ kończył się w węźle sieci odwrotnej, co jest jednoznaczne ze stwierdzeniem

$\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda} = \mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, gdzie \mathbf{G} jest wektorem sieci odwrotnej wyprowadzonym i zdefiniowanym wcześniej.

Z powyższego równania łatwo otrzymać zarówno równanie Lauego jak i prawo Bragga. To pierwsze otrzymuje się mnożąc skalarnie każdą ze stron równania, z każdym z trzech wektorów sieci rzeczywistej:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda} = \mathbf{a}_1 \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = h$$

albo

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = h\lambda$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = k\lambda$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = l\lambda$$

Powyższe równania są wektorowymi postaciami równań wyprowadzonych przez Laue'go. Aby wystąpiła dyfrakcja, te trzy warunki muszą być spełnione jednocześnie.

Na rysunku 2.4.3 pokazano, że wektor $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ jest dwusieczną kąta między kierunkami wiązek: padającej i ugiętej. Dlatego też wiązkę ugiętą \mathbf{k} możemy uważać za wiązkę odbitą od rodziny płaszczyzn prostopadłych do $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$. Z równania

$$\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda} = \mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

wynika, że $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ jest równoległe do \mathbf{G} , które

natomiast jest prostopadłe do płaszczyzn o wskaźnikach (hkl) . Niech θ będzie kątem

pomiędzy \mathbf{k} (lub \mathbf{k}_0) i tymi płaszczyznami, wtedy ze względu na to, że \mathbf{k} i \mathbf{k}_0 są wektorami jednostkowymi $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2 \sin \theta$, a z tego wynika, że

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{\lambda} = \mathbf{G} = \frac{1}{d}, \text{ to zaś prowadzi prosto do prawa Bragg'a: } \lambda = 2d \sin \theta .$$

Rozdział 2.5 Mikroskop sił atomowych ⁸²

Wprowadzenie

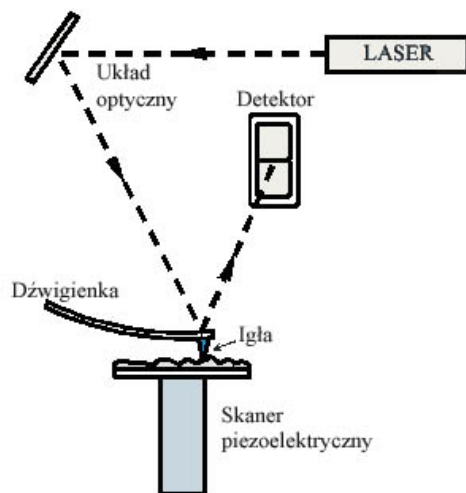
Pierwszy mikroskop sił atomowych (AFM – Atomic force microscope) skonstruowany został w laboratoriach IBM w 1986 roku. Twórcami tego mikroskopu są: G. Binnig, C.F. Quate i Ch. Gerber. Wcześniej (w roku 1981) skonstruowany został inny mikroskop do badania powierzchni w skali atomowej tzw. skaningowy mikroskop tunelowy (STM - Scanning tunneling microscope). Mimo, że STM był przełomowym wynalazkiem, niósł ze sobą spore ograniczenia. Przy jego pomocy można badać jedynie powierzchnie materiałów przewodzących prąd.

Mikroskop sił atomowych okazał się bardziej uniwersalny, ponieważ wykorzystuje siły atomowe występujące pomiędzy atomami, w związku z czym można nim badać powierzchnie zarówno przewodzące jak i nieprzewodzące prąd.

2.5.1 Zasada działania

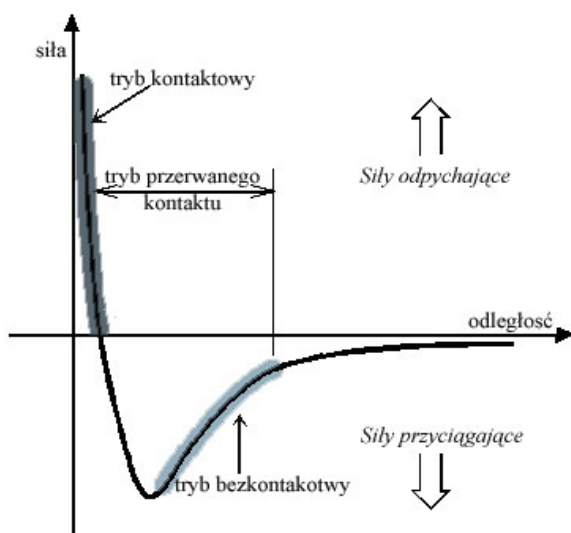
Mechanizm działania mikroskopu, opiera się na pomiarze siły oddziaływania atomów mikroskopijnej igły (sondy) z atomami powierzchni próbki, podczas jej skanowania. Schemat takiego mikroskopu został przedstawiony na rys. 2.5.1. Długość sondy jest rzędu kilku mikrometrów, zaś średnica końcówki mniejsza niż 10 nm. Igła umieszczona jest w swobodnym końcu dźwigienki. Długość dźwigienki waha się od 100 do 200 mikrometrów. Siła, jaka występuje pomiędzy igłą a powierzchnią próbki, powoduje ugięcie dźwigienki. Pomiar tej siły dokonywany jest przy pomocy wiązki promieniowania lasera, która jest zogniskowana na igle.

⁸² Rozdział oraz rysunki w nim zawarte na podstawie: R. Howland, and L. Benatar, "A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy", Park Scientific Instruments, ©1996.



Rys. 2.5.1. Schemat mikroskopu AFM

Odbita od niej trafia na fotoelement. Fotoelement konwertuje zmiany położenia plamki laserowej na impulsy elektryczne. Impulsy te następnie są formowane, przekształcane i przesyłane do komputera. Uzyskane dane, linia po linii skanu powierzchni, rejestrowane są przez komputer i przetwarzane na obraz, który następnie można analizować i edytować. Ruchy próbki, bo to ona się porusza, a igła pozostaje w miejscu, realizowane są przez specjalny skaner piezoelektryczny umożliwiający ruch we wszystkich trzech płaszczyznach.

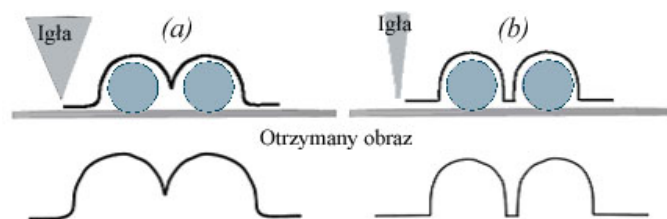


Rys. 2.5.2. Trzy tryby pracy mikroskopu AFM na wykresie zależności sił van der Waals'a od odległości pomiędzy atomami igły i powierzchni

Do zmiany położenia dźwigienki przyczynia się kilka rodzajów oddziaływania. Oddziaływania, które są reprezentatywne dla AFM, są to międzyatomowe siły van der Waals'a. Zależność sił van der Waals'a od odległości pomiędzy powierzchnią badanego

materiału a ostrzem sondy przedstawia rys. 2.5.2. Kiedy atomy igły i powierzchni zaczynają się zbliżać, początkowo działają siły przyciągania, które wzrastają aż do momentu gdy atomy są tak blisko siebie, że chmury elektronowe zaczynają się wzajemnie elektrostatycznie odpychać. To elektrostatyczne odpychanie, rosnące wraz ze zmniejszaniem się odległości między atomami, stopniowo osłabia międzyatomowe siły przyciągania. Siły przyciągania zbliżają się do zera, kiedy odległość między atomami spada do kilku dziesiątych nanometra (jest to mniej więcej długość wiązań chemicznych), a siły wypadkowe są wtedy odpychające. Pomiędzy atomami ostrza a atomami badanej powierzchni zachodzą bezpośrednie interakcje ich chmur elektronowych, które to właśnie powodują pionowe ruchy igły.

Najważniejsza, w obrazach otrzymanych za pomocą AFM, jest rozdzielczość czyli dokładność szczegółów otrzymanego obrazu. Zależy ona w dużym stopniu od ostrości użytej igły. Im igła ostrzejsza, tym obraz będzie dokładniejszy. Na rys. 2.5.3 zilustrowano tę zależność. Ponadto, na jakość obrazu wpływają wibracje igły badającej powierzchnię. Mogą one mieć różne źródła: fale akustyczne i drgania pochodzące od otoczenia. Zminimalizowanie tych wibracji poprawia rozdzielczość uzyskanego obrazu.



Rys. 2.5.3. Jakość otrzymanego obrazu w zależności od ostrza igły: obraz będzie mniej dokładny przy użyciu szerszej igły (a), w porównaniu z obrazem otrzymanym za pomocą ostrej igły (b).

2.5.2 Tryby pracy AFM

Na rys. 2.5.2 zostały zaznaczone 3 mody pracy AFM:

1. Tryb kontaktowy (Contact regime: CR)
2. Tryb bezkontaktowy (Non-contact regime: NCR)
3. Tryb przerywanego kontaktu (Intermittent-contact mode: ICM)

W modzie kontaktowym dźwigienka utrzymywana jest w odległości mniejszej niż kilka dziesiątych nanometra od powierzchni próbki, zaś siły, jakie występują są siłami odpychającymi. Kiedy skaner delikatnie przemieszcza próbkę względem sondy, siły kontaktowe powodują wychylenie dźwigienki proporcjonalnie do zmian topografii próbki. Dodatkowo, oprócz sił van der Waals'a występują jeszcze dwa inne oddziaływania podczas pracy w trybie kontaktowym. Jednym z tych oddziaływań są siły kapilarne (około 10^{-8} N) wywierane przez cienką warstwę wody, często obecną na powierzchni próbki podczas pracy w środowisku atmosferycznym. Drugim oddziaływaniem są siły wywierane przez samą dźwigienkę a te ulegają zmianie podczas pracy w trybie kontaktowym. Całkowita siła, jaką sonda wywiera na próbkę, jest sumą sił kapilarnych oraz sił wywieranych przez dźwigienkę i musi być zrównoważona przez odpychające siły van der Waals'a. Typowe parametry pracy, dla całkowitej wartości siły wywieranej na próbkę, to od 10^{-8} do 10^{-6} N. Gdy ugięcie dźwigienki zostanie zarejestrowane powstaje obraz topograficzny. Obraz ten może być tworzony poprzez pracę mikroskopu w dwóch trybach:

- a. Stałej wysokości (Constant-high mode: CHM) – zmiany wychylenia dźwigienki w różnych punktach są bezpośrednio wykorzystywane do tworzenia zbioru danych topograficznych. Skaner utrzymywany na stałej wysokości przemieszcza się, odwzorowując topografię badanego

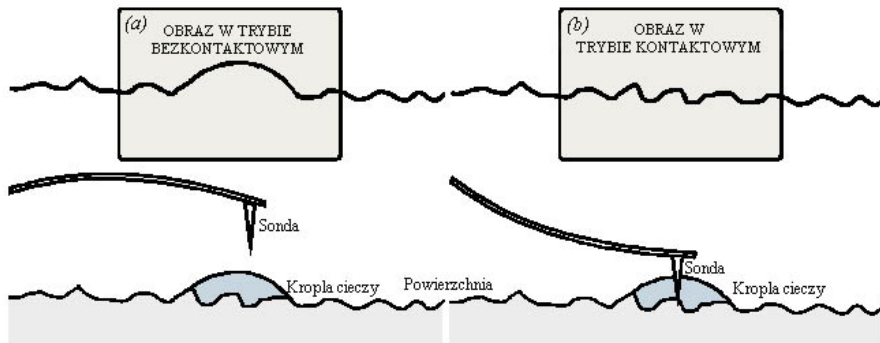
materiału. Ten mod pracy stosowany jest do otrzymywania obrazów płaskich powierzchni w skali atomowej, gdyż zarówno ugięcie dźwigienki jak i stosowane siły są małe. Ten tryb pracy jest nieodzownym elementem stosowanym do rejestracji obrazów powierzchni próbki zmieniającej się w czasie rzeczywistym (w tym przypadku istotna jest duża szybkość skanowania)

- b. Stałej siły (Constant-force mode: CFM) – wychylenia dźwigienki są używane, jako sygnały wejściowe dla obwodów sprzężenia zwrotnego, który w odpowiedzi na zmiany topografii próbki przemieszcza głowicę skanera w górę i w dół. Ważne jest to, że przez cały czas pracy w tym trybie, wychylenie dźwigienki pozostaje stałe, a obraz jest tworzony w oparciu o ruchy całego skanera. Szybkość skanowania ograniczona jest czasem reakcji (odpowiedzi) układu sprzężenia zwrotnego. Ten tryb pracy mikroskopu pozwala na lepszą (niż w innych modach) kontrolę całkowitego nacisku wywieranego na próbkę i z tego głównie powodu jest szeroko stosowany.

W drugim modzie pracy (rys. 2.5.2), trybie bezkontaktowym, dźwigienka jest utrzymywana w odległości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów od powierzchni badanego materiału. W tym przypadku, siły występujące są siłami przyciągającymi (głównie oddziaływania van der Waals'a dalszego zasięgu). Podczas pracy dźwigienka mikroskopu drga nad powierzchnią próbki (wibruje blisko jej częstotliwości rezonansowej, na ogół 100 – 400 kHz, z amplitudą drgań od kilku do kilkudziesięciu nanometrów). Rzeczywista odległość pomiędzy próbką a ostrzem sondy wynika z przebiegu krzywej sił van der Waals'a. Tryb ten jest bardzo użyteczny, ponieważ pozwala badać topografię przy minimalnym kontakcie, lub w ogóle bez kontaktu,

między sondą a materiałem. Całkowita siła między sondą a próbką jest bardzo mała i wynosi około 10^{-12} N. Taka wartość siły jest zaletą przy badaniu delikatnych i elastycznych materiałów. Ponadto, badany materiał nie jest zanieczyszczany przez kontakt z igłą. Siła w tym trybie jest trudniejsza do pomiaru, niż w kontaktowym, ponieważ ma niewielką wartość, co więcej stosuje się sztywniejszą dźwigienkę, celem zapobieżenia ściągnięcia dźwigienki na powierzchnię próbki. Wszystko to powoduje, że otrzymany sygnał jest słaby i trudny do pomiaru. W związku z tym, do pracy w trybie bezkontaktowym, stosowany jest szczególnie czuły system detekcji zmiennoprądowej. Gdy sonda zbliża się do powierzchni badanego materiału, system mierzy zmiany w częstotliwości rezonansowej lub amplitudy drgań dźwigienki. Zmiany te mogą być wykorzystane do pomiaru zmiany gradientu sił, które z kolei odpowiadają zmianom w odległości sonda-próbka. Te zaś, pozwalają otrzymać mapę topografii badanej powierzchni.

W trybie bezkontaktowym, detektor nie jest narażony na efekty związane z degeneracją ostrza sondy lub powierzchni próbki. Takie efekty są natomiast obserwowane po licznych sekwencjach pracy w trybie kontaktowym. Jeżeli próbki są sztywne i stosunkowo odporne, obrazy uzyskane w obu trybach pracy mogą wyglądać tak samo. Jeżeli jednak na powierzchni znajduje się kilka monowarstw cieczy, to uzyskane obrazy, dla każdego z tych dwu trybów pracy, mogą wyglądać zupełnie inaczej. Mikroskop pracujący w trybie kontaktowym będzie penetrował warstwę cieczy i pokaże obraz powierzchni leżącej pod cieczą (rys. 2.5.4a), natomiast pracujący w trybie bezkontaktowym zobrazuje powierzchnię cieczy (rys. 2.5.4b).



Rys. 2.5.4. Obrazy powierzchni pokrytej kroplą cieczy w trybie (a) bezkontaktowym i (b) kontaktowym.

Ostatni mod pracy to tryb przerywanego kontaktu, jest podobny do trybu bezkontaktowego AFM, z wyjątkiem tego, że wprawiona w drgania dźwigenka znajduje się znacznie bliżej próbki. Umieszczona na końcu dźwigenki sonda przemierzając powierzchnię próbki „oklepuje” ją. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, tak i w trybie ICM amplituda drgań dźwigenki zmienia się w odpowiedzi na zmiany odległości sonda-próbka. Obraz topograficzny badanej powierzchni jest otrzymywany przez monitorowanie tych zmian. Tryb ten jest korzystniejszy, gdyż eliminuje siły działające wzdłuż linii skanowania tj. tarcia, czy siły lepkości pomiędzy sondą a powierzchnią. Ogólnie mówiąc, ICM jest wydajniejszy od trybu kontaktowego, kiedy mamy do czynienia z dużą powierzchnią skanowanego obszaru i gdy powierzchnia ta jest bardzo zróżnicowana pod względem topograficznym.

Rozdział 2.6 Spektrometria mas jonów wtórnych

Wprowadzenie

Spektrometria mas jonów wtórnych (Secondary ion mass spectrometry – SIMS) jest metodą spektroskopową używaną do analizy powierzchni ciał stałych i ich składu pierwiastkowego. Technika ta jest niezwykle czuła, ponieważ pozwala na detekcję bardzo niskich koncentracji rzędu 1 atomu na 10 milionów atomów materiału. Za pomocą SIMS można identyfikować związki chemiczne (otrzymując widmo masowe) oraz analizować zjawiska fizyczne zachodzące na powierzchni struktury (otrzymując „mapę” rozkładu pierwiastków na powierzchni). Ponadto, dzięki zastosowaniu trawienia jonowego⁸³ można przeprowadzić analizę profilową (tzw. „profilu w głąb” - „in depth”)⁸⁴. Analiza „in depth” jest szczególnie istotna przy badaniach jakości i składu struktur wielowarstwowych, mających szerokie zastosowanie we współczesnej optoelektronice i elektronice.

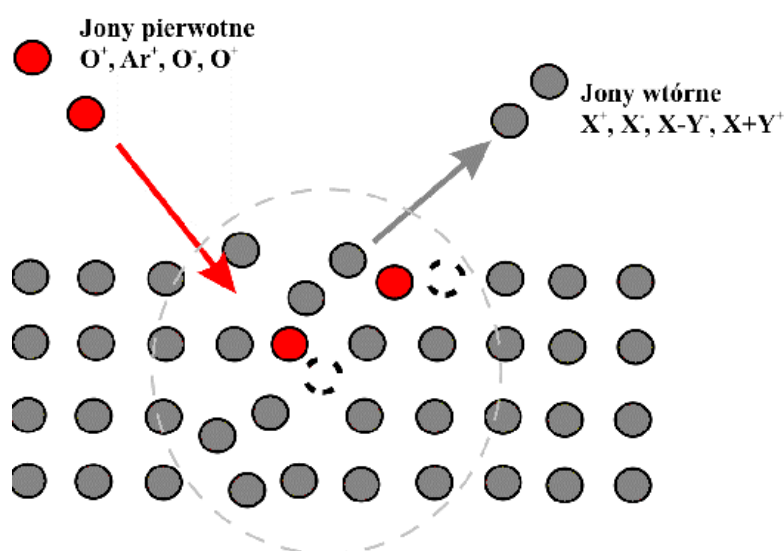
2.6.1 Zasada działania SIMS

Działanie SIMS opiera się na prostym mechanizmie: zogniskowana wiązka jonów bombarduje badaną powierzchnię, co powoduje lokalne rozproszenie atomów próbki. Część z tych atomów zostaje zjonizowana, tworząc tzw. jony wtórne. Jony te są filtrowane przez spektrometr masowy, a następnie zliczane przez detektory. Podstawowym zjawiskiem fizycznym, związanym z tą techniką, jest rozpylanie jonowe, które pojawia się na skutek bombardowania jonowego próbki. Bombardowanie odbywa się za pomocą tzw. jonów pierwotnych, którymi mogą być jony Cs^+ , O^{2+} , Ar^+ lub Ge^+ . Gdy wiązka jonów pierwotnych o dużej energii (od 1 do 30 keV) uderza w

⁸³O. Auciello and R. Kelly (eds.), *Ion Bombardment Modification of Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam (1984).

⁸⁴S. Hofmann, *Prog. Surf. Sci.* **36**, 35 (1991).

powierzchnię badanego materiału, następuje transfer energii do atomów z tego materiału. Niektóre z pierwotnych jonów mogą zostać rozproszone wstecznie, ale większość z nich przekazuje swoją energię kinetyczną do materiału. Jednocześnie jony pierwotne wnikają do przypowierzchniowych części warstwy. Głębokość wnikania jonów pierwotnych zależy od ich energii, masy oraz kąta padania i wynosi od 1 do 10 nm. Poprzez przekazanie energii powstaje kaskada zderzeń, w wyniku której atomy próbki zostają wyrzucone z powierzchni. Następuje rozpylenie atomów próbki z maksymalnie pierwszych dwóch monowarstw badanego materiału⁸⁵. Mechanizm ten został przedstawiony schematycznie na rysunku 2.6.1⁸⁶.



Rys. 2.6.1. Schemat oddziaływania wiązki jonów pierwotnych na badany materiał, zaznaczony obszar (linia przerywana) jest rejonem występowania kolizji i mieszania atomów.

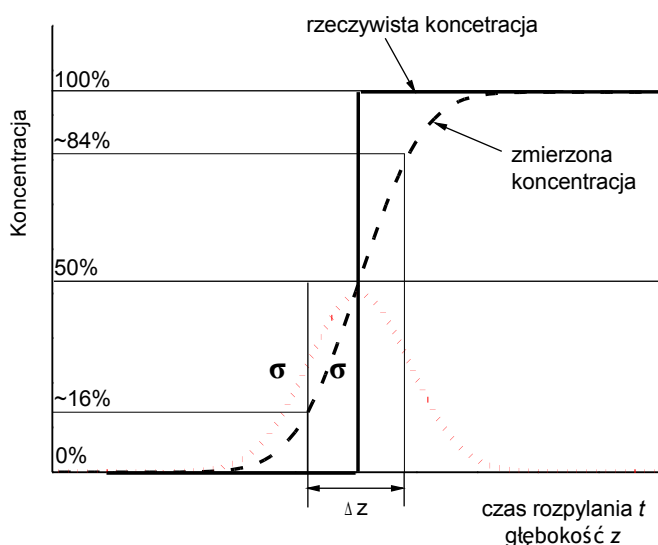
Podczas rozpylania próbki następuje emisja jonów, atomów, molekuł, fotonów, elektronów itp. Jony stanowią niewielki procent tych produktów. Produkty mogą być naładowane ujemnie, dodatnio lub być neutralne. Ich energia kinetyczna może wynosić od zera do kilkuset elektronowoltów.

⁸⁵ J.M. Walls, Methods of surface analysis: Techniques and Applications (1989)

⁸⁶ źródło: <http://www.ifw-dresden.de/>

Gdy rozpylanie jonowe jest bardzo powolne (ok. 1 Å/h) i cała analiza wykonana jest podczas rozpylania górnych monowarstw materiału (nawet do 1/10 monowarstwy), wtedy mod pracy SIMS nazywamy statycznym (S-SIMS). Wykorzystuje on wiązkę jonów pierwotnych o gęstości poniżej 10^{12} jonów/cm². Mod ten pozwala na dokładną analizę powierzchni oraz na zobrazowanie jej.

W modzie dynamicznym SIMS (D-SIMS) wykorzystuje się wiązkę przekraczającą wartość gęstości S-SIMS, a prędkość rozpylania wynosi powyżej 10 μm/h. W tym modzie, podczas analizy próbka jest jednostajnie trawiona jonowo. Wtedy, spektrometr mas podczas rozpylania próbki mierzy intensywność jonów wtórnych, zbieranych z różnych głębokości w funkcji czasu. W celu wyznaczenia koncentracji pierwiastków w funkcji głębokości używa się profilometru, który mierzy głębokość wytrawionego krateru. Pozwala to na analizę profilową, tzn. analizę koncentracji poszczególnych pierwiastków i składników, w funkcji głębokości próbki. Jednym z najważniejszych parametrów, przy tej analizie, jest dokładność pomiaru. Rozdzielczość pomiaru tzn. precyzja, opisana jest przez głębokościową zdolność rozdzielczą Δz , której definicja została przedstawiona na rysunku 2.6.2.



Rys. 2.6.2. Model S.Hoffman'a i A. Zalar'a przedstawiający rzeczywistą (linia ciągła) i zmierzona (linia przerywana) koncentrację badanego pierwiastka.

Model, zaprezentowany na rysunku, został zaproponowany przez S. Hoffman'a i A. Zalar'a⁸⁷. Przewidując skokowy spadek koncentracji badanego pierwiastka w strukturze możemy założyć, iż jego rzeczywisty rozkład wygląda tak, jak to przedstawiono na rys. 2.6.2. Mierzony zaś profil będzie odbiegał od prawdziwego rozkładu i wyglądał tak, jak to przedstawia linia przerywana. Głębokościowa zdolność rozdzielcza Δz , mierzona w jednostkach długości, jest to obszar od głębokości z_1 do z_2 w obszarze, którego rozkład koncentracji jest uśredniony. Umownie przyjmuje się, iż Δz odpowiada odległości pomiędzy zmianami 16% - 84% (lub 84% - 16%) zmierzonego sygnału koncentracji. Profil koncentracji zmierzonej można przybliżyć funkcją, która jest całką funkcji Gaussa, a więc Δz można przybliżyć sumą dwóch odchyłeń standardowych σ ⁸⁸. Na rzeczywistą wartość Δz wpływa wiele czynników, takich jak mieszanie atomów, chropowatość powierzchni związana ze statystyką rozpylania jonowego, pomiar głębokości, niejednorodność intensywności wiązki jonów itd.

Ważnym parametrem podczas wykonywania pomiarów za pomocą SIMS jest współczynnik wydajności rozpraszania. Współczynnik ten definiuje się, jako średnią liczbę atomów (neutralnych lub zjonizowanych) wyrzuconych przez uderzenie jednego jonu. Zależy on od energii jonów pierwotnych, ich masy, kąta padania i charakteru materiału rozpraszanego. Przy niskich energiach wiązki jonów (<1keV), wydajność rozpraszania jest proporcjonalna do stosunku energii jonów pierwotnych i energii wiązania atomów na powierzchni. Dla energii wyższych niż 1keV zależność wydajności od energii nie jest już liniowa.

Dla emitowanych cząstek rozkład energii molekuł jonowych różni się od rozkładu energii jonów atomowych. Wynika to z faktu, że energia kinetyczna molekuł rozkłada

⁸⁷ S. Hofmann and A. Zalar, *Thin Solid Films*, **60**, 201 (1979).

⁸⁸ S. Hofman, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 827 (1998).

się na energię rotacyjną i oscylacyjną. Zależność tę wykorzystuje analizator energii, który umieszczony jest przed spektrometrem masowym. Analizowanie i rejestracja jonów w spektrometrze odbywa się za pomocą pomiaru stosunku masy jonu do jego ładunku (m/q). Niech A_nZ oznacza wyemitowaną cząstkę o n atomach badanego materiału A domieszkowanego atomami Z , zaś szukana koncentracja $C(Z)$. Zarejestrowana intensywność I_w strumienia jonów (A_nZ) wtórnych o ładunku elektrycznym q , określona jest następującą zależnością:

$$I_w(A_nZ^q) = I_p \cdot C(Z) \cdot Y(A_nZ) \cdot \alpha(A_nZ^q) \cdot \eta(A_nZ^q) \quad (1)$$

Wtedy I_p – prąd jonów pierwotnych,

$Y(A_nZ)$ – współczynnik rozpraszania cząstek A_nZ ,

$\alpha(A_nZ^q)$ – stopień jonizacji dla jonów z ładunkiem elektrycznym q ,

$\eta(A_nZ^q)$ – współczynnik transmisji układu do analizy (stosunek liczby cząstek wychwyconych do liczby cząstek tego samego rodzaju wyemitowanych z powierzchni).

Z powyższego równania wynika, iż koncentracja $C(Z)$ jest powiązana z intensywnością strumienia jonów padających na detektor, w sposób bardzo skomplikowany. Współczynniki Y , α i η zależą bezpośrednio od rodzaju jonów pierwotnych, ich energii, rodzaju użytych kolektorów, analizatorów i detektorów. W związku z czym, dla danej aparatury należy najpierw przeprowadzić pomiar na wzorcu o znanej koncentracji pierwiastka Z .

W zależności od typu SIMS używane są następujące analizatory mas:

- 1) tzw. sektor pola - łączy ze sobą analizator elektrostatyczny i analizator magnetyczny⁸⁹. Analizatory te wykorzystują odpowiednio pole elektrostatyczne i magnetyczne do zakrzywiania toru jonów. Zakrzywienie toru jonów zależy od ich stosunku masy do ładunku (m/q).

⁸⁹ R. Castaing and G. Slodzian, *J.Phys.* **E14**, 1119 (1981).

- 2) Kwadrupolowy analizator mas⁹⁰ - oddziela jony o zadanym stosunku masy do ładunku (m/q) za pomocą rezonansu pól elektrycznych. Zbudowany jest z czterech symetrycznie ułożonych równoległych prętów, przez które płynie zmienny prąd o określonej częstotliwości i napięciu.
- 3) tzw. analizator „Time of flight” (ToF)⁹¹ - jest to układ detekcji wrażliwy na czas dryfu produktów rozpylenia powierzchni. Identyfikuje on jony na podstawie odstępu czasu, od momentu pobudzenia (przyspieszenia) jonów za pomocą impulsu elektrycznego do momentu dotarcia jonów do detektora. Stosunek masy jonu do jego ładunku (m/q) wpływa na czas przelotu. Ze wzrostem masy cząsteczkowej czas przelotu wydłuża się.

Detektory w SIMS umieszczone są za analizatorem mas, najbardziej popularne z nich to:

- 1) Puszka Faraday’a - mierzy prąd jonów uderzających o dno „puszki” i charakteryzuje się małą czułością.
- 2) Powielacz elektronowy - uderzenie jonu wywołuje rosnącą kaskadę elektronów (w serii płytek lub w zakrzywionej zewężającej się tubie). Wygenerowany impuls składa się z 10^8 elektronów, które padają na anodę, powodując mierzalny przepływ prądu. Dzięki zastosowaniu kaskadowego wzmocnienia sygnału powielacze elektronowe są bardzo czułymi detektorami.
- 3) Detektor mikrokanalikowy - działa podobnie jak powielacz elektronowy, lecz ma mniejsze wzmocnienie sygnału, które uzyskiwane jest za pomocą zakrzywionych otworów (mikrokanalików). Do mikrokanalików wpadają

⁹⁰ P.H. Dawson, N.R. Whetten, *Res/Dev.* **19**, 46 (1969).

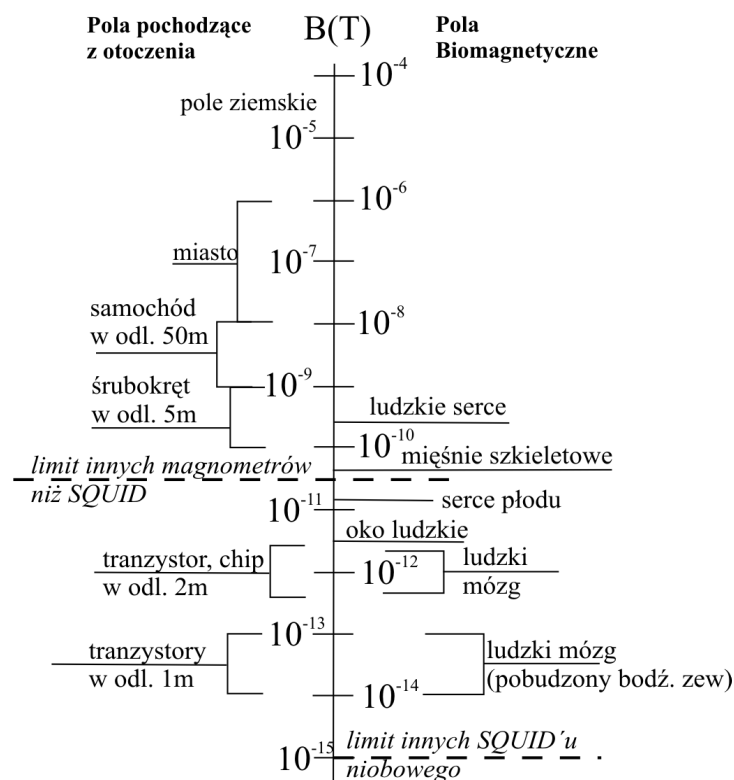
⁹¹ G.H. Oetjen and W.P. Poschenrieder, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **16**, 353 (1975).

jony powodując kaskadową emisję elektronów, zaś anody znajdują się za każdym z kanalików.

Rozdział 2.7 Nadprzewodnikowy interferometr kwantowy⁹²

Wprowadzenie

Nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (SQUID - Superconducting quantum interference device) jest magnetometrem o ogromnej czułości, służącym do pomiaru nawet najslabszych pól magnetycznych. Jego działanie opiera się na wykorzystaniu własności złącza tunelowego pomiędzy dwoma nadprzewodnikami (złącze Josephsona). Rząd wielkości pola magnetycznego, jakie jest w stanie wykryć SQUID wynosi nawet 10^{-15} T. Oznacza to, że SQUID może być z powodzeniem wykorzystywane do badania pól magnetycznych żywych organizmów. Dla zobrazowania ogromnej czułości SQUID zestawiałam na rysunku 2.7.1 kilka wartości pól magnetycznych pochodzących z różnych źródeł.



Rys. 2.7.1. Zestawienie wartości pól magnetycznych pochodzących z różnych źródeł z rzędem wielkości czułości magnetometrów innych niż SQUID (czerwona przerywana linia) oraz samego SQUID (czerwona ciągła linia)

⁹² Rozdział ten powstał na podstawie:

R.Gross, and A.Marx „*Applied Superconductivity: Josephson Effect and Superconducting Electronics*”, Garching, October 2005.

“*Encyklopedia Fizyki Współczesnej*”, PWN, Warszawa, (1983).

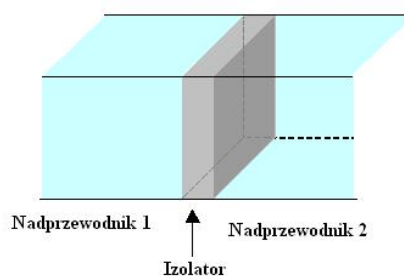
Naukowcy opracowali dwa typy SQUID:

- dc-SQUID⁹³ – *Direct current SQUID* – stałoprądowy nadprzewodnikowy interferometr kwantowy, składający się z dwóch złącz Josephsona.
- rf-SQUID^{94,95} – *Radio frequency SQUID* – nadprzewodnikowy interferometr kwantowy pracujący na prądzie zmiennym o częstotliwości radiowej, który składa się z jednego złącza Josephsona.

W celu dokładniejszego przedstawienia mechanizmu działania nadprzewodnikowego interferometru kwantowego, przejdę teraz do opisu zjawiska towarzyszącego tunelowaniu par Coopera pomiędzy nadprzewodnikami w obecności pola magnetycznego.

2.7.1 Złącze Josephsona

Efekt Josephson'a powstał w oparciu o teorię BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer). Dwa nadprzewodniki połączone ze sobą cienką barierą izolującą (tak, by stworzyć warunki złącza tunelowego) tworzą tzw. złącze Josephsona. Barierą może być przewodnik lub izolator. Schemat takiego złącza został przedstawiony na rysunku 2.7.2.



Rys. 2.7.2. Schemat złącza Josephsona

⁹³R.C. Jaklevic, J. Lambe, A.H. Silver, J.E. Mercereau, *Phys.Rev. Lett.* **12**, 159 (1964).

⁹⁴J.E. Zimmermann, P. Thiene, J.T. Harding, *J. Appl. Phys.* **41**, 1572 (1970).

⁹⁵J.E. Mercereau, *Superconducting Magnetometers*, *Rev. Phys. Appl.* **5**, 13 (1970).

Jeżeli nie ma przyłożonego zewnętrznego napięcia, to samoistnie po obu stronach bariery powstanie stała w czasie różnica faz funkcji falowych φ (w każdym z nadprzewodników, pary Coopera mają inną fazę). Wtedy przez barierę popłynie prąd o gęstości j , która związana będzie z φ następującą relacją:

$$j = j_k \sin \varphi \quad (1)$$

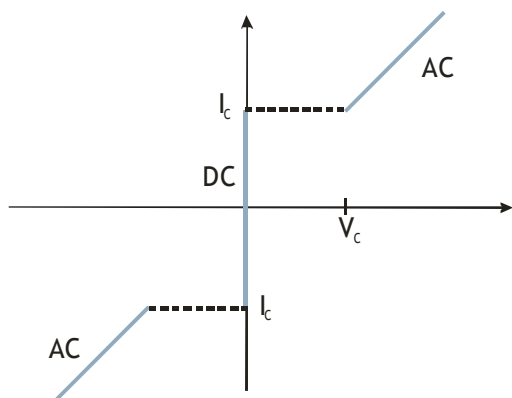
gdzie j_k to wartość maksymalna gęstości prądu, który może przepływać przez dane złącze, nie powodując pojawienia się na nim napięcia (nie niszcząc prądu par Coopera). Efekt ten, znany jest jako stałoprądowy efekt Josephsona (DC Josephson effect). Wyróżniamy też zmiennoprądowy efekt Josephsona (AC Josephson effect), który polega na tym, iż po przyłożeniu stałego w czasie napięcia zewnętrznego prąd par Coopera:

$$I(t) = I_k \sin \left[\varphi(0) - \left(\frac{2e}{\hbar} V t \right) \right] \quad (2)$$

przepływający przez złącze, oscylować będzie z częstotliwością:

$$f = \left(\frac{2e}{\hbar} \right) V \quad (3)$$

Gdzie stała $2e/h$ jest znana, jako stała Josephsona i wynosi $4.835979 \cdot 10^{14}$ Hz/V.



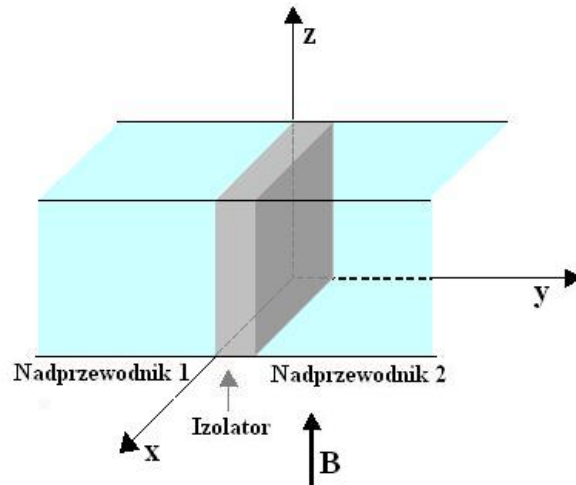
Rys. 2.7.3. Schemat charakterystyki $I(V)$ złącza Josephsona. Region AC oznacza zmiennoprądowe zjawisko Josephsona, zaś DC stałoprądowe zjawisko Josephsona.

Charakterystyka prądowo napięciowa złącza Josephsona została przedstawiona na rysunku 2.7.3, oraz zmiennoprądowe (AC) zjawisko Josephsona – powyżej napięcia krytycznego V_c złącze ma skończoną wartość oporu, przy czym prąd ma składową zmiennoprądową o częstotliwości $2eV/\hbar$.

Jeżeli umieścimy złącze Josephsona w polu magnetycznym (rys. 2.7.4), skierowanym wzdłuż płaszczyzny warstwy izolującej (wnikającym w obszar płaszczyzny oraz częściowo w nadprzewodnik), maksymalne natężenie prądu Josephsona wyniesie:

$$I_m = I_k \frac{\sin\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)}{\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)} \quad (4)$$

gdzie Φ jest strumieniem zawartym w złączu, Φ_0 – kwantem strumienia, I_k jest maksymalnym natężeniem prądu Josephsona, który może płynąć przez złącze w nieobecności pola magnetycznego.



Rys. 2.7.4. Schemat złącza Josphejsona w obecności pola magnetycznego.

Zależność ta wynika z faktu, iż przy przyłożonym polu magnetycznym, różnica faz funkcji falowych par Coopera nie jest stała, a będzie się równomiernie zmieniać wraz z odległością x (oś x jest prostopadła do wektora \mathbf{B} pola magnetycznego) oscylując między wartościami 0 i 2π . Liczba oscylacji równa jest liczbie kwantów strumienia magnetycznego Φ_0 (fluksonów) mieszczących się w złączu (Φ/Φ_0). Maksymalne natężenie prądu par Coopera I_m , który może płynąć przez złącze w polu o indukcji B ,

otrzymamy po scałkowaniu wyrażenia na gęstość prądu po całej czynnej powierzchni złącza.

Złącze Josephsona wykorzystywane w magnometrach pozwala na osiągnięcie ogromnej czułości pomiaru. Jak już wcześniej wspomniałam, wyróżniamy dwa typy magnometrów wykorzystujących zjawisko Josephsona dc-SQUID i rf-SQUID.

2.7.2 Stałoprądowy nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (dc-SQUID)

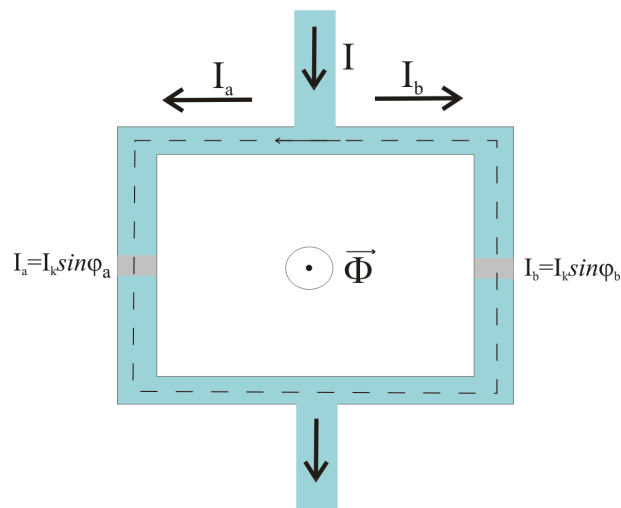
Interferometr z dwoma złączami Josephsona, połączonymi ze sobą równoległe nadprzewodzącymi rozgałęzieniami, bazuje na zjawisku interferencji fal par elektronowych. Schemat takiego interferometru przedstawiłam na rysunku 2.7.5

Po pojawieniu się prądu I ze źródła zasilania, który zostanie rozdzielony tak, że na każdą z części pętli przypada $\frac{1}{2} I$, całkowity prąd I_{TOT} będzie wynosił:

$$I_{tot} = I_a + I_b = I_k \sin \varphi_a - I_k \sin \varphi_b = 2 \cdot I_k \cos \left(\frac{\varphi_a - \varphi_b}{2} \right) \cdot \sin \left(\frac{\varphi_a + \varphi_b}{2} \right) \quad (5)$$

przy założeniu, że dla obydwu barier a i b prąd krytyczny jest taki sam i wynosi I_k .

Biorąc pod uwagę niezmienniczość różnicy faz w całym pierścieniu nadprzewodzącym



Rys. 2.7.5. Schemat dc-SQUID, który tworzy pętla nadprzewodnika (niebieski) oraz dwa złącza Josephsona (obszary szare). Linia przerywana zakresła kontur całkowaną.

i fakt, że całkowita zmiana fazy zamknięta w konturze wynosi 2π możemy zapisać:

$$\oint \nabla\theta \cdot dl = 2\pi n \quad (6)$$

Z drugiej strony patrząc, na zmianę faz w całym pierścieniu składają się: zmiana faz na barierach (złączach Josephsona) oraz zmiana faz wywołana polem magnetycznym i oznacza to, że:

$$2\pi n = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \varphi_a - \varphi_b \quad (7)$$

Łącząc równania (5) z (7) oraz po przeprowadzeniu odpowiednich przekształceń, otrzymujemy wyrażenie na natężenie prądu płynącego przez pętlę:

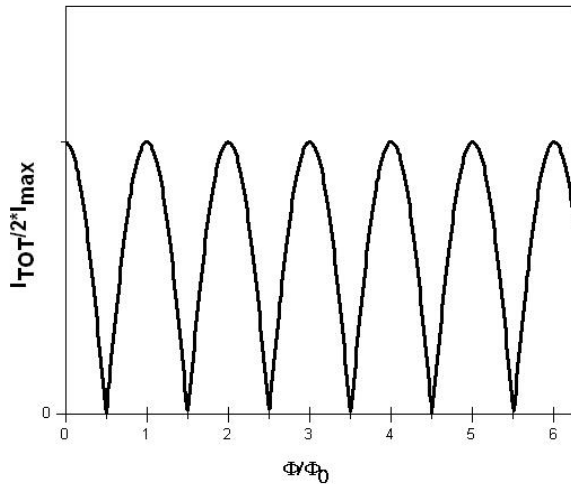
$$I_{tot} = 2I_k \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \sin\left(\varphi_a + \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (8)$$

Jeżeli zaniedbamy zjawisko samoindukcji pętli i założymy, że całkowity strumień magnetyczny związany jest tylko z przyłożonym polem magnetycznym, to maksimum prądu nadprzewodzącego wyniesie:

$$I_{max} = 2 \cdot I_k \left| \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (9)$$

gdzie $2I_k$ jest maksymalną wartością prądu nadprzewodzącego bez obecności pola magnetycznego. Wykres funkcji opisanej równaniem (9) został przedstawiony na rysunku 2.7.6. Analizując argument funkcji cosinus w równaniu (5) widać, iż maksymalny prąd płynie przez pętlę wtedy, gdy zawarta w niej jest całkowita liczba kwantów strumienia magnetycznego ($\Phi = n \cdot \Phi_0$). Gdy zaś liczba fluksonów zawarty

w pętli nie jest całkowita, tzn. $\Phi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \Phi_0$, następuje spadek potencjału na złączach. Okresem zmian jest jeden flukson. Oznacza to, że jeżeli przez SQUID płynie prąd o wartości wyższej niż $2I_k$, napięcie będzie modulowane przez strumień magnetyczny zamknięty w pierścieniu.



Rys. 2.7.6. Wykres zależności całkowitego prądu nadprzewodzącego płynącego przez dc-SQUID w funkcji strumienia oddziaływującego na pętlę nadprzewodzącą.

Jednakże w wielu przypadkach musimy wziąć pod uwagę indukcyjność L nadprzewodzącej pętli. Wówczas, pod wpływem pola magnetycznego (bez zewnętrznego napięcia) w pętli krąży prąd I_0 związany ze strumieniem magnetycznym Φ o natężeniu:

$$I_L = \Phi/L, \quad (10)$$

gdzie L jest współczynnikiem samoindukcji. Wtedy całkowity strumień Φ działający na pętlę wyniesie:

$$\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_L, \quad (11)$$

gdzie Φ_{ext} związany jest z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym, zaś Φ_L to strumień związany z prądem płynącym w pętli. Jeżeli założymy, że obie strony pętli (dla każdego ze złączy) są identyczne, to możemy napisać, że prądy płynące w dwóch ramionach wyniosą odpowiednio:

$$I_a = \frac{1}{2}I + I_L \quad (12)$$

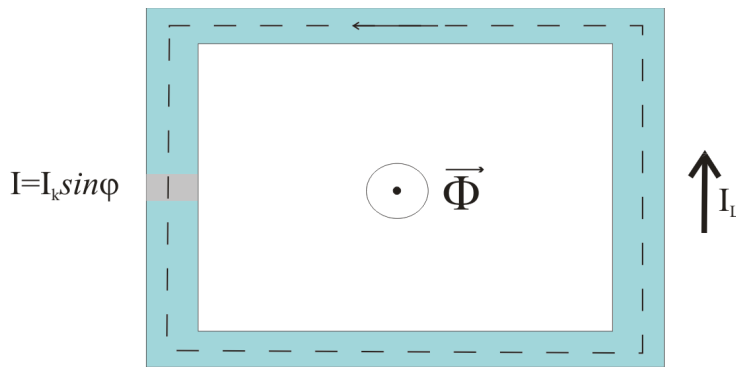
$$I_b = \frac{1}{2}I - I_L \quad (13)$$

Po odpowiednich przekształceniach równań (12) i (13) oraz podstawieniu zależności (5) do równania (11) otrzymujemy:

$$\Phi = \Phi_{ext} + LI_k \sin\left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}\right) \quad (14)$$

A następnie używając równania (7) możemy zapisać całkowity strumień, jako funkcję

Φ_{ext} i φ_a :



Rys. 2.7.7. Schemat rf-SQUID, który tworzy pętla nadprzewodnika (niebieski) oraz jedno złącze Josephsona (obszar szary). Linia przerywana zakreśla kontur całkowania. I_L – prąd samoindukcyjny.

Pierścień nadprzewodzący z jednym złączem Josephsona, sprzężony jest z zewnętrznym obwodem drgającym LC o prądzie rezonansowym w zakresie częstotliwości radiowych. Obwód LC pozwala na wzmocnienie sygnału wyjściowego. Zmiany strumienia magnetycznego w pierścieniu, indukują zmiany krytycznego natężenia prądu pierścienia i modulują amplitudę w obwodzie LC z okresem modulacji równym zmianie strumienia o jeden flukson. Można pokazać, że dla takiego pierścienia, prąd płynący przez pętłę nadprzewodzącą wyniesie^{96, 97}:

$$I = -I_k \sin\left(2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (17)$$

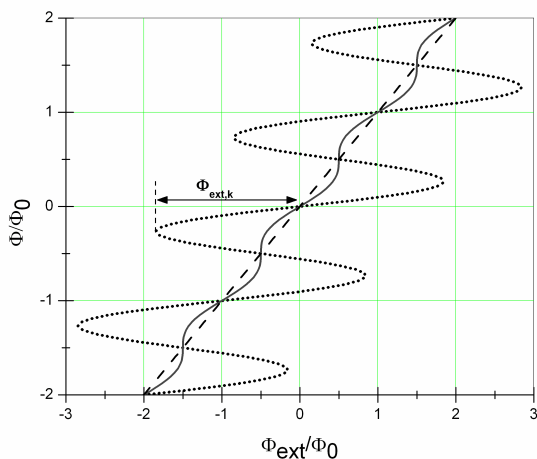
Całkowity strumień Φ obejmujący pętłę jest sumą strumienia Φ_{ext} , zewnętrznego pola magnetycznego B_{ext} , oraz strumienia Φ_L powstającego w wyniku cyrkulującego prądu:

$$\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_L = \Phi_{ext} - LI_k \sin\left(2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (18)$$

Zmiana Φ w funkcji Φ_{ext} pokazana jest na rysunku 2.7.8

⁹⁶ T.V. Duzer, C. W. Turner, „Principles of Superconductive Devices and Circuits”, New Jersey, Prentice Hall, (1999).

⁹⁷ H.M. Mück, „Developments and Characterization of low noise rf-SQUIDS”, Justus Liebig Universitat, Giessen, (1995).



Rys. 2.7.8. Zależność całkowitego strumienia w funkcji strumienia pola zewnętrznego w rf-SQUID dla przypadku gdy $\beta = 0$ (linia przerywana), $\beta = 1$ (linia ciągła), $\beta = 10$ (linia kropkowana).

Linia przerywana obrazuje sytuację, gdy całkowicie zaniedbujemy strumień pochodzący od cyrkulującego prądu (Φ_L). Linia wykropkowana i linia ciągła przedstawiają sytuację, gdy wkład ten jest brany pod uwagę z różnymi parametrami

ekranowania: $\beta = \frac{\pi L I_k}{\frac{1}{2} \Phi_0}$ (stosunek strumienia magnetycznego Φ_L do wartości fluksonu.). Gdy parametr ekranowania jest duży ($\beta = 10$), zależność silnie oscyluje (linia wykropkowana na rys. 2.7.8), oscylacje zmniejszają się (linia ciągła na rys. 2.7.8), gdy parametr ten jest mały ($\beta = 1$). Operując zewnętrznym polem zmieniamy strumień Φ_{ext} . Jednakże strumień Φ zmienia się wolniej niż zewnętrzny strumień Φ_{ext} , ponieważ strumień Φ_L będzie przeciwstawiał się Φ_{ext} . Aczkolwiek, gdy prąd nadprzewodzący I osiągnie wartość krytyczną, to ekranowanie strumienia zewnętrznego przestanie działać. Wtedy przy „krytycznej” wartości $\Phi_{\text{ext},k}$ złącze momentalnie przechodzi w reżim AC (opisany w części dotyczącej samego złącza i zjawiska Josephsona). W ten sposób SQUID przechodzi z jednego stanu kwantowego do drugiego. Jeżeli będziemy konsekwentnie redukować zewnętrzny strumień, to stan SQUID nie zmieni się aż do osiągnięcia wartości $\Phi_{\text{ext}} = \Phi_0 - \Phi_{\text{ext},k}$. Wówczas I ponownie przekroczy wartość I_k i SQUID powróci do poprzedniego stanu.

Rozdział 2.8 Elektronowy rezonans paramagnetyczny

Wprowadzenie

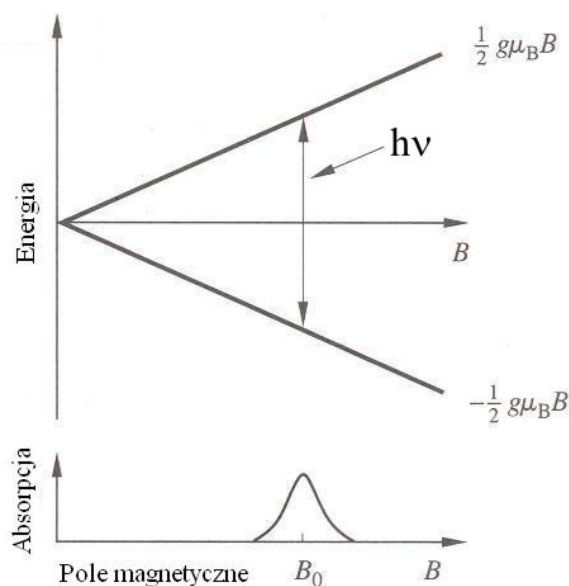
Mechanizm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR – *Electron Paramagnetic Resonance*) polega na absorpcji fotonu o wysokiej częstotliwości (z zakresu promieniowania mikrofalowego), która wywołuje zmianę orientacji spinu elektronowego w zewnętrznym polu magnetycznym. Zjawisko EPR obserwuje się w substancjach paramagnetycznych, czyli w substancjach zawierających centra o nieskompensowanym spinie. Centrami paramagnetycznymi mogą być atomy, cząsteczki, wolne rodniki, jony metali przejściowych, jony metali ziem rzadkich, aktynowce, defekty w półprzewodnikach, dielektrykach i węgla, elektrony przewodnictwa w metalach i półprzewodnikach. Spektroskopia EPR bazuje na tym, że centra te posiadają niesparowany spin \mathbf{S} i związany ze spinem (kolinearny, lecz przeciwnie skierowany) moment magnetyczny μ_S :

$$\mu_e = -g_e \mu_B \vec{S}, \quad (1)$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra ($\mu_B = 9.27401 \cdot 10^{-24} J \cdot T^{-1}$),

g jest to tzw. g -czynniki Lande'go (współczynnik rozszczepienia zeemanowskiego). Czynniki g Lande'go mówi o stosunku momentu magnetycznego do całkowitego momentu pędu i jest wyrażony w bezwymiarowych jednostkach. Dla swobodnego elektronu $g_e=2.0023$ i jest liczbą. Jeżeli elektrony znajdują się w zewnętrznym polu magnetycznym \mathbf{B} , to w zależności od kierunków momentów magnetycznych, ich energie będą się od siebie różnić. Pole magnetyczne powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych, które mogą przyjąć wtedy dwie wartości: $E_{\pm}=\pm 1/2 g \mu_B \mathbf{B}$.

Różnica energii (rozszczerzenie) obu poziomów zeemanowskich rośnie wraz z polem magnetycznym \mathbf{B} (rys. 2.8.1).



Rys. 2.8.1. Schemat energii poziomów spinowych, których rozszczepienie jest wprost proporcjonalne do pola magnetycznego B .

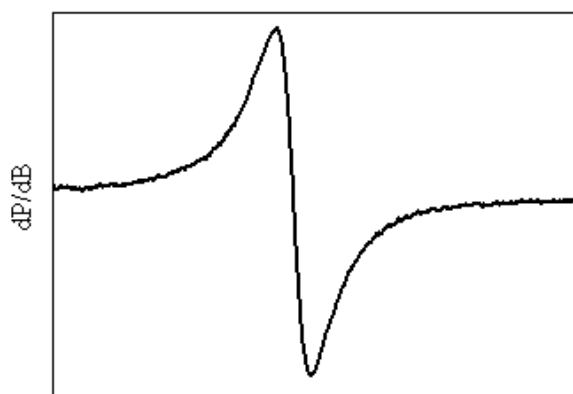
Zmiana orientacji spinu nastąpi wtedy, gdy zostanie pochłonięte promieniowanie elektromagnetyczne o energii kwantu ($h\nu$) odpowiadającej różnicy energii rozszczepienia zeemanowskiego: $h\nu = g\mu_B \mathbf{B}$ (rys. 2.8.1). Aby zmierzyć zjawisko rezonansu paramagnetycznego, przy użyciu pól magnetycznych powyżej 40mT, używa się promieniowania mikrofalowego. W tabeli 3⁹⁸ przedstawiłam stosowane pasma mikrofalowe oraz wartości pola magnetycznego, przy których występuje elektronowy rezonans spinowy, dla wartości g -czynnika dla swobodnego elektronu.

⁹⁸ J.Stankowski, W.Hilczer, „Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych”, PWN, Warszawa (2005).

Tabela 3 Stosowane w spektroskopii EPR pasma mikrofalowe, ich częstotliwość oraz odpowiadające im wartości rezonansowego pola magnetycznego

Pasmo	Częstość (GHz)	Pole rezonansowe [mT]
L	1.1	39.251
S	3.0	107.0485
X	9.4	335.4286
K	24	856.388
Q	35	1248.8899
W	94	3354.186

Pomiar EPR polega na zarejestrowaniu absorpcji mikrofal w polu rezonansowym, tzn. przy takiej wartości pola magnetycznego, przy której zachodzi pochłanianie promieniowania mikrofalowego. Na rejestratorze uzyskujemy linię rezonansową EPR w postaci pochodnej dP/dB (różniczka krzywej absorpcji rezonansowej) przedstawionej schematycznie na rysunku 2.8.2.



Rys. 2.8.2. Schemat rejestrowanego sygnału, pochodnej krzywej absorpcji rezonansowej.

Pole magnetyczne [T]

Kształt linii absorpcji może być opisany przez funkcję Lorentza lub Gaussa, ta pierwsza przedstawia się następująco:

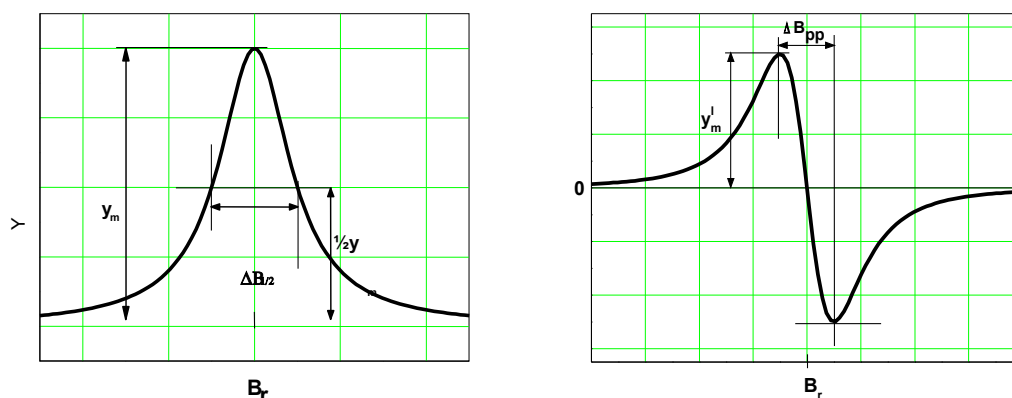
$${}^L Y(B) = \frac{y_m}{1 + \left[\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{\frac{1}{2}}} \right]^2}, \quad (2)$$

gdzie (wg oznaczeń na rysunku 2.8.3) y_m jest amplitudą krzywej, B_r wartością pola rezonansu, a $\Delta B_{\frac{1}{2}}$ jest to wartość FWHM, czyli szerokości linii rezonansowej przy połowie intensywności linii.

Znormalizowana pochodna funkcji Lorentza wynosi wtedy:

$${}^L Y'(B) = \frac{16y_m' \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right)}{\left[3 + \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right)^2 \right]^2}, \quad (3)$$

gdzie y_m' to maksimum krzywej, ΔB_{pp} to tzw. amplituda „peak to peak”, oznaczenia te zostały przedstawione na rysunku 2.8.3a i 2.8.3b.



Rys. 2.8.3. (a) Schemat linii absorpcji oraz (b) schemat pochodnej absorpcji rejestrowanej podczas pomiarów EPR.

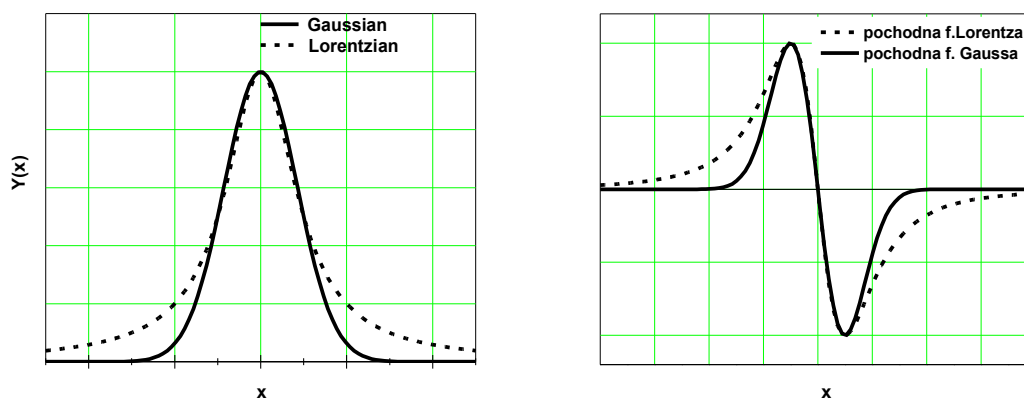
Natomiast funkcja Gaussa wygląda następująco:

$${}^G Y(B) = y_m \exp \left[- \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \ln 2 \right], \quad (4)$$

a jej pochodna:

$${}^G Y'(B) = e^{\frac{1}{2}} y'_m \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right) \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right)^2 \right] = y'_m \left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right) \exp \left\{ - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{B - B_r}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right)^2 - 1 \right] \right\}; \quad (5)$$

Funkcja Lorentza różni się głównie tym od funkcji Gaussa, że ma długie „skrzydła” boczne i dlatego przy analizie widma EPR należy ostrożnie dobierać funkcję dopasowania. Różnice pomiędzy obiema funkcjami przedstawia rysunek 2.8.4a, a pomiędzy pochodnymi rysunek 2.8.4b.



Rys. 2.8.4. (a) Porównanie funkcji Gaussa (linia ciągła) i Lorentza (linia przerywana) oraz ich pochodnych (b).

Z analizy krzywej różniczkowej absorpcji rezonansowej wyznacza się dwa charakterystyczne parametry linii:

- 1) Wartość pola rezonansowego B_r – pozwala na określenie wartości współczynnika zeemanowskiego rozszczepienia g (przy znajomości częstości pracy spektrometru)
- 2) Szerokość linii rezonansowej ΔB_{pp} – pozwala na dokładniejszą analizę kształtu sygnału EPR.

Szerokość linii (poszerzonej jednorodnie), a więc i czas relaksacji spin-spin, są określone głównie przez oddziaływania spin-spin pomiędzy centrami

paramagnetycznymi. W innym przypadku decydują oddziaływania z otoczeniem. Głównym czynnikiem określającym szerokość linii jest oddziaływanie dipolowe pomiędzy momentami magnetycznymi związanymi ze spinami. Czas relaksacji jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa relaksacji, które określa zasada nieoznaczoności: $\Delta\omega \approx 1/\tau$ gdzie, $\Delta\omega = \Delta E/h$, (ΔE szerokość poziomu zeemanowskiego), zaś τ określa czas relaksacji uwzględniając wszystkie możliwe mechanizmy relaksacji spin-spin i spin-sieć (tzw. relaksację prostą, relaksację Ramana, relaksację Orbacha). Mechanizmy relaksacji spin-spin nie zależą od temperatury, natomiast relaksacji prostej (zmiana orientacji spinu w wyniku absorpcji lub emisji fononu) są proporcjonalne do temperatury próbki. Prawdopodobieństwo relaksacji typu ramanowskiego zależy od temperatury jak T^7 lub T^9 , zaś typu orbachowskiego jak

$$e^{-\frac{E}{kT}}$$

Linia rezonansowa zawęża się wraz ze wzrostem koncentracji spinów, w wyniku wymiany energii pomiędzy sąsiednimi elektronami. Gdy koncentracja centrów paramagnetycznych jest bardzo mała, można zaniedbać ich wzajemne oddziaływanie. W takim wypadku, dla jonów manganu Mn^{2+} obserwuje się strukturę nadsubtelną widma EPR. Związana jest ona z oddziaływaniem niesparowanego spinu elektronu z momentem magnetycznym jądra atomu. Energia elektronu zależy wtedy od tego, w jakim stanie energetycznym znajduje się aktualnie moment magnetyczny jądra atomowego. Liczba dozwolonych poziomów energetycznych elektronu wynosi $(2S + 1) \cdot (2I + 1)$ i obserwuje się wtedy większą liczbę linii rezonansowych. Jeżeli badane centra paramagnetyczne posiadają kilka niesparowanych elektronów tak, że

$S > \frac{1}{2}$ to obserwujemy wtedy tzw. strukturę subtelną widma EPR.

Analizując wyniki spektroskopii EPR powinno się brać pod uwagę wszystkie oddziaływania, a to wymaga wypisania Hamiltonianu, jako sumy różnych operatorów:

Każdy z tych członów ma wkład innej wielkości. Ich definicje oraz rzędy wielkości energii (w cm^{-1}) przedstawiłam w tabeli 4⁹⁹:

Tabela 4. Opis operatorów wchodzących w skład Hamiltonianu oraz rzędy wielkości energii związanych z danymi oddziaływaniami (w cm^{-1})

H_{el}	Energia elektronowa swobodnego jonu	$10^4 - 10^5$
H_{CF}	Oddziaływania pola krystalicznego	$10^3 - 10^4$
H_{LS}	Oddziaływania spin-orbita	$10^1 - 10^3$
H_{ZE}	Oddziaływania elektronowe Zeemana	0 – 1
H_{SS}	Oddziaływania spin-spin	0 – 1
H_{SI}	Oddziaływania nadsubtelne	0 – 10^{-2}
H_Q	Oddziaływania jądrowe Zeemana	0 – 10^{-3}
H_{ZI}	Oddziaływania kwadrupolowe jądrowo elektronowe	0 – 10^{-2}

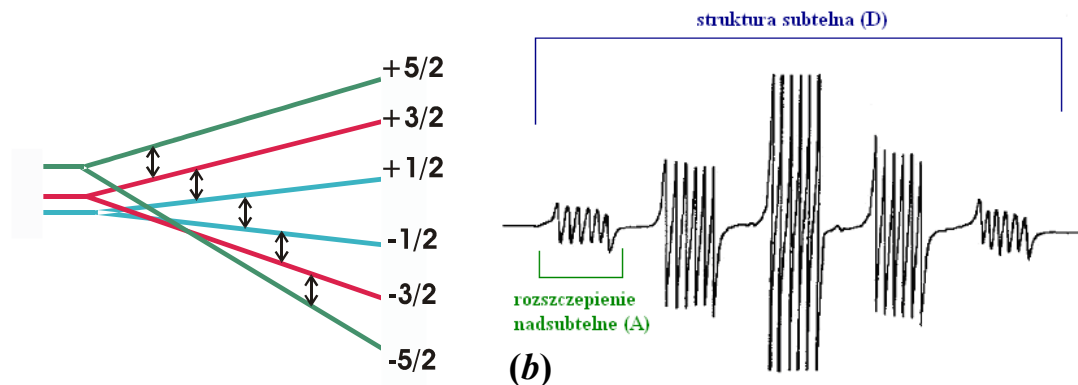
gdzie g , to g -czynniki, który nawet dla układów o obniżonej symetrii przybliża się liczbą, D i F to parametry struktury subtelnej występujące w centrach o obniżonej symetrii, a to parametr kubiczny struktury subtelnej, A jest stałą struktury nadsubtelnej. Podobnie jak w przypadku g -czynnika, dla jonów Mn^{2+} zamiast tensora najczęściej przyjmujemy A w postaci liczby. Pierwszy człon równania (7) to człon zeemanowski, drugi oraz trzeci człon odnosi się do rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym, na które ma wpływ

⁹⁹ E.R. Cohen, D.R.Lide, G.L. Trigg, "AIP Physics Desk Reference", Springer, (2003).

¹⁰⁰ A.Hausmann, H.Huppertz, *J.Phys.Chem. Solids* **29**, 1369 (1968).

dystorsja tetraedru Mn-O₄ wzdłuż osi krystalicznej *c* (ZnO o strukturze wurcytu). Ostatni człon związany jest z magnetycznym, nadsubtelnym sprzężeniem spin elektronu - spin jądrowy. Współrzędne (x,y,z) dotyczą trygonalnych osi pola krystalicznego, zaś (x',y'z') odnoszą się do osi kubicznych.

W polu magnetycznym zniesiona jest degeneracja spinów Mn²⁺ przez rozszczepienie Zeemana, co daje 6 poziomów energetycznych, z których każdy posiada inną magnetyczną elektronową spinową liczbą kwantową M_s. Każdy z tych poziomów rozszczepia się dodatkowo na 6 kolejnych poziomów (rozszczepienie nadsubtelne) charakteryzowanych przez magnetyczną jądrową liczbę kwantową¹⁰¹ M_I. W związku z powyższym, w idealnej sytuacji, w widmie EPR jonu Mn²⁺ powinniśmy zarejestrować 5 linii przejść dla oddziaływań subtelnych ($\Delta M_s = 1$ tzn.: $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, $+1/2 \leftrightarrow +3/2$, $+3/2 \leftrightarrow +5/2$), z których każda będzie rozszczepiona na sekstet z powodu nadsubtelnego oddziaływania ($\Delta M_I = 0$). Schematycznie zostało to przedstawione na rys. 2.8.5a i 2.8.5b.



Rys. 2.8.5 Schemat przedstawiający mo... przejścia dla układu $\Delta M_s = 1$ z $S=5/2$ (a) i rejestrowane widmo EPR dla Mn²⁺ pokazujące przejścia subtelne i nadsubtelne (b).

¹⁰¹ P.Dorain, *Phys. Rev.* **112**, 1058 (1958)

2.8.2 Elektronowy rezonans paramagnetyczny dla ZnO:Mn

W przypadku badania związków domieszkowanych jonami magnetycznymi, analiza EPR często wygląda bardziej skomplikowanie niż w przewidywaniach teoretycznych. W celu zidentyfikowania rodzaju oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami Mn^{2+} , wykonuje się pomiary w funkcji temperatury od 3K do temperatury pokojowej. Podczas badania związków domieszkowanych niewielką ilością jonów magnetycznych, tj. poniżej 1 procenta, otrzymane widmo rezonansu paramagnetycznego powinno wyglądać tak, jak zostało to przedstawione na modelu na rysunku 2.8.5. Daje to informację o izolowanych jonach Mn^{2+} . Jednakże, kształt widma silnie zależy od jakości próbki, im bardziej nieuporządkowana struktura, tym zarejestrowane widmo będzie bardziej zaburzone – mogą nie być widoczne wszystkie przejścia subtelne i nadsubtelne. W przypadku, gdy zawartość jonów magnetycznych przekracza wartość kilku procent, poszerzone linie rezonansowe przekrywają się i nakładają, co powoduje, że otrzymujemy jeden szeroki sygnał. Dla wysokich koncentracji Mn występuje silne oddziaływanie wymienne.

Scałkowana podwójnie amplituda sygnału EPR jest proporcjonalna do podatności magnetycznej, co pozwala na dokładną identyfikację rodzaju oddziaływania magnetycznego występującego w badanym materiale. Analizę wykonuje się poprzez porównanie otrzymanej eksperymentalnie zależności podwójnie scałkowanej amplitudy sygnału EPR do krzywej opisanej prawem Curie (oddziaływania paramagnetyczne):

Badanie związków zawierających Mn jako domieszkę (np. ZnMnO) jest utrudnione, ponieważ mangan bardzo łatwo się utlenia i może tworzyć różne tlenki (MnO, Mn₂O, Mn₃O₄ itd). Bardzo istotne jest dokładne zidentyfikowanie fazy, w której Mn istnieje w rozważanym materiale. Własności magnetyczne tlenków manganu oraz ZnO domieszkowanego Mn, przedstawione były w rozdziale 2.2. Opisane są tam własności fizyczne i przewidywania teoretyczne dotyczące ZnO:Mn, a także publikacje i wyniki eksperymentalne różnych grup zajmujących się tym tematem.

ROZDZIAŁ 3 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wstęp

W części doświadczalnej przedstawiam wyniki moich badań, które uzyskałam podczas opracowywania metody wzrostu Atomic layer deposition dla tlenku cynku i tlenku cynku z manganem. W ramach pracy doktorskiej wykonałam ponad 100 procesów wzrostu warstw ZnO i ZnMnO, a wyniki opisałam w dwóch podrozdziałach:

Rozdział 3.1 Wyniki dla warstw ZnO – zebrałam w nim i opisałam dane eksperymentalne, które otrzymałam w trakcie badań mechanizmu osadzania warstw tlenku cynku.

Rozdział 3.2 Wyniki dla warstw ZnO domieszkowanych Mn – tu umieściłam rezultaty moich badań nad otrzymywaniem warstw tlenku cynku z manganem.

Moim celem było opracowanie niskotemperaturowych procesów wzrostu ZnO oraz ZnMnO za pomocą metody ALD. W związku z tym, jako prekursor cynkowy zastosowałam octan cynku ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), ponieważ ze względu na temperaturę topnienia ok. 240 °C był odpowiednim kandydatem.

Wszystkie procesy technologiczne przeprowadziłam w reaktorze ALE-GF F-120 firmy MICROCHEMISTRY¹⁰². Pomiary jakości powierzchni wykonano na Mikroskopie Sił Atomowych (AFM – Atomic Force Microscope) firmy DIGITAL INSTRUMENTS w modzie „przerywanego kontaktu”. Analizę zawartości domieszki w otrzymanych warstwach przeprowadzono za pomocą Spektrometru Masowego Jonów Wtórnych (Secondary Ions Mass Spectrometer) model CAMECA IMS 6F. Widma dyfrakcji rentgenowskiej zostały otrzymane przy użyciu dyfraktometru PHILIPS X’Pert MPD, za pomocą promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 0.15406$ nm. Wyniki XRD

¹⁰² Reaktor F120 został zakupiony dzięki Fundacji na rzecz Nauki Polskiej

analizowałam w odniesieniu do danych z International Centre for Diffraction Data z roku 2001 (tabela 5, gdzie θ – jest kątem Bragga, d – odległością między płaszczyznami krystalicznymi liczoną w Angstromach, hkl – wskaźnikami Millera).

Tabela 5.. Dane dla proszku ZnO z International Centre for Diffraction Data (2001)

2θ	d(A)	Intensywność	hkl
31.770	2.8143	57	1 0 0
34.422	2.6033	44	0 0 2
36.253	2.4759	100	1 0 1
47.539	1.9111	23	1 0 2
56.603	1.6247	32	1 1 0
62.864	1.4771	29	1 0 3
66.380	1.4071	4	2 0 0
67.963	1.3781	23	1 1 2
69.100	1.3582	11	2 0 1
72.562	1.3017	2	0 0 4
76.955	1.2380	4	2 0 2
81.370	1,1816	1	1 0 4
89.607	1.0931	7	2 0 3
92.784	1.0638	3	2 1 0
95.304	1.0422	6	2 1 1
98.613	1.0159	4	1 1 4
102.946	0.9846	2	2 1 2
104.134	0.9766	5	1 0 5
107.430	0.9556	1	2 0 4
110.392	0.9381	3	3 0 0
116.279	0.9069	8	2 1 3
121.572	0.8825	4	3 0 2
125.188	0.8677	1	0 0 6
133.932	0.8370	3	2 0 5
136.520	0.8293	1	1 0 6
138.513	0.8237	2	2 1 4
142.918	0.8125	3	2 2 0

Rozdział 3.1 Wyniki dla warstw ZnO

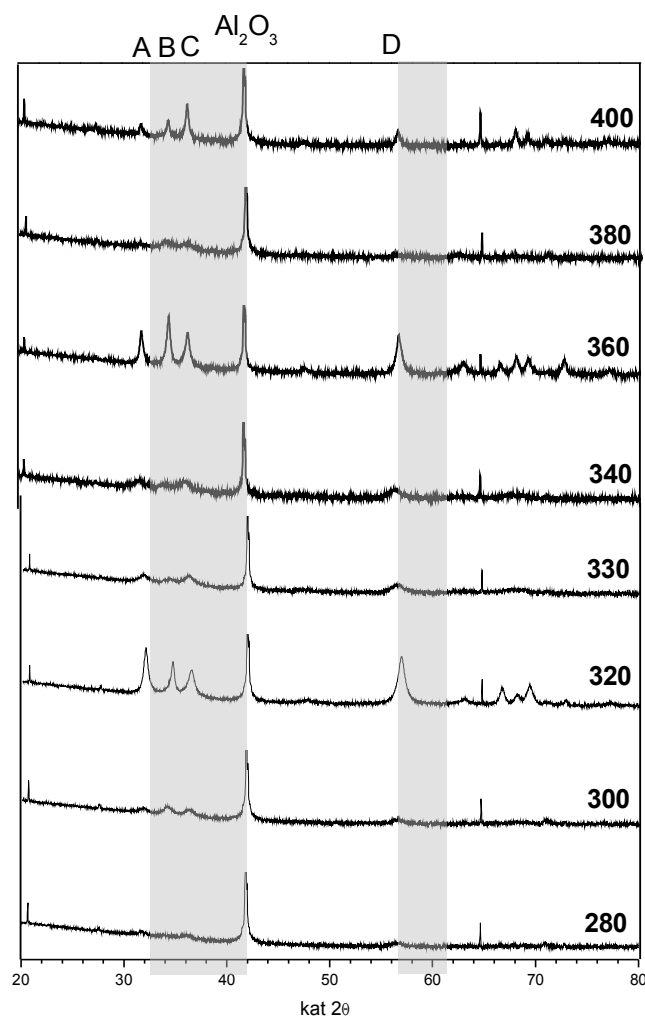
W niniejszym rozdziale prezentuję wyniki dla wybranych warstw ZnO, warstw wytworzonych na potrzeby moich badań metodą Atomic Layer Deposition (ALD). W tabeli 6 zawarłam spis wykorzystanych próbek oraz ich parametry wzrostu.

W związku z faktem, iż zamierzeniem mojej pracy było opracowanie niskotemperaturowego procesu wzrostu ZnO metodą ALD, zaadaptowałam jako prekursor cynkowy – octan cynku ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) lub $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Związek ten ma bardzo ciekawe właściwości m. in. jest tzw. monoprekursorem (zostanie to dokładniej opisane w dalszej części tego rozdziału) oraz pozwala na wzrost ZnO nawet w 280 °C. Podczas pracy przeprowadziłam szereg procesów wzrostu tlenku cynku przy użyciu różnych parametrów wzrostu. Następnie opracowałam wyniki pomiarów, takich jak dyfrakcja rentgenowska, mikroskopem sił atomowych i spektrometrii mas jonów wtórnych – przedstawione w dalszej części tego rozdziału.

Pierwszym krokiem było określenie zależności tempa wzrostu od temperatury wzrostu. W tym celu wykonałam serię procesów w funkcji temperatury wzrostu w zakresie temperatur od 400°C do 280°C. Warstwy zostały otrzymane przy 1000 cyklach ALD, z czasem poniżej 1 s dla sekwencji „płukania”, pulsu prekursora tlenowego i pulsu prekursora cynkowego. Procesy te różniła wyłączenie temperatura podłoża, a tym samym temperatura wzrostu. Widma dla poszczególnych temperatur wzrostu z pomiarów XRD zostały przedstawione na rysunku 3.1.1.

Tabela 6. Spis próbek oraz ich parametry wzrostu.

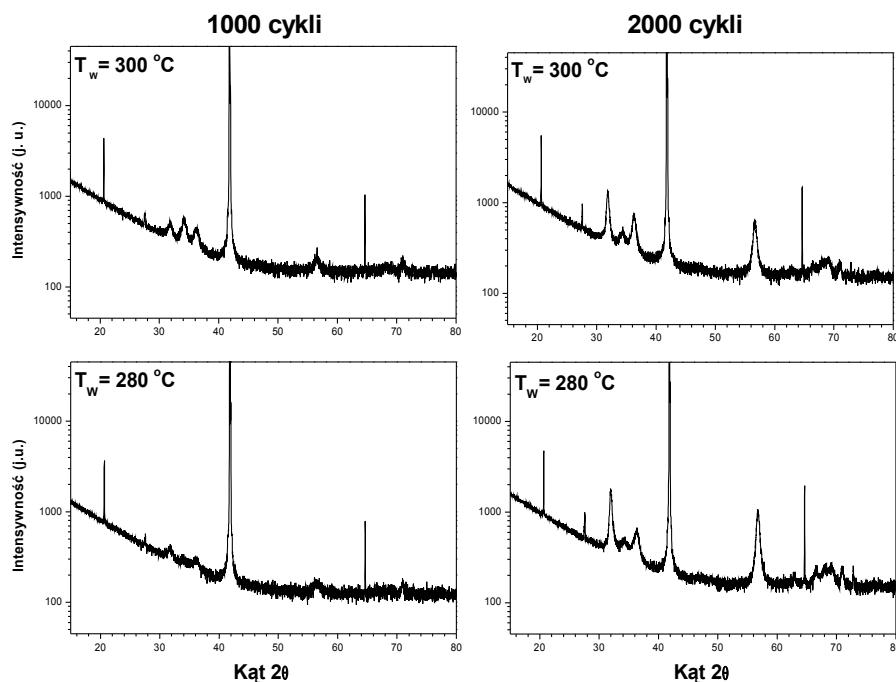
Nr próbki	T [°C] wzrostu	Zn		O	
		czas pulsu[s]	czas płukania[s]	czas pulsu[s]	czas płukania[s]
210 ZnO	400	0.88	0.99	0.99	0.99
211 ZnO	380	0.88	0.99	0.99	0.99
212 ZnO	360	0.88	0.99	0.99	0.99
213 ZnO	340	0.88	0.99	0.99	0.99
214 ZnO	320	0.88	0.99	0.99	0.99
215 ZnO	300	0.88	0.99	0.99	0.99
216 ZnO	280	0.88	0.99	0.99	0.99
217 ZnO	360	0.88	0.99	0.99	0.99
218 ZnO	320	0.88	5.5	0.99	5.5
219 ZnO	350	0.88	0.99	0.99	0.99
220 ZnO	320	0.88	3.3	0.99	3.3
223 ZnO	330	0.88	0.99	0.99	0.99
224 ZnO	380	0.88	0.99	0.99	0.99
225 ZnO	320	0.88	1.1	0.99	1.1
226 ZnO	310	0.88	0.99	0.99	0.99
229 ZnO	320	0.88	3.3	0.99	3.3
230 ZnO	340	0.88	5.5	0.99	5.5
232 ZnO	340	0.88	3.3	0.88	3.3
233 ZnO	340	0.88	1.1	0.99	1.1
239 ZnO	280	0.88	0.99	0.99	0.99
240 ZnO	300	0.88	0.99	0.99	0.99
241 ZnO	340	0.88	2.2	0.99	2.2
242 ZnO	340	0.88	4.4	0.99	4.4
250 ZnO	340	0.88	0.99	0.99	0.99
252 ZnO	320	0.88	2.2	0.99	2.2
255 ZnO	320	0.88	0.99	0.99	0.99
259 ZnO	360	0.88	2.2	0.99	2.2
261 ZnO	260	0.88	4.4	0.99	4.4
262 ZnO	300	0.88	4.4	0.99	4.4
264 ZnO	340	0.88	4.4	0.99	4.4
266 ZnO	260	0.88	4.4	0.99	4.4
267 ZnO	280	0.88	4.4	0.99	4.4
286 ZnO	280	0.88	4.4	0.77	4.4
288 ZnO	280	0.55	11	0.55	11



Rys. 3.1.1 Widma XRD dla warstw otrzymanych na Al_2O_3 przy 1000 cyklach w temperaturach od 280 °C do 400 °C, literami A, B, C, D (obszar zaciemniony) oznaczono kolejno refleksy ZnO o wskaźnikach (odpowiednio): (10.0), (00.2), (10.1), (11.0).

Z pomiarów XRD wynika, iż otrzymane przez mnie warstwy są polikrystaliczne. Ponadto można wyróżnić uprzywilejowany kierunek wzrostu krystalitów tworzących warstwę, zagadnienie to będzie omówione szczegółowo później. Na rysunku 3.1.1. zaznaczyłam piki pochodzące od ZnO oraz od podłoża Al_2O_3 . Refleksy identyfikujące ZnO były bardzo wyraźne w przypadku większości wyższych temperatur wzrostu, zaś w bardzo niskich, takich jak 300°C i 280°C, te trzy podstawowe piki ZnO były nieczytelne. Okazało się, że przy bardzo niskich temperaturach tempo wzrostu warstw

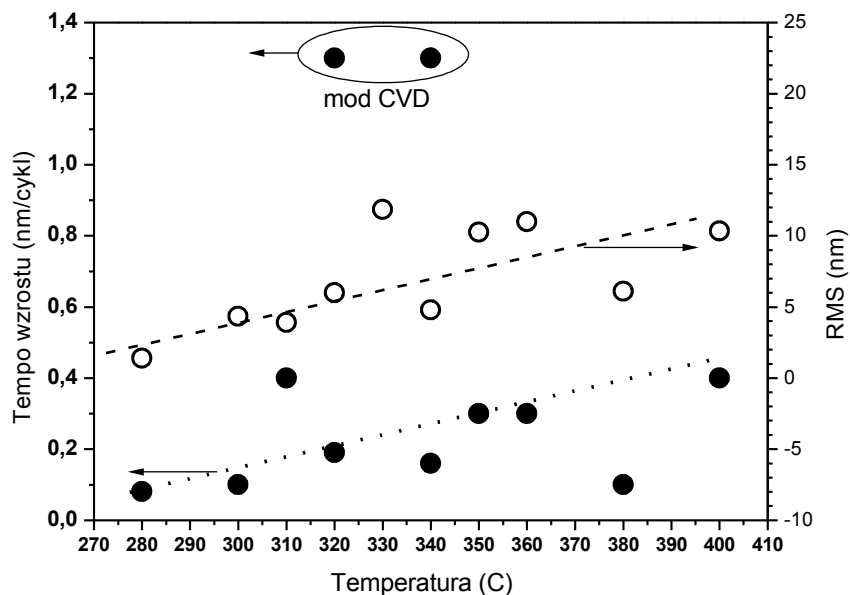
jest znikome. W związku z tym, przy niższych temperaturach wzrostu wykonałam dodatkowo warstwy ZnO z podwojoną liczbą (2000) cykli ALD. Porównanie wykresów XRD dla 1000 cykli i 2000 cykli, dla temperatur wzrostu 280°C i 300°C (rysunek (3.1.2)) potwierdza, że nawet w tak niskich temperaturach warstwa rośnie, choć tempo wzrostu jest bardzo małe.



Rys. 3.1.2. Widma XRD warstw ZnO/Al₂O₃ otrzymanych w bardzo niskich temperaturach 300 °C i 280 °C w przypadku 1000 i 2000 cykli.

W celu poznania mechanizmu wzrostu warstw ZnO wyznaczyłam zależność tempa wzrostu od temperatury wzrostu. Zależność ta, przedstawiona na rysunku 3.1.3, ilustruje wpływ temperatury wzrostu na mechanizm pokrycia powierzchni. Widać, iż tempo wzrostu rośnie proporcjonalnie do temperatury, jest tym większe im wyższa jest temperatura podłoża. W niskich temperaturach potrzeba ok. 3 cykli, aby pokryć jedną monowarstwę (ML - monolayer), tempo wynosi wtedy około 0.1 nm/cykl w 280 °C. Z kolei przy 400 °C osiągamy tempo około 1 ML na cykl, czyli prawie 0.4 nm/cykl. Jest to zgodne z doświadczeniem przedstawionym na rysunku 3.1.2, iż w niskich

temperaturach potrzebujemy przynajmniej dwa razy więcej cykli, aby otrzymać warstwę o takiej samej grubości jak w wyższych temperaturach.



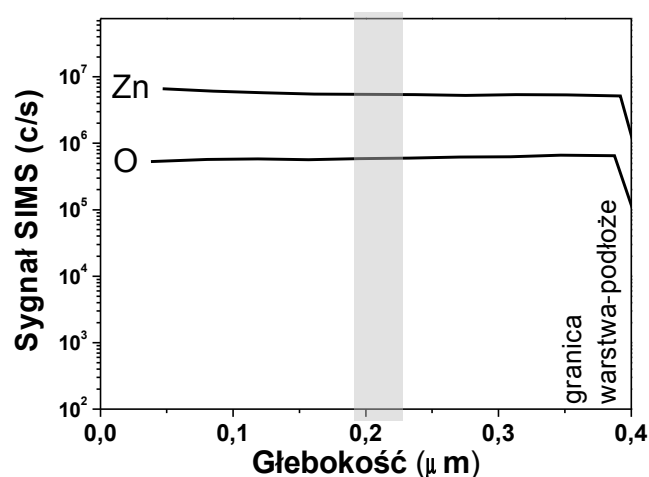
Rys. 3.1.3. Zależność tempa wzrostu (●) oraz wartości RMS (○) dla warstw otrzymanych w różnych temperaturach (od 280 °C do 400 °C)

To, że możliwe jest osiągnięcie tempa równego około 1ML/cykl jest bardzo ważne, bowiem otrzymałam bardzo wysokie, jak na metodę ALD, tempo wzrostu. Na rysunku 3.1.3 porównałam je z tempem wzrostu modu „quasi-CVD”. Mod „quasi-CVD” oznacza, że podczas wzrostu prekursorzy były dostarczane do podłoża jednocześnie. Porównując tempo wzrostu ALD do tempa w modzie „quasi-CVD” widać, iż w tym przypadku (przy użyciu octanu cynku) ALD jest techniką niewiele wolniejszą od CVD.

W moich badaniach otrzymywałam warstwy w bardzo niskich (w porównaniu z innymi technikami) temperaturach wzrostu mimo to, tempo wzrostu było wysokie. Na jakość powierzchni wpływają oba czynniki: temperatura oraz tempo wzrostu. Rysunek 3.1.3 przedstawia oprócz zależności tempa wzrostu od temperatury podłoża, również zestawienie wartości RMS (Root mean square), która określa chropowatość

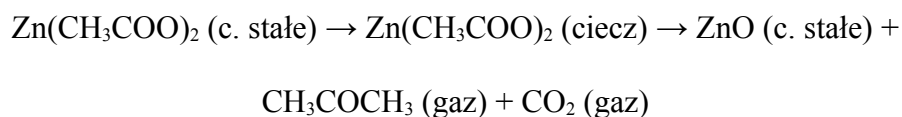
powierzchni. RMS został wyznaczony za pomocą mikroskopu sił atomowych. Im wyższy wskaźnik RMS, tym większa jest różnica wysokości ziaren na powierzchni. Z zależności RMS i temperatury wzrostu wynika, że morfologia powierzchni jest tym gorsza im szybsze jest tempo wzrostu. Wiąże się to też z tym, iż w wyższych temperaturach warstwa składała się z większych ziaren, niż w ma to miejsce dla warstw wzrastanych w niższych temperaturach. Wielkość ziaren w polikryształach ma wpływ na własności mechaniczne materiału, takie jak wytrzymałość, twardość, ale również na własności elektryczne.

Powracając do zagadnienia tempa wzrostu, ciekawym eksperymentem okazała się próba sprawdzenia własności związku octanu cynku, jako monoprekursora. Podczas procesu ALD przy temperaturze wzrostu 360 °C, gdy była wykonana już połowa cykli wzrostu, zamknęłam dopływ prekursora tlenowego. Po zanalizowaniu, za pomocą pomiarów SIMS, otrzymanej w ten sposób warstwy ZnO (patrz rysunek 3.1.4) okazało się, że tlenek cynku powstawał nadal, mimo że do komory reakcyjnej wprowadzany był tylko octan cynku.

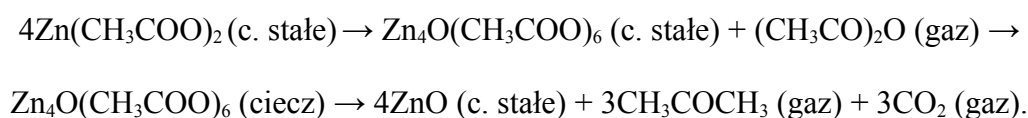


Rys. 3.1.4. Zależność sygnału SIMS w funkcji głębokości warstwy otrzymanej w temperaturze 360°C. Podczas wzrostu prekursor tlenowy został odcięty (moment zamykania zaworu został schematycznie przedstawiony za pomocą obszaru zacieniowanego). Pomimo braku prekursora tlenowego ZnO nadal było osadzane.

Wynik pomiaru SIMS, profil zawartości tlenu oraz cynku w głąb warstwy ZnO, przedstawiłam na rysunku 3.1.4, gdzie też zazaczyłam przybliżony moment, w którym warstwa ZnO powstawała bez prekursora tlenowego. Z profilu SIMS widać, że stosunek zawartości tlenu do cynku nie zmienił się pomimo braku jednego z produktów reakcji wymiany. W tym eksperymencie nawiązałam do pracy McAdie'ego¹⁰³, która zawiera ciekawe informacje na temat dekompozycji octanu cynku w atmosferze azotowej. McAdie pokazał, iż rozkład termiczny octanu cynku do tlenku cynku następuje przy pomocy równoległych procesów, przy czym dominująca reakcja wygląda następująco:



jednocześnie towarzyszy jej drugorzędna reakcja:



Procesy te zachodzą w atmosferze azotowej przy rosnącej temperaturze. Wytrącenie tlenku cynku zaczyna się w temperaturze 305 °C, a w 350 °C tlenek cynku jest już głównym produktem reakcji. W technologii ALD mechanizm wzrostu wymaga, by podczas pulsu prekursora powstająca powierzchnia została nasycona (nadchodzące molekuly nie będą mogły być zaadsorbowane). Wynika z tego, iż przy zastosowaniu octanu cynku w ALD, w temperaturach powyżej 350 °C, podczas adsorpcji tego prekursora może zabraknąć momentu nasycenia powierzchni i wtedy nie będzie to „prawdziwy” proces ALD. Dlatego też, przeprowadziłam dokładniejszą analizę wzrostu poniżej 350 °C (tzn. w 340 °C a następnie w 320 °C). Pozwoliło to mi porównać sytuacje wzrostu ZnO z octanu cynku, gdy stopniowo zmniejszamy ilość tlenku cynku wytrąconego z octanu. Tak, by z jednej strony był to jednak wzrost ALD, a z drugiej

¹⁰³ H.G. McAdie, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2801 (1966)

strony wykorzystać istniejące już molekuly ZnO, które mogłyby poprawić stechiometrię otrzymywanego materiału. Octan cynku może pomóc w otrzymaniu materiału o zmniejszonej liczbie luk tlenowych i cynków w pozycjach międzywęzłowych. Wpływ octanu cynku na stechiometrię materiału będzie omówiony w dalszej części tego rozdziału. Termiczny rozkład prekursora tłumaczy również brak tzw. okna wzrostu, czyli zakresu temperatur, w których tempo wzrostu byłoby stałe (patrz rys. 3.1.3).

Pomiary XRD posłużyły nie tylko do zidentyfikowania warstwy tlenku cynku, ale również do określenia tzw. preferowanego kierunku wzrostu. Po głębszej analizie widm dyfrakcji rentgenowskiej, zaobserwowałam bardzo interesującą zależność pomiędzy temperaturami wzrostu a modem wzrostu. Zanim przejdę do omówienia wyników, najpierw przybliżę pojęcie „mod wzrostu”. Za pomocą widma XRD, w warstwach polikrystalicznych, można określić, która grupa krystalitów dominuje. Krystality, są to monokryształy, z których składa się polikryształ. Dla otrzymanych przeze mnie polikrystalicznych warstw ZnO, wyróżniłam 3 grupy krystalitów:

- a) z powierzchnią (10.0) równoległą do podłoża (rysunek 3.1.5a)
- b) z powierzchnią (00.1) równoległą do podłoża (rysunek 3.1.5b)
- c) z powierzchnią (10.1) równoległą do podłoża (rysunek 3.1.6)

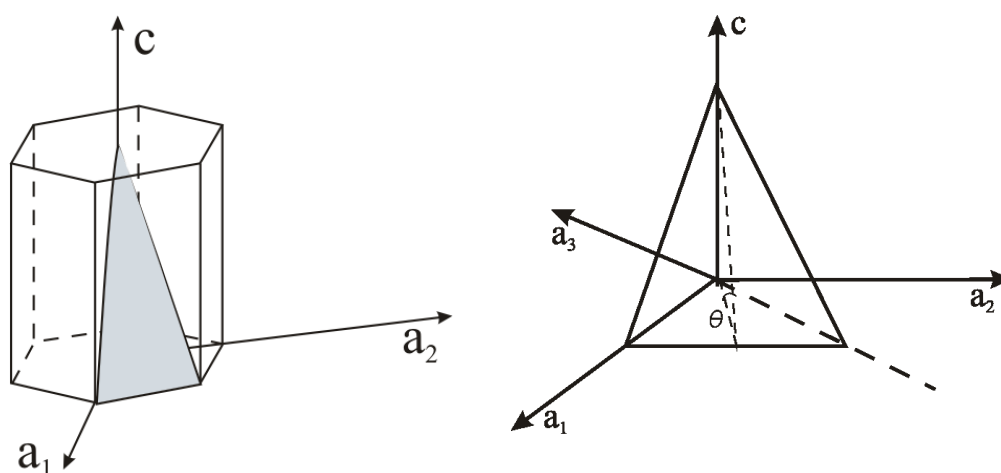
Każda z grup (a, b i c) dominowała w innych temperaturach wzrostu. Zostanie to dokładniej opisane w dalszej części tej rozprawy. Mod wzrostu a oznacza, że oś *c* jest równoległa, a oś *a* była prostopadła do podłoża, zaś w przypadku modu b jest odwrotnie.



Rys. 3.1.5. Schemat przedstawiający możliwe ułożenia heksagonalnych krystalitów: (a) gdy oś c jest równoległa, (b) gdy oś c jest prostopadła do podłoża.

Bardziej skomplikowanie wygląda sytuacja w przypadku modu c . Powierzchnia (10.1) została schematycznie przedstawiona na rysunku 3.1.6, gdzie zazaczyłam kąt θ pomiędzy osią c a płaszczyzną (10.1). Kąt θ określa też, jak oś c jest nachylona do podłoża.

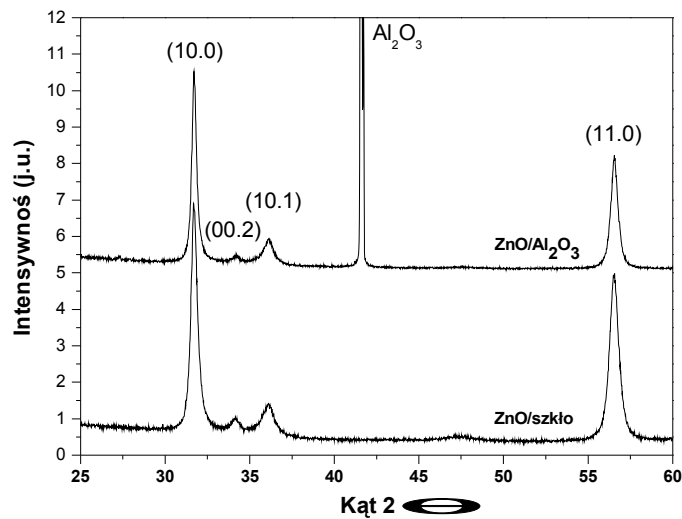
Określenie „preferowany mod wzrostu” lub „mod wzrostu” oznacza, że dla danej płaszczyzny krystalograficznej pik z widma XRD jest najbardziej intensywny.



Rys. 3.1.6. Schemat przedstawiający nachylenie krystalitów z osią (10.1) równoległą do podłoża, kąt θ określa nachylenie osi c do podłoża.

W większości przypadków, opisywane przeze mnie warstwy ZnO, otrzymane są na szafirze (00.1), jednakże dla niektórych pomiarów warstwy były wzrastane na szkle

lub na szkłe pokrytym ITO. Wybrane warstwy otrzymywane były także na podłożach krzemowych i GaAs. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż preferowany kierunek wzrostu nie zależał od użytego podłoża. Na rysunku 3.1.7 przedstawiłam typowe widma XRD dla warstw ZnO, otrzymanych na szkłe i na szafirze w trakcie tego samego procesu. Pomimo tak różnej struktury krystalicznej podłoż, dominujący kierunek krystalitów jest taki sam w obu przypadkach ((10.0) - oś c równoległa do podłoża), czyli mod wzrostu nie zależy od tego czy podłoże jest krystaliczne (szafir), czy amorficzne (szkło).

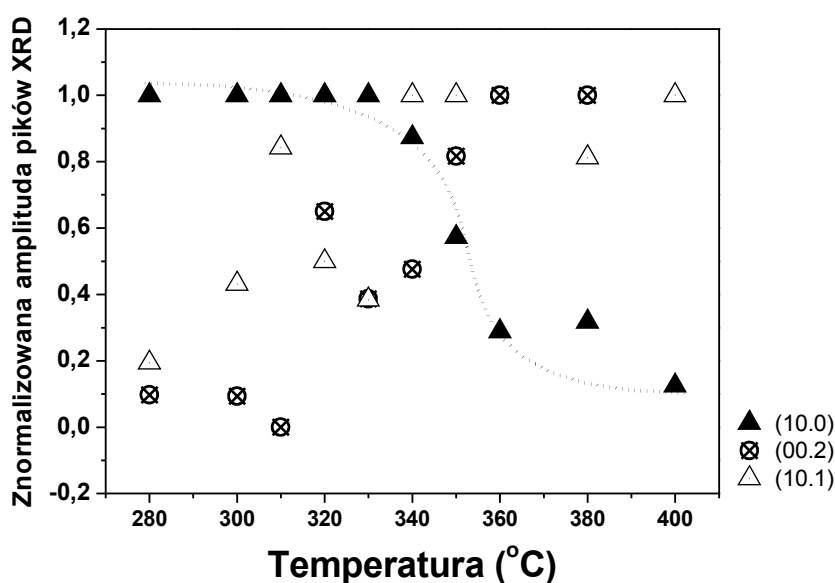


Rys. 3.1.7. Widma XRD polikrystalicznych warstw ZnO na szafirze (Al_2O_3) oraz na szkłe, otrzymanych podczas tego samego procesu. Preferencyjny kierunek wzrostu krystalitów jest zachowany.

Kąty 2θ , które odczytuje się z widm XRD dla trzech najbardziej intensywnych pików wynoszą:

- a) $2\theta = 31.770^\circ$ dla (10.0)
- b) $2\theta = 34.422^\circ$ dla (00.2)
- c) $2\theta = 36.253^\circ$ dla (10.1)

W celu zanalizowania zależności modu wzrostu od temperatury wzrostu, dla każdego widma, intensywności pików zostały znormalizowane do najintensywniejszego, tzn. wartości intensywności zostały podzielone przez najwyższą wartość spośród trzech pików. Na rysunku 3.1.8 przedstawiłam zależność znormalizowanych wartości, wymienionych wyżej pików, w funkcji temperatury wzrostu. Każdy z kierunków został oznaczony innym symbolem.



Rys. 3.1.8. Zależności znormalizowanych wartości intensywności refleksów XRD (dla trzech głównych kierunków) w funkcji temperatury wzrostu.

Z tak wyznaczonych znormalizowanych wartości amplitud pików XRD, widać wyraźną zmianę uprzywilejowanego kierunku wzrostu: w niskich temperaturach przeważają kryształy z osią c równoległą do podłoża, zaś w wyższych dominują z osią c prostopadłą do podłoża. Można więc wnioskować, iż temperatura wzrostu wpływa bezpośrednio na mod wzrostu. Śledząc zmianę uprzywilejowanego kierunku wzrostu w funkcji temperatury, widać iż w okolicach temperatury 320°C - 340°C zachodzi „przejście” z jednego modu wzrostu do drugiego. Warto zauważyć, że pomimo zmiany modu wzrostu nie widać drastycznej różnicy w tempie wzrostu warstwy w tych

temperaturach (rysunek 3.1.3). Oznacza to, że zmiana uprzywilejowanego kierunku oraz tempo wzrostu są słabo ze sobą skorelowane.

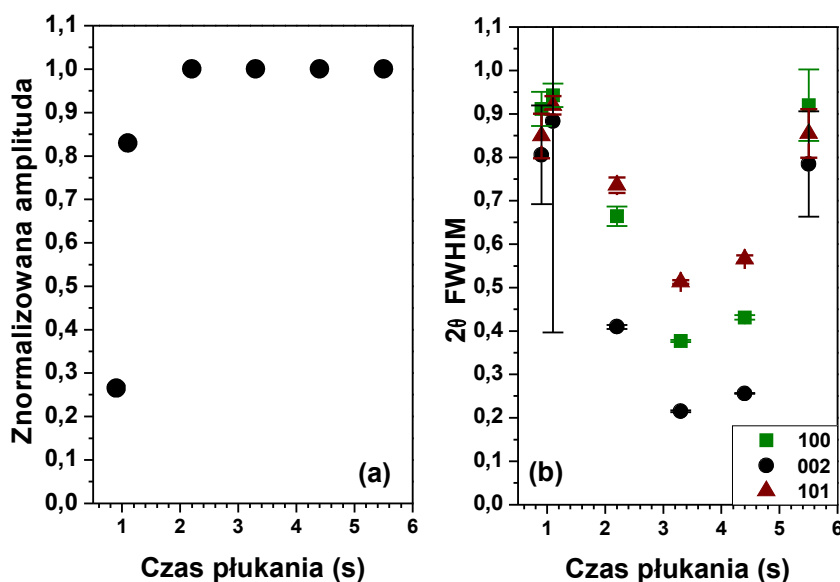
Z uwagi na fakt, iż mod wzrostu wydawał mi się istotną cechą warstw ZnO, zwłaszcza przy późniejszych próbach domieszkowania manganem, postanowiłam przeprowadzić dokładniejszą analizę problemu. Poza tym, kontrolowanie modu wzrostu jest ważne, ponieważ inne zastosowania mają warstwy z uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu z osią *c* równoległą do podłoża, a inne zastosowanie znajdują warstwy z osią *c* prostopadłą do podłoża. Okazuje się, że warstwy charakteryzujące się uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu z osią *c* równoległą do podłoża, są odpowiednie dla zastosowań w tzw. TCO (Transparent conducting oxides)¹⁰⁴. Zaś ZnO z modem wzrostu z osią *c* prostopadłą do podłoża znajduje szerokie zastosowanie w urządzeniach wykorzystujących własności piezoelektryczne oraz urządzeniach SAW (Surface acoustic waves)¹⁰⁵. Co więcej, zrozumienie mechanizmu zmiany modu wzrostu, może wpływać na jednorodność rozkładu domieszki w kryształach, zostanie to przedstawione w rozdziale dotyczącym ZnO:Mn.

W związku z powyższym, postanowiłam dokładniej zbadać zależność mechanizmu wzrostu w zależności od parametru, jakim jest tzw. „czas płukania”. Parametr ten, określa przez ile czasu po danym prekursorze do komory reakcyjnej wprowadzany jest azot, który pozwala usunąć produkty uboczne oraz niezaabsorbowane cząstki z komory reakcyjnej. Przy bardzo niskich temperaturach wzrostu dłuższy proces „płukania” pozwala na wydłużenie czasu dyfuzji atomów na powierzchni. Dłuższy czas dyfuzji pozwala również na zaadsorbowanie większej ilości cząstek, co jest równoznaczne z większym pokryciem powierzchni podczas jednego cyklu ALD. Badanie zależności charakteru wzrostu od czasu „płukania”

¹⁰⁴ S.H. Park and Y.E. Lee, *J. Mater. Sci.*, **39**,2195, (2004)

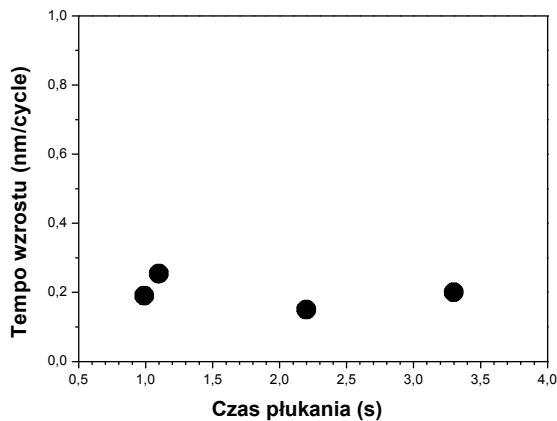
¹⁰⁵ F.S. Hickernell, *IEEE Trans. Sonics Ultrason* **SU-32**, 621 (1980).

przeprowadziłam dla dwóch temperatur wzrostu – 340 °C i 320 °C. Dla obu temperatur, w każdym kolejnym procesie, zmieniałam tylko czas „płukania” (po obu prekursorach) w zakresie od 1.1 s do 5.5 s (dla czasu „płukania” 0.9 s użyłam wyników z serii próbek wzrastanych dla różnych temperatur wzrostu). Bardzo interesującą zależność zaobserwowałam dla serii w temperaturze wzrostu 340 °C. Znormalizowana amplituda pików (00.2) dla tych procesów została przedstawiona na rysunku 3.1.9a. Można więc wysnuć wniosek, iż dla czasów „płukania” dłuższych niż 1.1 s przeważają kryształity z osią c prostopadłą do podłoża. Oznacza to, że możemy sterować charakterem wzrostu warstwy tak, by otrzymać pożądany mod wzrostu. Dla odnalezienia optymalnych parametrów wzrostu policzyłam szerokość połówkową (FWHM) trzech pików XRD dla każdego czasu „płukania”. Wyniki przedstawione na rysunku 3.1.9b, wskazują na to, iż istnieje pewien czas „płukania”, a dokładnie 3.3 s, przy którym w temperaturze 340 °C otrzymujemy najlepszej jakości warstwy ZnO.



Rys. 3.1.9. Wyniki dla warstw otrzymanych w temperaturze wzrostu 340 °C w zależności od „czasu płukania”: (a) znormalizowana amplituda pików 00.2, (b) wartości FWHM trzech podstawowych pików. Dla wartości FWHM zaznaczyłam zakresy błędów wynikające z dopasowania funkcji do widma przez program *Pik Fit*.

Dla temperatury 320 °C nie udało się zaobserwować wpływu czasu płukania na mod wzrostu. W tych warunkach wzrost wydawał się niezależny od czasu „płukania” jednakże, nie oznacza to, iż mechanizm wzrostu był chaotyczny. Okazało się, że tempo wzrostu pozostawało niezmiennic niezależnie od czasu „płukania” (rysunek 3.1.10), jego wartości wynosi około 0.2 nm/cykl. Tempo takie, a więc 2 Å na cykl oznacza, że potrzebujemy około 2 cykli, aby otrzymać 1ML.



Rys. 3.1.10. Wykres tempa wzrostu warstw otrzymanych w 320 °C z różnymi czasami „płukania”.

Z powyższych wyników można wnioskować, że w niższych temperaturach wzrost jest bardziej nieregularny i trudniej kontrolować jest mod wzrostu. Ma to odzwierciedlenie również w wartościach stałych sieci a i c . Wartości stałych sieci, otrzymanych warstw, wyprowadziłam ze wzoru na odległość między płaszczyznami o indeksach (hkl) – d_{hkl} w układzie heksagonalnym:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}} \quad (1)$$

stąd dla kolejnych pików stałe sieci a i c wyniosły:

$$a = \sqrt{\frac{4d_{100}^2}{3}} \text{ dla } (hkl) \equiv (100) \quad (2a)$$

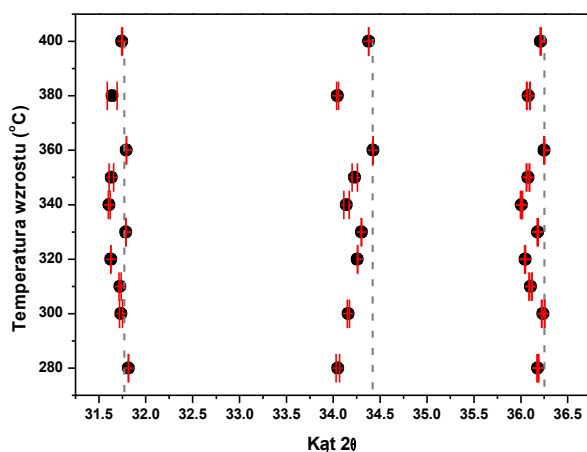
$$c = 2d_{002} \text{ dla } (hkl) \equiv (002), \quad (2b)$$

lub w przypadku, gdy pik (002) był niewidoczny:

$$c = \sqrt{\frac{3a^2 d_{101}^2}{3a^2 - 8d_{101}^2}} \text{ dla } (hkl) \equiv (101), \quad (3)$$

$$\text{gdzie } d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \quad (4)$$

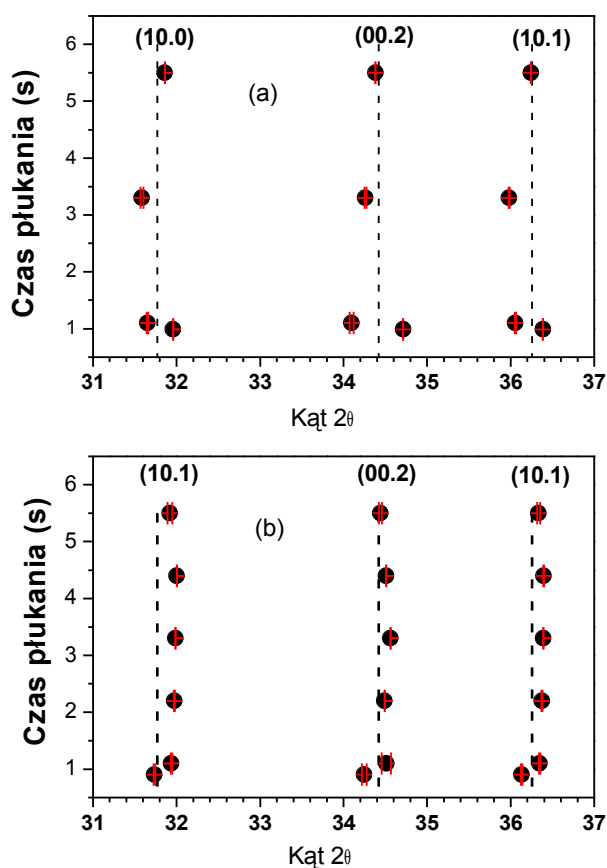
λ jest długością fali promieniowania X i wynosi 1.5406 Å zaś θ_B jest kątem Bragga odczytanym, tak jak wskaźniki Millera (hkl), z pozycji pików na widmie XRD. Pozycje pików (kąty θ_B dla kolejnych refleksów) wyznaczyłam po uprzednim skalibrowaniu, tzn. wszystkie piki były przesuwane o tyle, o ile różniła się zmierzona pozycja pików od wartości tablicowej. Tak skalibrowane pozycje, trzech najbardziej wyraźnych pików, w zależności od temperatury wzrostu przedstawia rysunek 3.1.11. Linia przerywaną oznaczyłam pozycje pików dla wartości tablicowych widma proszkowego. W ten sposób łatwiej jest zauważyć, iż otrzymane warstwy mają parametry sieciowe bliskie dla zrelaksowanych sieci ZnO.



Rys. 3.1.11. Pozycje pików odczytanych i skalibrowanych dla widm ZnO/Al₂O₃ otrzymanych w różnych temperaturach wzrostu. Dla każdego punktu zaznaczyłam wartość błędów wynikającą z dopasowania funkcji przez program Pik Fit.

Wyniki dotyczące pozycji pików w stałych temperaturach wzrostu ale przy różnych „czasach płukania” przyniosły dodatkowe informacje. Okazuje się, że „czas

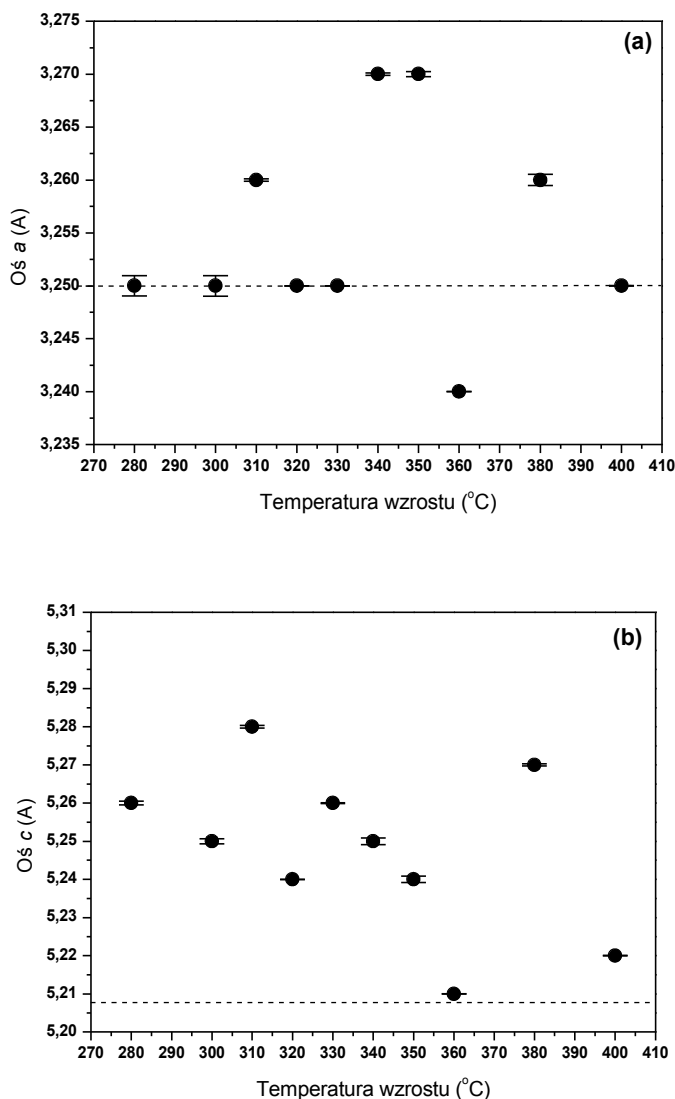
plukania” ma niewielki wpływ na naprężenie w warstwach, co widać z zależności położenia pików w funkcji „czasu plukania” dla 320°C i 340°C. Na rysunku 3.1.12 przedstawiłam te dane i linią przerywaną znowu oznaczyłam pozycje odpowiednich pików z danych tablicowych zmierzonych dla proszku ZnO.



Rys. 3.1.12. Zależność położenia pików ZnO/Al₂O₃ w zależności od „czasu plukania” dla temperatury wzrostu (a) 320 °C i (b) 340 °C.

Z pozycji powyższych pików wyliczyłam stałe sieci w funkcji temperatury. Parametry sieci zostały przedstawiłam na rysunku 3.1.13, na którym dane porównałam do wartości tablicowych (linie przerywane). Wartości osi a pozostają w zasadzie niezmiennic i są równe wartości tablicowej, zaś wartości parametrów c liniowo maleją wraz ze wzrostem

temperatury wzrostu, osiągając w wysokich temperaturach wartość tablicową. Oznacza to, że warstwy otrzymane przez mnie są w znikomym stopniu naprężone.



Rys. 3.1.13. Wartości stałych sieci (a) a oraz (b) c dla warstw ZnO/Al₂O₃ w zależności od temperatury wzrostu. Liniami przerywanymi zazaczyłam wartości tablicowe stałych sieci dla proszku ZnO. Pionowymi liniami zostały zaznaczone zakresy wartości błęd.

Wartości błędów zaznaczonych przy wartościach stałych sieci wyliczyłam na podstawie wzorów:

$$\text{dla zależności (2a): } \Delta a = \left| \frac{\partial a}{\partial d} \Delta d \right| \quad (5)$$

$$\text{dla zależności (2b i 3) : } \Delta c = \sqrt{\left[\frac{\partial c}{\partial d} \Delta d \right]^2 + \left[\frac{\partial c}{\partial \theta} \Delta \theta \right]^2} \quad (6)$$

$$\text{dla zależności (4): } \Delta d = \left| \frac{\partial d}{\partial \theta} \Delta \theta \right| \quad (7)$$

Wartości błędów zaznaczone na rysunku 3.1.13 są niewielkie w stosunku do wartości stałych sieci. Pozwala mi to wnioskować, iż dopasowania funkcji do otrzymanych wyników były bardzo dokładne.

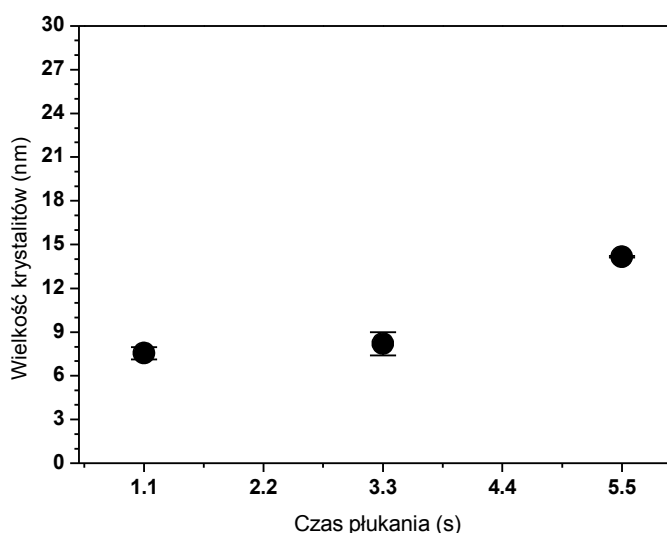
Otrzymane przeze mnie warstwy są polikrystaliczne, a więc składają się z krystalitów. Wielkość krystalitów można oszacować, zakładając iż jest to obszar o koherentnej dyfrakcji, a jego wielkość wpływa na poszerzenie rejestrowanego pików w widmie dyfrakcji. Wzór, który łączy wielkość krystalitu z szerokością pików nazywa się wzorem Sherrera:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (8)$$

gdzie B to szerokość refleksu w połowie maksymalnego natężenia liczona w radianach, θ_B to kąt Bragga, zaś λ to długość fali promieniowania padającego na próbkę (1.54Å).

Wzór ten, pozwala jedynie na oszacowanie rozmiaru krystalitów, ponieważ poszerzenie pików XRD związane jest kilkoma czynnikami, takimi jak błąd instrumentu mierzącego, defekty w sieci, naprężenia. Ponadto wzór (8) powinno się stosować dla refleksów XRD występujących przy dużych kątach, ponieważ są one obciążone najmniejszymi błędami maszyny pomiarowej. Aby przybliżyć rozmiar krystalitów oszacowałam tę wielkość dla pików (11.0). W przypadku warstw otrzymanych w różnych temperaturach wzrostu wielkość krystalitów wahała się od 5 nm do 35 nm. Nie udało się wyznaczyć regularnej zależności t od temperatury wzrostu. Wiąże się to z tym, iż wzrost powyżej 305 °C może być zaburzony przez termiczny rozkład prekursora, co objawia się nieregularną zależnością jakości otrzymanej warstwy w funkcji temperatury

(o czym pisałam na początku rozdziału – rysunek 3.1.1.). Dla zależności wielkości krystalitów w funkcji czasu „płukania” dla temperatury wzrostu 320 °C, otrzymałam interesujący wynik – przedstawiłam go na rysunku 3.1.14. Porównując rysunki 3.1.10 (wykres tempa wzrostu warstw otrzymanych w 320 °C z różnymi czasami „płukania”) i 3.1.11 widać, iż pomimo stałego tempa wzrostu dla różnych czasów „płukania” wielkość krystalitów znacznie się zmienia (od ~7nm do 15 nm). Oznacza to, iż dla niskich temperatur wzrostu (takich jak 320 °C) dłuższy czas „płukania” pozwala na poprawę jakości warstwy. Innymi słowy, przy długich czasach „płukania” wzrost jest bardziej regularny niż przy krótkich.



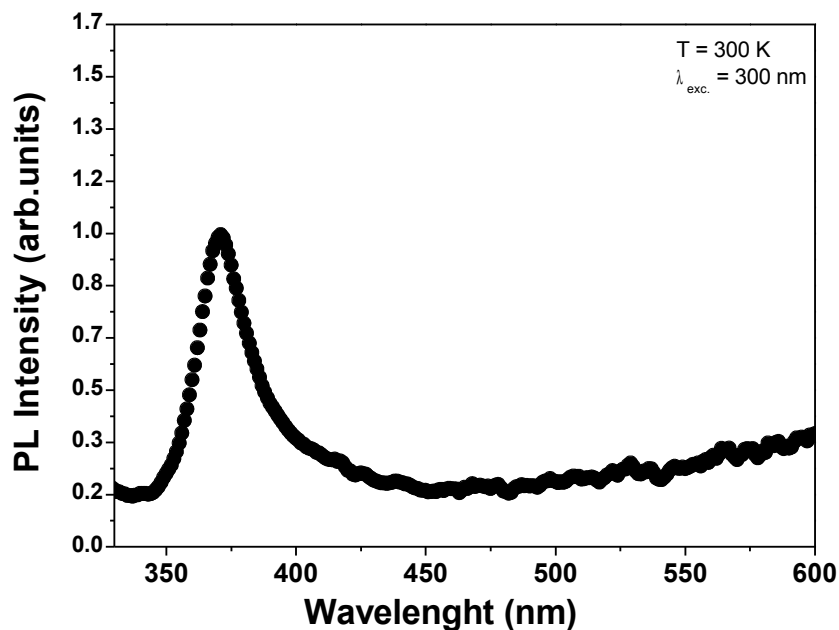
Rys. 3.1.14. Wykres zależności rozmiarów krystalitów od czasu „płukania” dla warstw otrzymanych w 320 °C.

Na tym etapie kończę część dotyczącą własności strukturalnych uzyskanych przeze mnie warstw. W mojej pracy doktorskiej zajmowałam się przede wszystkim opracowaniem otrzymywania warstw ZnO metodą ALD. Dlatego tak duży nacisk położyłam na własności strukturalne analizowane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.

Przejdę teraz do krótkiego omówienia własności warstw związanych z defektami sieci. W warstwach otrzymanych w bardzo niskich temperaturach zaobserwowałam

wzrost oporności. Ze względu na naturalne defekty, takie jak luki tlenowe i międzywęzłowy cynk, nieintencyjnie domieszkowany ZnO powinien być silnie typu n (rozdział 2.1). W przypadku moich warstw, koncentracja swobodnych nośników (elektronów) wynosiła 10^{19} - 10^{18} cm^{-3} dla ZnO otrzymanego w temperaturach powyżej 300°C , zaś przy 300°C wartość ta spada aż o dwa rzędy do 10^{16} cm^{-3} . Ponadto, w niektórych przypadkach otrzymałam wysokooporowe warstwy. Jest to wynik w pewnym stopniu odwrotny do spodziewanego. Przy adaptacji octanu cynku do procesów ALD zakładałam, iż prekursor ten przyczyni się do zredukowania koncentracji nośników. Jak wcześniej wspomniałam, z octanu cynku w podwyższonej temperaturze i w środowisku azotowym, można otrzymać bezpośrednio tlenek cynku. Ponadto wykazałam, iż podczas wzrostu ALD do podłoża dociera już ZnO, który wbudowuje się w warstwę. Im wyższa temperatura wzrostu, tym w większym stopniu octan cynku rozkłada się do ZnO, a to oznacza, że w wyższych temperaturach wzrostu warstwy powinny być bardziej oporowe niż w niższych (lepsza stechiometria sugerowała zmniejszenie koncentracji luk tlenowych). Reasumując, moje wyniki wskazują jednak na to, iż za blokowanie defektów odpowiada w dużej mierze temperatura wzrostu, a nie tylko stechiometria warstw.

O dobrej jakości otrzymanych przeze mnie warstw ZnO, świadczy zaobserwowane spektrum fotoluminescencji (PL) w temperaturze pokojowej, przedstawione na rysunku 3.1.15. Pomimo tego, iż pomiar był wykonany w temperaturze pokojowej widoczne jest świecenie przykrawędziowe, brak jest też pasm defektowych.



Rys. 3.1.15. Widmo PL dla ZnO/Si zmierzone w temperaturze pokojowej.

Pomiary PL przeprowadzone zostały dla całej serii warstw ZnO. Zaobserwowano w nich korelację pomiędzy widmem a jakością warstwy. Z uwagi na fakt, iż optyczne własności ZnO nie stanowią przedmiotu mojej pracy, dokładna analiza widma PL nie będzie tu przedstawiona.

Podsumowanie części eksperymentalnej dotyczącej ZnO

W części tej opisałam wyniki dotyczące niskotemperaturowych warstw ZnO otrzymanych metodą ALD. Dzięki licznym pomiarom analizującym te warstwy udało się ustalić, iż można zaadaptować octan cynku do wzrostu polikrystalicznego ZnO. Związek ten pozwala na otrzymanie warstw z tempem wzrostu około 0.2 nm/cykl nawet w temperaturze 280 °C. Tak niskotemperaturowe warstwy odznaczają się kilkunanometrową chropowatością RMS. Okazało się, iż bardzo ważnym parametrem wzrostu jest czas „płukania”, który pozwala na kontrolowanie uprzywilejowanego

kierunku wzrostu. Rodzaj modu wzrostu nie zależy od podłoża, na którym osadzony został ZnO. Pomimo tego, wyznaczenie optymalnych parametrów wzrostu jest bardzo trudne, ponieważ parametry te należy dopasowywać przy każdej temperaturze wzrostu. O dobrej jakości strukturalnej, otrzymanych przez mnie warstw, świadczą wyniki XRD, które wskazują na małe naprężenia: położenia pików oraz stałe sieci nie odbiegają od wartości tablicowych. Opracowanie otrzymywania ZnO przy pomocy octanu cynku jest o tyle istotne, iż pozwala to na otrzymanie związku ze znacznie zmniejszoną koncentracją nośników. Badania moje były ukierunkowane jedynie na opracowanie i zrozumienie otrzymywania ZnO metodą osadzania z warstw atomowych, w związku z tym dokładna analiza własności elektrycznych będzie kontynuowana w badaniach po doktoracie.

Rozdział 3.2 Wyniki dla warstwy ZnO domieszkowane Mn

Rozdział ten składa się z dwóch części:

- **Rozdział 3.2.1 Otrzymywanie jednorodnego rozkładu Mn w ZnO** – gdzie omówiam eksperymenty oraz wyniki prowadzące do otrzymania paramagnetycznego ZnMnO
- **Rozdział 3.2.2 Własności strukturalne warstw ZnMnO** – gdzie przedstawiam otrzymane przeze mnie warstwy ZnMnO pod względem ich własności strukturalnych

Technika Atomic layer deposition jest metodą wzrostu wykorzystującą reakcje na powierzchni pomiędzy prekursorami. W rozdziale 2.3 pokazałam, że jest to unikatowa technologia pozwalająca na szeroki wybór prekursorów, w tym bardzo reaktywnych, a co za tym idzie na wzrost cienkich warstw w bardzo niskich temperaturach. Wprowadziłam również pojęcie „elementarny cykl ALD”: sekwencyjne podawanie prekursorów do podłoża na przemian z „płukaniem” azotem. Dla warstw domieszkowanych, w celu wbudowania domieszki, potrzebne jest wprowadzenie dodatkowego cyklu ALD. W przypadku ZnO:Mn oznacza to, że cykl ALD będzie składał się z kombinacji elementarnych cykli ALD dla ZnO i dla MnO. W dalszej części pracy kombinacja ta będzie zapisywana jako stosunek cykli ZnO do MnO, tzn. 600 x 2:1 czyli na główny cykl składają się dwa elementarne cykle ZnO i jeden MnO, a sekwencja powtarzana była 600 razy.

Do otrzymania ZnO użyłam jako prekursora cynkowego octanu cynku (oznaczanego $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lub $\text{Zn}(\text{OAc})_2$) oraz wody dejonizowanej jako prekursora

tlenowego. W celu domieszkowania manganem użyłam dwóch prekursorów organicznych:

- $\text{Mn}(\text{thd})_3$ ((2,2,6,6-tetramethyl-3,5-hepta nedione)manganese(III)), który wykorzystywany był z sukcesem przy domieszkowaniu ZnMnS ¹⁰⁶.
- $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (tris(2,4-pentanedionato)managnese(III)).

Temperatura użytych przeze mnie prekursorów był następująca: 230°C – 250°C dla octanu cynku, 160°C dla $\text{Mn}(\text{acac})_3$ oraz 160°C – 180°C dla $\text{Mn}(\text{thd})_3$. Temperatura podłoża (szafir, GaAs, Si oraz szkło) wynosiła od 280°C do 360°C. Istotnymi parametrami wzrostu są czasy pulsów dla kolejnych prekursorów oraz czasy „płukania”. Czasy pulsów prekursorów cynkowego i manganowego wynosiły 0.55 s lub 1.1 s. Czasy pulsu prekursora tlenowego wynosiły od 1 s do 2 s. Czasy „płukania” wynosiły od 0.5 s do 2.8 s. Dłuższe czasy „płukania” występowały po pulsach tlenowych, czyli po zakończeniu elementarnego cyklu ALD dla ZnO lub MnO. Parametry cykli ALD dla warstw opisanych w pracy zostały zebrane w tabeli 7.

3.2.1 Otrzymywanie jednorodnego rozkładu Mn w ZnO

W rozdziale 2.2 opisałam problemy dotyczące otrzymania ferromagnetycznego ZnMnO i m. in. problem jednorodnego rozkładu Mn oraz występowania obcych faz Mn_xO_y , gdzie zasygnalizowałam potrzebę opracowania metody jednorodnego wprowadzania Mn do ZnO. W związku z tym, w moich badaniach nie dążyłam do otrzymania ferromagnetyzmu w ZnMnO . Moim celem było otrzymanie materiału o jednorodnym rozkładzie domieszki, dla którego powinniśmy (przy niskich składach Mn) obserwować paramagnetyczny sygnał w pomiarach magnetycznych. Rozwiązanie

¹⁰⁶ M. Ritala, and M. Leskelä, *Handbook of Thin Film Materials*, (ed. H. S. Nalwa), 1,103, Academic, New York, (2001).

problemu jednorodnego rozkładu Mn opierało się na trzech związanych ze sobą czynnikach:

Tabela 7. Spis próbek oraz ich parametry wzrostu

Nr próbki	T [°C] wzrostu	Zn		O		Mn		O	
		czas pulsu[s]	czas płukania[s]	czas pulsu[s]	czas płukania[s]	czas pulsu[s]	czas płukania[s]	czas pulsu[s]	czas płukania[s]
112 ZnMnO	360	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99
116 ZnMnO	360	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99
117 ZnMnO	360	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99	1.1	0.99
129 ZnMnO	360	0.55	0.55	1.1	0.55	0.55	0.55	1.1	0.55
131 ZnMnO	360	0.55	0.55	1.1	0.55	0.55	0.55	1.1	0.55
136 ZnMnO	360	1.32	0.55	1.32	0.55	1.1	0.55	1.32	0.55
137 ZnMnO	360	1.32	0.55	1.32	0.55	1.1	0.55	1.32	0.55
150 ZnMnO	360	1.1	0.55	1.32	0.55	1.1	0.55	1.32	0.55
153 ZnMnO	360	1.1	0.55	1.32	0.55	1.1	0.55	1.32	0.55
158 ZnMnO	300	0.55	0.55	1.1	0.55	0.55	0.55	1.1	0.55
159 ZnMnO	320	0.55	0.55	1.1	0.55	0.55	0.55	1.1	0.55
243 ZnMnO	360	0.55	0.55	1.1	0.55	0.55	0.55	1.1	0.55
245 ZnMnO	360	0.55	1.1	1.1	1.1	0.55	1.1	1.1	1.1
254 ZnMnO	360	1.1	1.65	1.65	2.2	0.55	1.65	1.65	2.75
256 ZnMnO	360	1.1	1.65	1.65	2.2	0.55	1.65	1.65	2.75
258 ZnMnO	320	1.1	1.65	1.65	2.2	0.55	1.65	1.65	2.75
260 ZnMnO	300	1.1	1.65	1.1	2.75	1.1	1.65	1.65	2.75
268 ZnMnO	280	1.1	4.4	1.1	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75
273 ZnMnO	280	1.1	4.4	1.1	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75
284 ZnMnO	280	1.1	4.4	1.1	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75
283 ZnMnO	280	1.1	4.4	1.1	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75

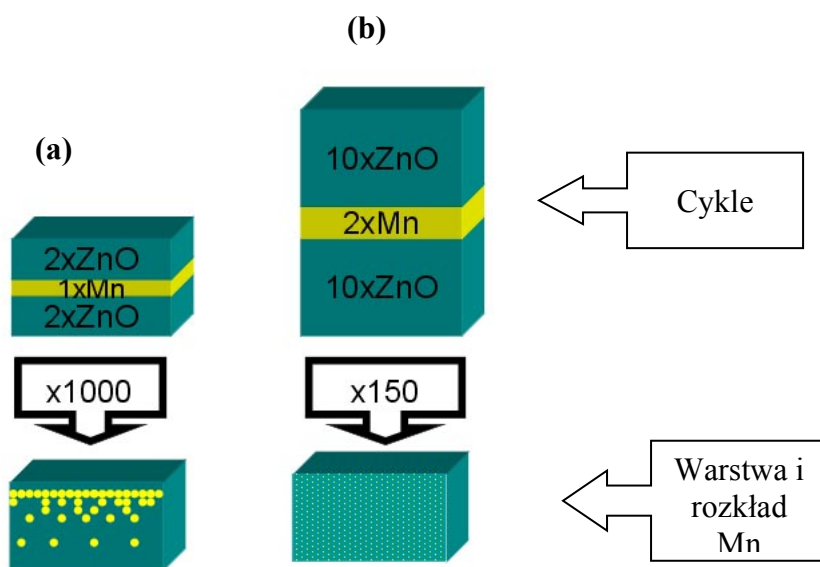
285 ZnMnO	280	1.1	4.4	1.1	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75
287 ZnMnO	280	1.1	4.4	0.55	4.4	1.1	1.65	1.65	2.75

1. Obniżenie temperatury wzrostu (<400°C)
2. Dobranie prekursorów manganowych
3. Dobranie czasu „płukania”, tak by dać szansę na dyfuzję i interdyfuzję pomimo niskiej temperatury

Kolejnym czynnikiem, który w trakcie doświadczeń okazał się bardzo istotny, był stosunek cykli ALD dla ZnO do ilości cykli domieszki (MnO). Optymalny stosunek cykli cynkowych do manganowych okazał się być związany z temperaturą wzrostu oraz czasami „płukania” i pulsów prekursorów. Kluczowym pomysłem było wykorzystanie opracowywanych wtedy niskotemperaturowych procesów ALD dla ZnO.

Obniżanie temperatury wiąże się ze stopniową degradacją jakości warstwy. Z drugiej strony, im niższa temperatura wzrostu, tym łatwiej kontrolować własności (ilość, jednorodność, tworzenie obcych faz) wprowadzanego Mn. Doszłam do wniosku, że warstwy otrzymywane poniżej 400 °C można podzielić na dwie grupy: te otrzymane powyżej 320 °C i otrzymane poniżej tej temperatury. Rozróżniał je poziom jakości warstwy oraz kontrolowanie własności wprowadzanej domieszki. Wyniki podstawowej analizy XRD, SIMS, EPR oraz SQUID pokazują, iż dopiero przy temperaturze wzrostu poniżej 320 °C można otrzymać czysto paramagnetyczne warstwy, jednakże jednocześnie obniża się jakość strukturalna warstwy. Wyższe temperatury wzrostu sprzyjają powstawaniu wytrąceń metalicznych Mn czy tlenków typu Mn_xO_y . W tym przypadku należy bardzo dokładnie dobierać parametry wzrostu tj. czasy „płukania” oraz podawania prekursorów, oraz takie czynniki jak stosunek Zn:Mn. Na początku omówię warstwy otrzymane w temperaturach powyżej 320 °C.

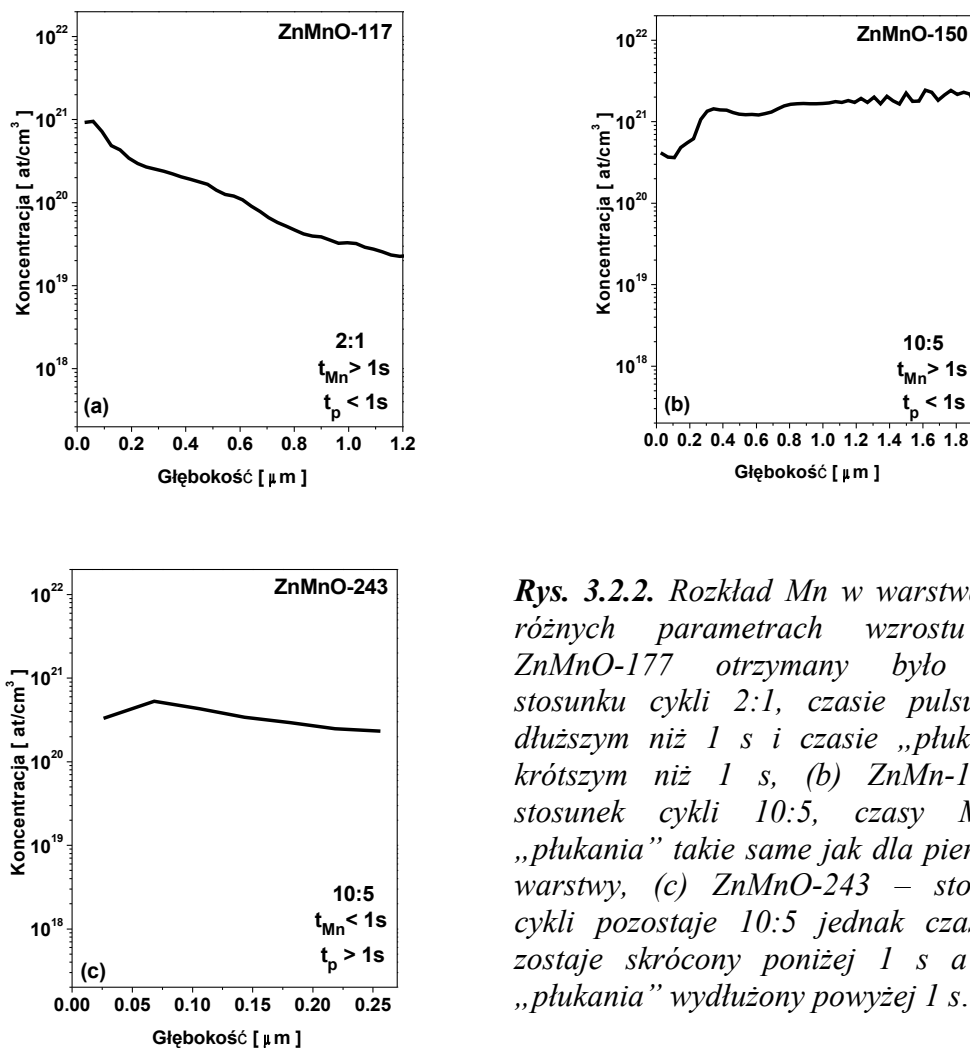
Przy pierwszych próbach domieszkowania tlenku cynku manganem cykl wzrostu wyglądał tak jak to przedstawiłam na rysunku 3.2.1. Okazało się, że w tym przypadku atomy Mn bardzo silnie dyfundują do powierzchni warstwy. Zostało to pokazane na wykresie z pomiarów SIMS na rys. 3.2.2a dla warstwy ZnMnO-117. Widać, iż koncentracja Mn zmienia się o dwa rzędy wielkości ($10^{19} - 10^{21}$ at/cm³). Tak silna segregacja atomów manganu mogła prowadzić do tworzenia się w obszarze przypowierzchniowym wytrąceń metalicznych oraz szeregu wytrąceń typu Mn_xO_y . Podjęłam więc próby wyeliminowania tego zagrożenia i w związku z czym, sprawdziłam kilka różnych kombinacji cykli 3:1, 7:1, 10:2 itp. Okazało się, że zastosowanie cykli 10:5 blokuje silną dyfuzję Mn do powierzchni, aczkolwiek nie rozwiązuje to całkowicie problemu. Przy takiej kombinacji cykli, widoczne były silne fluktuacje zawartości Mn (rys. 3.2.2b). Najsilniejsze fluktuacje występowały tylko w



Rys. 3.2.1. Schemat stosowanych kombinacji cykli ALD w procesach ZnMnO oraz rozłożenia Mn w otrzymanych warstwach, dla stosunku (a) 2:1 oraz (b) 10:2.

obszarze przy „międzypowierzchni” (styk warstwa-podłoże). Może to wskazywać na mało wydajny proces interdyfuzji Mn w ZnO w pierwszych etapach tworzenia się

warstwy, zwłaszcza przy niskich temperaturach wzrostu. Jedną z przyczyn fluktuacji składu przy zablokowanej interdyfuzji mogła być zbyt duża ilość prekursora Mn podawana podczas jednego pulsu. Skróciłam zatem czas pulsu dla prekursora Mn oraz wydłużyłam czas płukania po tym prekursorze. Przy takich parametrach wzrostu otrzymałam w miarę jednorodny rozkład Mn (rys. 3.2.2c).



Rys. 3.2.2. Rozkład Mn w warstwach o różnych parametrach wzrostu (a) ZnMnO-177 otrzymany było przy stosunku cykli 2:1, czasie pulsu Mn dłuższym niż 1 s i czasie „płukania” krótszym niż 1 s, (b) ZnMn-150 – stosunek cykli 10:5, czasy Mn i „płukania” takie same jak dla pierwszej warstwy, (c) ZnMnO-243 – stosunek cykli pozostaje 10:5 jednak czas Mn zostaje skrócony poniżej 1 s a czas „płukania” wydłużony powyżej 1 s.

Tak otrzymane warstwy zostały zbadane pod kątem własności magnetycznych. Pomiarzy wykonałam za pomocą spektrometru Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego

(EPR) na pasmo X firmy Broker ESP 300E (metoda nazywana wymiennie, jako Electron Spin Resonance (ESR)) oraz nadprzewodzącego interferometru kwantowego. Jak już wspomniałam we wstępie, stosowałam dwa różne prekursorzy manganowe:

- $Mn(acac)_3$
- $Mn(thd)_3$

Własności magnetyczne i po części strukturalne $ZnO:Mn$ różniły się w zależności od użytego prekursora manganowego. Pomiary EPR dla $ZnMnO$ otrzymanego z $Mn(acac)_3$ wskazywały na istnienie oddziaływań pomiędzy jonami Mn typu:

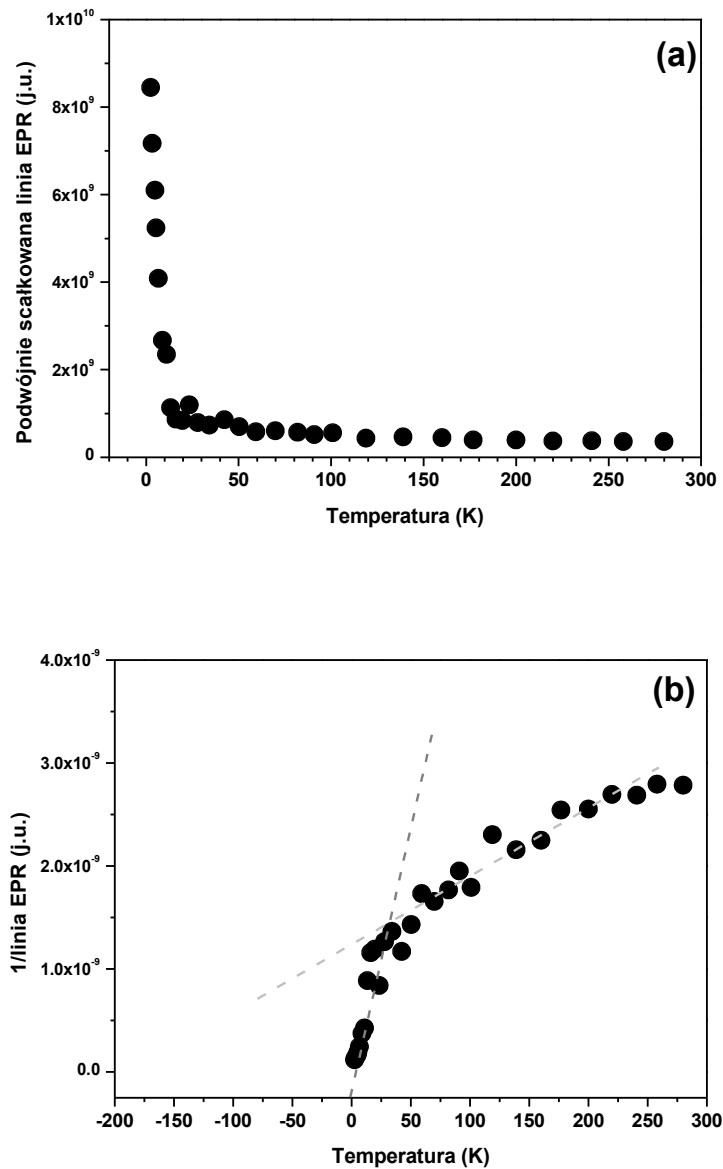
- paramagnetycznego – rysunek (3.2.3a i b)
- antyferromagnetycznego – rysunek (3.2.3b)

Wyżej wymienione oddziaływania, dla próbki o składzie $x \approx 4\%$, zostały pokazane na rysunku 3.2.3. Paramagnetyzm pochodzi od jonów Mn rozmieszczonych w miejscach cynkowych nieoddziaływujących między sobą. Faza paramagnetyczna powinna dominować w rozcieńczonych warstwach $Zn_{1-x}Mn_xO$ dla $x < 0.01$ ¹⁰⁷ o jednorodnym rozkładzie domieszki. Antyferromagnetyczne oddziaływanie Mn-Mn zaczyna odgrywać rolę w niskich temperaturach dla $Zn_{1-x}Mn_xO$ o składach Mn wyższych niż 1.5%. Aby ocenić wkład tego drugiego oddziaływania, do analizy zależności podwójnie scałkowanej linii EPR użyłam równania Curie-Weissa:

$$I_{ESR\ signal}(T) = C/(T - \theta), \quad (1)$$

z którego wyliczyłam temperaturę Curie-Weissa: $\theta \approx -200K$, a ta wskazuje na występowanie antyferromagnetycznego sprzężenia pomiędzy bliskimi jonami Mn^{2+} .

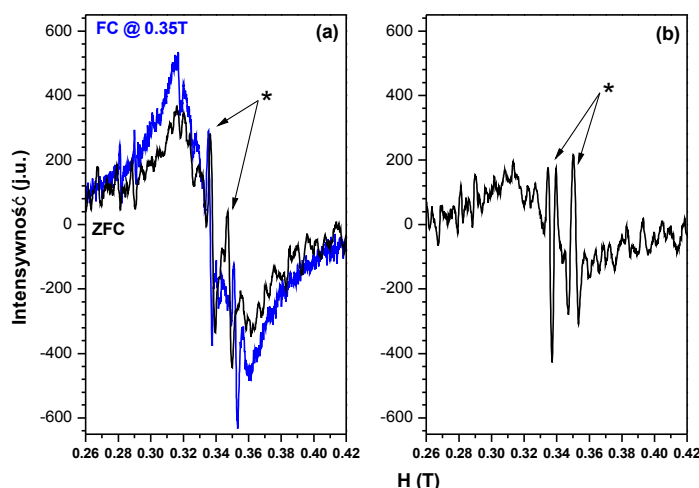
¹⁰⁷ E.Chikoidze, Y.Dumont, H.J. Von Bardeleben, J. Gleize, F. Jomard, E. Rzepka, G. Berrerar, D. Ferrand, O. Gorochoy, *Appl. Phys. A* **88**, 167 (2007).



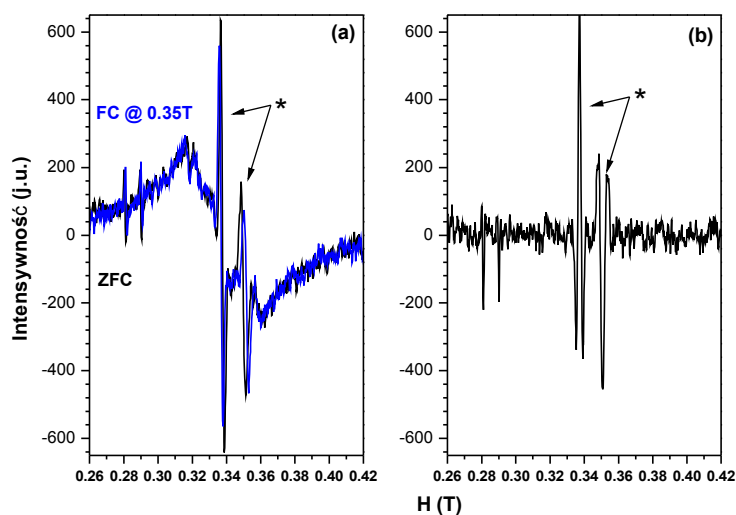
Rys. 3.2.3. Pomiar EPR dla ZnMnO/Al₂O₃ wskazuje na występowanie oddziaływań paramagnetycznych (a) i antyferromagnetycznych (b)

Oprócz pomiaru zależności absorpcji promieniowania mikrofalowego od pola magnetycznego w funkcji temperatury, przeprowadziłam tzw. pomiary „zero-field-cooling” (ZFC) i „field-cooling” (FC) w temperaturach 35 K i 50 K. Eksperyment ten polega na porównaniu spinowego rezonansu elektronowego zmierzonego na dwa sposoby: po schłodzeniu próbki do danej temperatury bez pola zewnętrznego (ZFC) oraz po schłodzeniu w polu (FC). Różnica pomiędzy sygnałami FC i ZFC dowodzi

występowania domen ferromagnetycznych w warstwie. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 3.2.4. i 3.2.5. W temperaturze 35K widoczna była różnica pomiędzy FC i ZFC, zaś dla 50K sygnały były takie same. Oznacza to, że w ZnMnO występuje w niewielkiej ilości faza ferromagnetyczna o temperaturze Curie pomiędzy 35K i 50K.

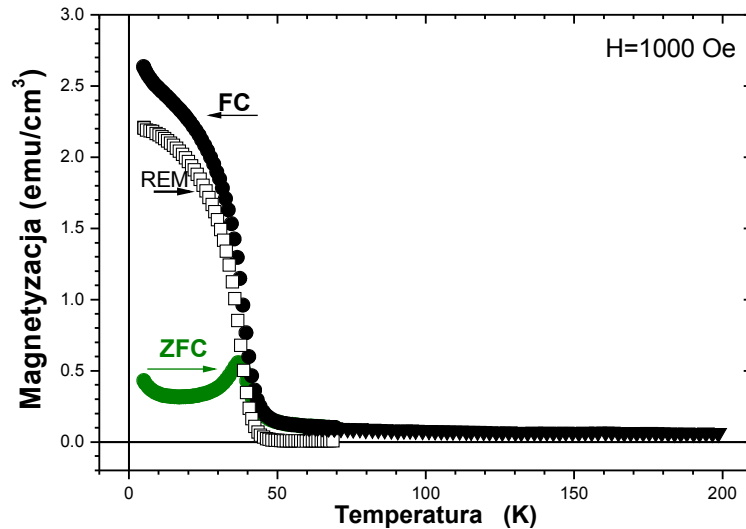


Rys. 3.2.4. Pomiar wykonany w 35 K, FC (a – kolor niebieski) i ZFC (a – kolor czarny) oraz ich różnica (b) wskazująca na istnienie fazy ferromagnetycznej. Symbolem gwiazdki (*) zaznaczyłam piki pochodzące od podłoża.



Rys. 3.2.5. Pomiar wykonany w 50K, FC (a – kolor niebieski) i ZFC (a – kolor czarny) oraz ich różnica (b) wskazująca na brak występowania fazy ferromagnetycznej. Symbolem gwiazdki (*) zaznaczyłam piki pochodzące od podłoża.

Ponadto wyniki te pozostają w zgodności z pomiarami SQUID przedstawionymi na rysunku 3.2.6.



Rys. 3.2.6. Pomiar magnetyzacji za pomocą SQUID: magnetyzacja szczątkowa (REM) jest wynikiem różnicy pomiędzy FC (czarny) i ZFC (zielony) oznacza to istnienie w tych temperaturach fazy ferromagnetycznej w materiale.

W pomiarach SQUID widać silny sygnał pochodzący od fazy ferromagnetycznej. Z temperatury krytycznej (~46 K – 50 K) możemy wnioskować, że sygnał ten pochodzi od Mn w stanie 4+ ze spinelu Mn₃O₄. Po dokładniejszej analizie okazuje się, iż w otrzymanej warstwie ZnMnO na 10⁴ Mn²⁺ przypada jeden Mn⁴⁺. Oznacza to, że obca faza, jaką jest Mn₃O₄, występuje w zanedbywanej praktycznie ilości.

Druga grupa warstw ZnMnO, w których do domieszkowania zastosowano Mn(thd)₃, otrzymywana w temperaturach 320 °C – 360 °C, bardzo różniła się własnościami magnetycznymi od poprzednich. Na rysunku 3.2.7a przedstawiłam

zależność scałkowanej podwójnie zarejestrowanej amplitudy widma EPR w funkcji temperatury. Pomiary przeprowadziłam dla warstwy „as grown” i wygrzanej po procesie w N₂ w temperaturze 450°C przez 24 godziny. Zależność $I_{ESR\ signal}(T)$ przedstawiłam w skalach logarytmicznych dla ułatwienia analizy danych. W widmie tym widać 3 różne fazy, z których każda dominuje w innym zakresie temperatur. W najniższych temperaturach dominuje faza paramagnetyczna stopu ZnMnO, następnie w okolicach 100K obserwowany sygnał EPR wskazuje na fazę tzw. szkła spinowego. W najwyższych temperaturach widać wkład fazy ferromagnetycznej, o temperaturze Curie dużo powyżej temperatury pokojowej. Sygnał szkła spinowego pochodzi prawdopodobnie od silnie antyferromagnetycznie sprzężonych atomów manganu z dwutlenku manganu(IV)¹⁰⁸. Wysokotemperaturowej fazy ferromagnetycznej nie można dokładnie zidentyfikować, z dwóch powodów:

- Brak możliwości wykonania pomiarów EPR i SQUID w wyższych temperaturach niż pokojowa
- Dopasowanie numerycznego rozwiązania równania magnetyzacji z funkcją Brillouina, opierałoby się na zbyt małej ilości punktów pomiarowych (za mały zakres temperatury), co spowodowałoby dużą nieoznaczoność wyniku

Sygnał ferromagnetyczny pochodzi najprawdopodobniej od jakiegoś związku trzech pierwiastków: Zn, Mn i O lub wynika z tzw. efektu spinodalnego^{109,110} prowadzącego do metalicznych wytrąceń manganowych. Warstwy ZnMnO zostały wygrzane w azocie w temperaturze nieprzekraczającej 530 °C tak, by uniknąć powstawania innych tlenków manganu (rozdział 2.2, tabela 1), a następnie zostały zmierzone za pomocą EPR – rys.

¹⁰⁸ S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais, *Phys. Status Solidi C* **1**, 900 (2004).

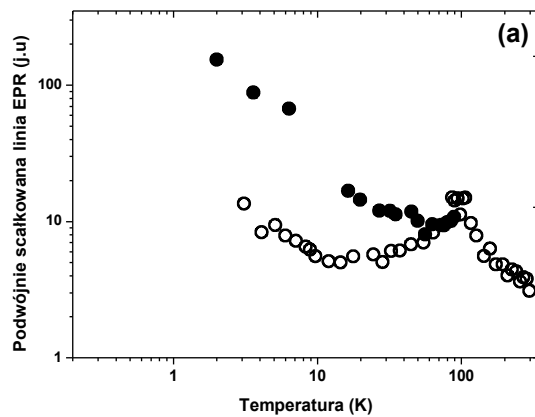
¹⁰⁹ K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L948 (2005).

¹¹⁰ T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L416 (2006).

3.2.7a. Porównując z widmem „przed wygrzaniem” można jednoznacznie stwierdzić, iż pod wpływem temperatury:

- Część atomów manganu została wprowadzona w pozycje podstawieniowe w stopie ZnMnO (rośnie wkład sygnału paramagnetycznego – patrz rys. 3.2.7a)
- MnO₂ zaczęło przechodzić w fazę MnO (maleje wkład sygnału szkla spinowego – patrz rys.3.2.7b)

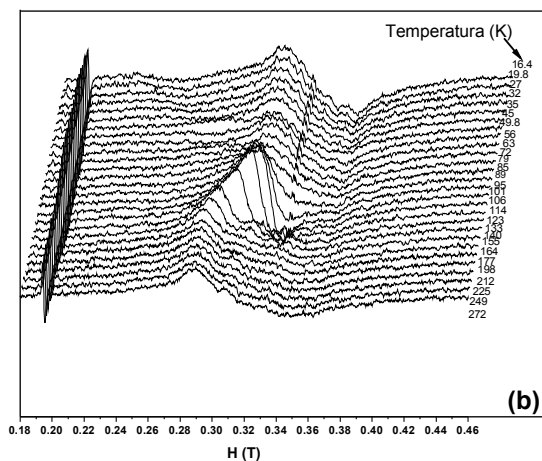
W porównaniu z sygnałem przed wygrzaniem również zaobserwowano przesunięcie g-czynnika dla widma w wyższych temperaturach. Może to być wynikiem faktu, że w tych warunkach pomiarowych dominuje faza ferromagnetyczna (rys. 7.2.7b).



Rys. 3.2.7. Zależność EPR dla warstw ZnO:Mn przy użyciu Mn(thd)₃:

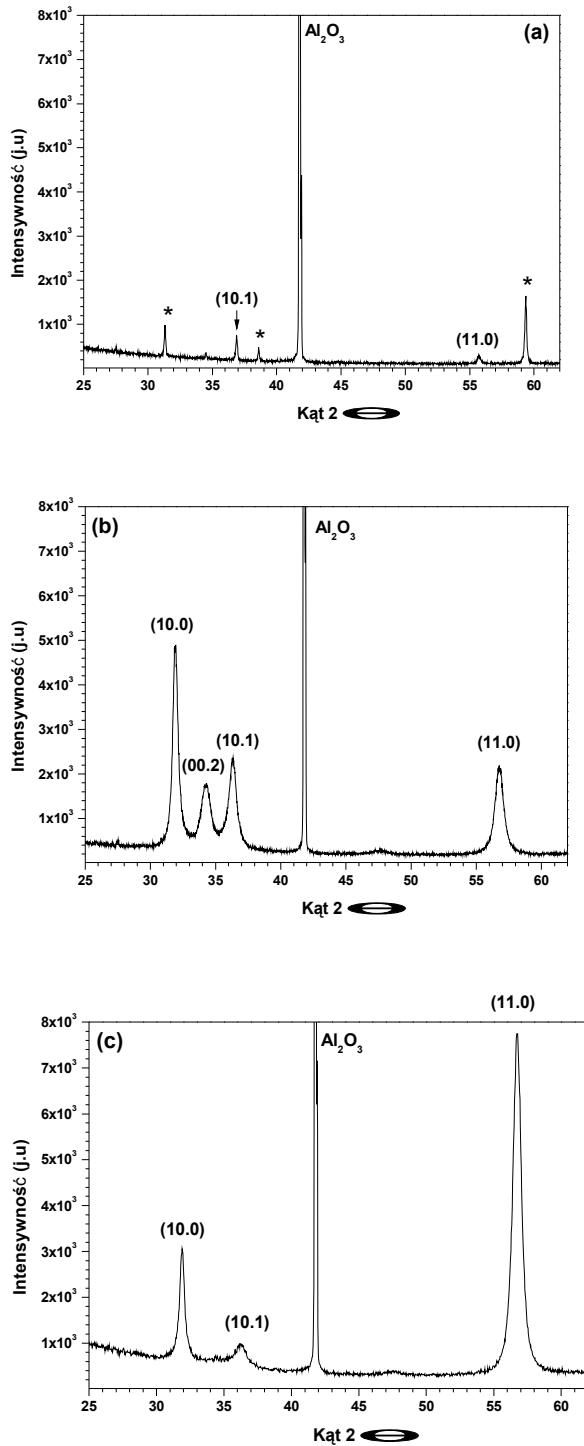
(a) podwójnie scałkowana linia EPR w funkcji temperatury dla warstwy „as grown”(●) oraz wygrzanej po procesie (○),

(b) zestawienie krzywych pochodnych absorpcji otrzymanych w różnych temperaturach w warstwie po wygrzaniu.



Występowanie obcych faz w warstwach ZnMnO potwierdzały nie tylko pomiary magnetyczne. W niektórych warstwach ZnMnO, domieszkowanych przy pomocy

Mn(thd)₃, analiza XRD wykazała obecność obcej fazy. Na rys. 3.2.8a zaznaczyłam piki należące do ZnO i te, które najprawdopodobniej odpowiadają obcej fazie tlenku manganu (IV). Dokładna identyfikacja nie jest możliwa, jednak z porównania widm XRD i EPR można wnioskować, iż jest to tlenek MnO₂. W przypadku innych warstw ZnMnO otrzymanych z Mn(thd)₃ nie widać było takich wytrąceń na widmie XRD (rys. 3.2.8b). Należy tu zaznaczyć, iż analiza rentgenowska jest czuła na wytrącenia występujące w ilości większej niż 1%.



Rys. 3.2.8. Widma XRD dla warstw ZnMnO/Al₂O₃ otrzymanych przy użyciu Mn(thd)₃ (a) i (b) lub Mn(acac)₃ (c). Część warstw otrzymanych z Mn(thd)₃ miała niską jakość krystalograficzną i w widmie XRD zarejestrowano piki (oznaczone z *) prawdopodobnie pochodzące od MnO₂.

W przypadku warstw ZnMnO, domieszkowanych przy użyciu Mn(acac)₃ jako prekursora manganowego, analiza rentgenowska nie wskazywała na obecność innych faz niż ZnMnO (rys. 3.2.8c).

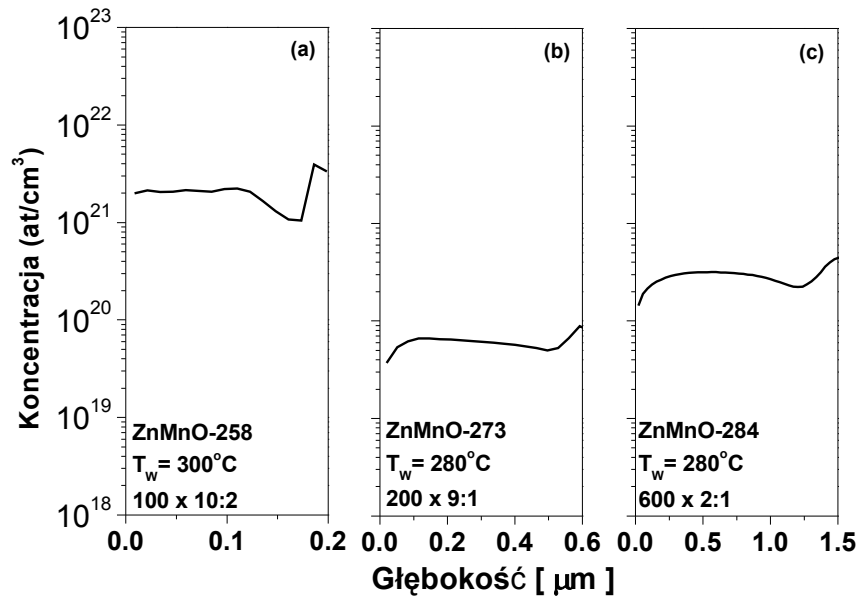
Jak już wcześniej wspomniałam, warstwy otrzymane powyżej 320 stopni Celsjusza różniły się od tych otrzymanych w niższych temperaturach. Jak wynika z podanej powyżej analizy, warstwy ZnMnO otrzymane do tego momentu nie były jednorodne magnetycznie. Zmodyfikowałam więc parametry procesu ALD. Przejdę zatem teraz do omówienia drugiej grupy warstw.

W poszukiwaniu optymalnych parametrów, pozwalających na otrzymanie jak najlepszej jakości warstw (o jednorodnym rozkładzie Mn w całej warstwie), obniżyłam temperaturę wzrostu (T_w) do 320 °C, 300 °C, a nawet 280 °C. Na rysunku 3.2.9a przedstawiłam wynik dla $T_w=300$ °C, koncentracja w tych warunkach wynosiła ponad

$2 \cdot 10^{21}$ at/cm³, co w przeliczeniu wg wzoru: $Z = \frac{C \cdot 100\%}{2.1 \cdot 10^{22}}$ (Z - zawartość pierwiastka w

ZnO, C - koncentracja pierwiastka zmierzona za pomocą SIMS) daje wartość $Z = 10\%$.

Jednak wartość ta może być nieprawdziwa, ponieważ aparatura SIMS, którą dysponowaliśmy była skalibrowana do mierzenia wartości do kilku procent. Ponadto, w analogii do pomiarów dla wyższych temperatury zakładam, że przy takich koncentracjach w warstwie występują obce fazy Mn_xO_y .

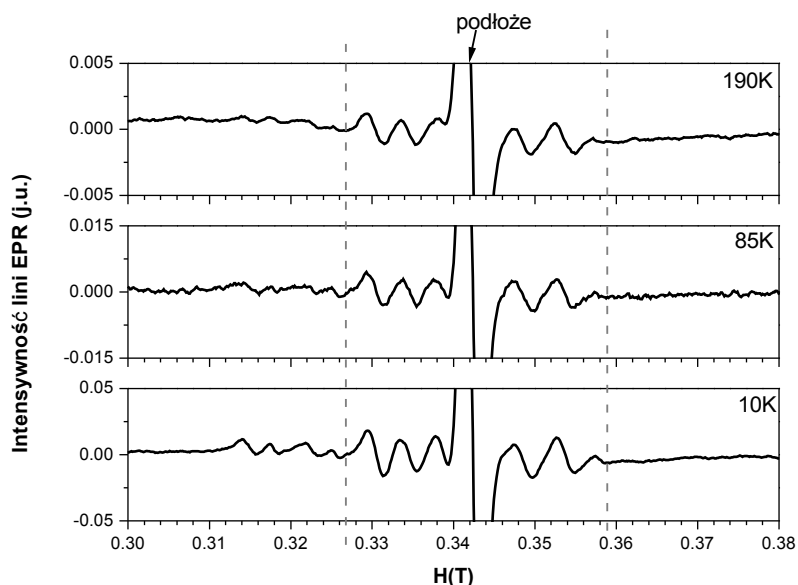


Rys. 3.2.9. Zależność sygnału SIMS dla warstw ZnMnO, gdy temperatura wzrostu wynosiła 300 °C (a), 280 °C (b i c). W przypadku (b i c) procesy różnił stosunek cykli, który odpowiednio wynosił 200 x 9:1 i 600 x 2:1.

Najlepszą temperaturą dla otrzymania jednorodnych warstw ZnMnO okazała się temperatura 280°C. Na rysunku (3.2.9 b i c) zostały przedstawione wyniki pomiaru SIMS dla tych warstw. Tak niska temperatura wzrostu pozwala na kontrolowanie ilości wprowadzanej domieszki, co widać na profilu koncentracji Mn. Dla warstwy ZnMnO-273 powtórzono 200 razy cykl o stosunku 9:1 i wtedy koncentracja Mn wyniosła średnio około $6 \cdot 10^{19}$ at/cm³, co jest równoważne z zawartością Mn w ZnMnO równą 0.3%. Z kolei dla warstwy ZnMnO-284, gdzie 600 razy powtórzono cykl w stosunku 2:1, $C = 3 \cdot 10^{20}$ at/cm³, co daje $Z = 1.4\%$. Oznacza to, że całkowita ilość cykli manganowych przekłada się na ilość wprowadzonego Mn. Dla ZnMnO-273 ilość cykli Mn wynosiła 200 i $Z = 0.3\%$, zaś dla ZnMnO-284, 600 i $Z = 1.4\%$.

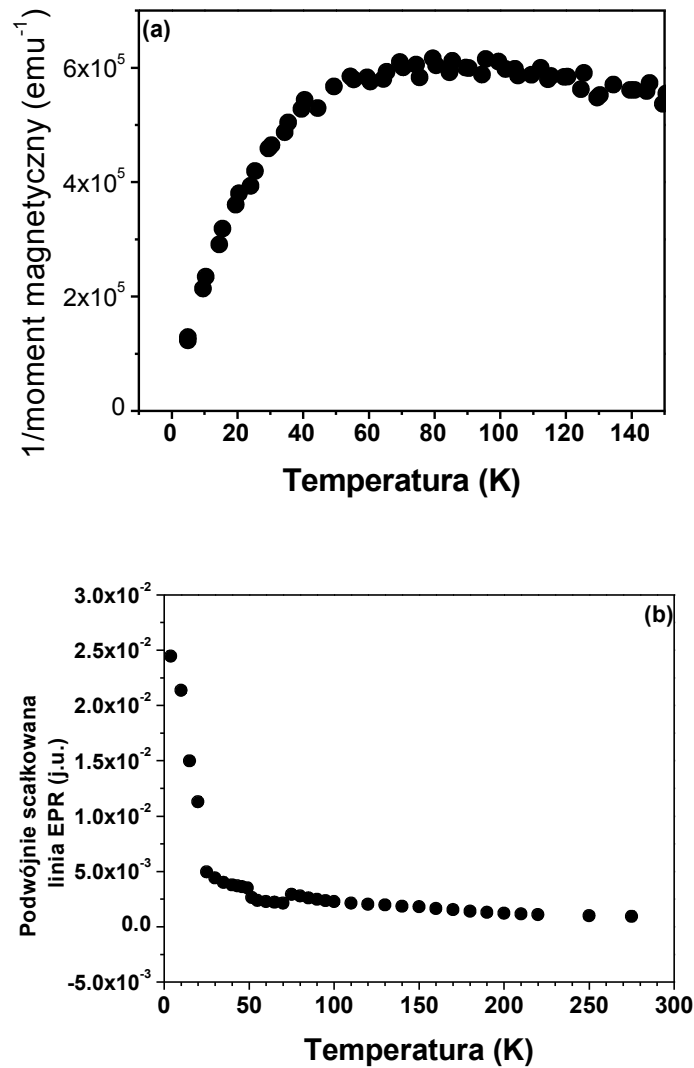
Wysoką jakość warstw potwierdzają pomiary magnetyczne. W przypadku ZnMnO-273, w pomiarach EPR (rys. 3.2.10) w całym zakresie temperatur widoczne było widmo struktury nadsubtelnej dla Mn²⁺ ($M_S = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$), ponadto w niskich

temperaturach, np. 10K zarejestrowałam widmo oddziaływań subtelnych. Tego typu widma świadczą o bardzo dobrej jakości warstwy i jednorodnym rozłożeniu atomów manganu w miejscach cynku. Warstwy są polikrystaliczne, w związku z tym zarejestrowanie widma subtelnych oddziaływań jest niezwykle trudne i dlatego jego intensywność zanika bardzo szybko ze wzrostem temperatury.



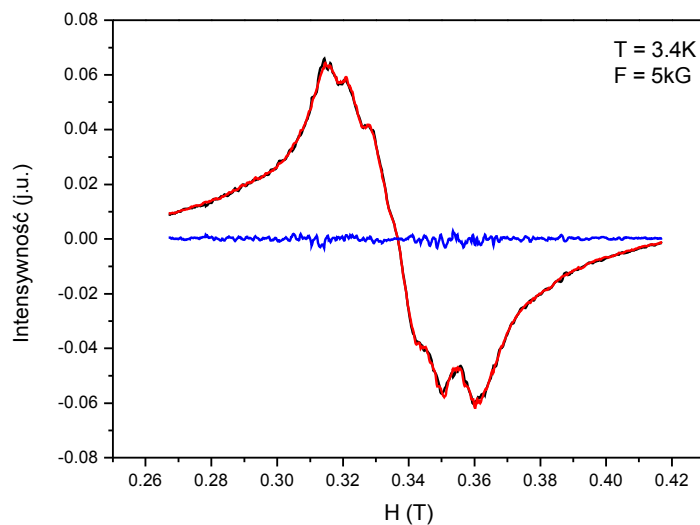
Rys. 3.2.10. Zarejestrowany sygnał pochodnej absorpcji EPR dla warstwy ZnMnO otrzymanej w temperaturze 280 °C. Pomiedzy przerywanymi liniami zazaczyłam obszar widma struktury nadsubtelnej dla $Mn^{2+} M_S = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$.

W warstwach o składach wyższych niż 1% zarejestrowałam paramagnetyczną zależność podwójnie scałkowanej amplitudy EPR, z niewielkim sygnałem od antyferromagnetycznego sprzężenia. Dodatkowo zostało to zmierzone za pomocą SQUID (rys. 3.2.11).



Rys. 3.2.11. Pomiar magnetyczny (a) SQUID oraz (b) EPR dla warstwy ZnMnO wykazują, iż w materiał jest paramagnetyczny.

W celu wykluczenia obecności ferromagnetycznych wytrąceń przeprowadziłam pomiar FC i ZFC w temperaturze $\sim 3 \text{ K}$. Różnica pomiędzy sygnałami oznaczałaby, że 3 K to temperatura poniżej temperatury Curie dla występującego w warstwie związku ferromagnetycznego. Brak tej różnicy oznacza, że w warstwie nie występują tego typu oddziaływania. Nie zaobserwowałam różnicy pomiędzy sygnałami FC i ZFC w 3 K (rys. 3.2.12).



Rys. 3.2.12. Pomiary EPR FC i ZFC (linia czerwona i czarna) w temperaturze 3.4 K oraz różnica tych sygnałów (linia niebieska).

Wynika z tego więc, iż w otrzymanych przeze mnie warstwach ZnMnO występują jony Mn^{2+} tylko w miejscach cynkowych, nie występują natomiast jony Mn w wytrąceniach metalicznych lub w tlenkach Mn_xO_y .

Podobne własności magnetyczne posiadały warstwy ZnMnO wzrastane w jeszcze niższych temperaturach, z wykorzystaniem innego organicznego prekursora cynku – dietylnku cynku¹¹¹. Prace technologiczne z użyciem tego prekursora nie były jednak przedmiotem tej rozprawy.

3.2.2 Własności strukturalne warstw ZnMnO

Podczas badań strukturalnych XRD zaobserwowaliśmy bardzo ciekawą własność warstw ZnO i ZnMnO. Warstwy te są polikrystaliczne, jednakże można wśród nich rozróżnić dwa główne mody wzrostu:

1. Z dominującą orientacją wzrostu wzdłuż osi a – tzn. preferencyjnym kierunkiem wzrostu była oś a prostopadła do podłoża

¹¹¹ A.Wójcik et al., *Appl. Phys. Lett.*

2. Z dominującą orientacją wzrostu wzdłuż osi c – tzn. preferencyjnym kierunkiem wzrostu była oś c prostopadła do podłoża

Przykłady zostały przedstawione na rys. 3.2.13.

prekursora manganowego użytego do otrzymania warstwy. Końcowy podział dotyczy rodzaju modu wzrostu: mod a – oznacza polikrystaliczną warstwę z uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu wzdłuż osi a , analogicznie jest z modem c .

Tabela 8. Warstwy ZnMnO otrzymane metodą ALD

360°C				320°C-280°C			
Mn(thd) ₃		Mn(acac) ₃		Mn(thd) ₃		Mn(acac) ₃	
mod a	mod c	mod a	mod c	mod a	mod c	mod a	mod c
131 ZnMnO	129 ZnMnO	112 ZnMnO	245 ZnMnO		258 ZnMnO	158 ZnMnO	285 ZnMnO
150 ZnMnO	136 ZnMnO	116 ZnMnO			260 ZnMnO	159 ZnMnO	
	153 ZnMnO	137 ZnMnO			273 ZnMnO	268 ZnMnO	
	256 ZnMnO	254 ZnMnO				283 ZnMnO	
						284 ZnMnO	
						287 ZnMnO	

Na podstawie otrzymanych wyników, przedstawionych w powyższej tabeli, można wysunąć hipotezę, iż mod wzrostu może zależeć od typu prekursora manganowego użytego do domieszkowania ZnO, ponadto:

1. W niskich temperaturach (<320°C) w warstwach, w których nie występują obce fazy Mn_xO ani wytrącenie metaliczne Mn, dla Mn(acac)₃ dominuje mod wzrostu a zaś dla Mn(thd)₃ – c ;
2. W wysokich temperaturach np. 360°C określony mod wzrostu może występować przypadkowo, ze względu na tworzące się wytrącenia obcych faz
3. Odwrotnie do punktu 2 – to mod wzrostu, gdy oś c jest prostopadła do podłoża, może ułatwiać interdyfuzję Mn do powierzchni i tworzenie się wytrąceń spinodalnych.

Podsumowanie części eksperymentalnej dotyczącej ZnO:Mn

Poszukiwanie optymalnej kombinacji parametrów wzrostu ALD, zaowocowało otrzymaniem warstw ZnMnO o jednorodnym rozkładzie Mn i kontrolowanych własnościach magnetycznych. Zostało to opublikowane lub przedstawione w szeregu prac oryginalnych i konferencyjnych, w tym w dwóch Applied Physics Letter (pełna lista zostanie przedstawione w następnym rozdziale podsumowującym całą pracę).

PODSUMOWANIE

Za najważniejsze osiągnięcia mojej rozprawy uważam:

- 1) opracowanie metody niskotemperaturowego wzrostu warstw ZnO z wykorzystaniem octanu cynku, jako prekursora cynkowego (a także jako monoprekursora)
- 2) wykazanie korelacji pomiędzy temperaturą wzrostu a parametrami elektrycznymi (choć zagadnienie to, nie jest dyskutowane obszernie w niniejszej rozprawie, było istotne dla wykonywanego przez nas projektu Unii Europejskiej o kryptonimie VERSATILE)
- 3) opracowanie technologii otrzymywania warstw ZnMnO o jednorodnym rozkładzie domieszki manganu
- 4) wykazanie, że tak otrzymane warstwy, o niskich zawartościach domieszki manganu, nie wykazują sygnałów ferromagnetycznych.

W tym miejscu chciałabym zaznaczyć, że opracowana metodyka wzrostu (niska temperatura i odpowiedni dobór cykli cynkowych i jonu magnetycznego) dała w chwili obecnej bardzo obiecujące wyniki dla warstw ZnCoO, wykonywanych poza tematyką obecnej rozprawy.

Wyniki omówione w niniejszej rozprawie zostały przedstawione

w pracach oryginalnych:

- A. Wójcik, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz, R. Jakiela, R. Minikayev, W. Paszkowicz
„Magnetic properties of ZnMnO films grown at low temperature by Atomic Layer Deposition”
Appl. Phys. Lett. **89**, 051907 (2006).
- A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, R. Jakiela, M. Kiecana, M. Sawicki, M. Guziewicz, M. Putkonen, L. Niinistö, Y. Dumont and N. Keller,
„Low temperature growth of ZnMnO: a way to avoid inclusions of foreign phases and spinodal decomposition”
Appl. Phys. Lett. **90**, 082502 (2007).
- A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, R. Minikayev, W. Paszkowicz,
„Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films grown by Atomic Layer Deposition”
J. Crystal Growth **310**, 284 (2008),

w referatach zaproszonych:

- A. Wójcik, M. Godlewski, K. Kopalko, E. Guziewicz, R. Jakiela, M. Kiecana, R. Minikayev, W. Paszkowicz
„ALD of ZnMnO – material for spintronics”
The Fourth Workshop on Physics of Semiconductor Sciences, WPSS’07
Lattakia, Syria, 2007
Tishreen University Journal (in press)
- A. Wójcik, M. Godlewski, K. Kopalko, E. Guziewicz, R. Jakiela, M. Kiecana, R. Minikayev, W. Paszkowicz, M. Putkonen, L. Niinistö
„Low temperature ZnMnO by ALD”
2007 E-MRS Fall Meeting, September 17-21, 2007, Warsaw, Poland
- M. Godlewski, A. Wójcik, K. Kopalko, E. Łusakowska, R. Minikayev, W. Paszkowicz
„Growth and characterization of thin films of ZnO and ZnMnO by ALE”
The Second Workshop on Physics of Semiconductor Sciences, WPSS’05
Lattakia, Syria, 24-26 April 2005

oraz w referatach konferencyjnych:

- A. Wójcik, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Łusakowska, W. Paszkowicz, K. Dybko, J. Domagała, A. Szczerbakow, and E. Kamińska
„Monocrystalline and polycrystalline ZnO and ZnMnO films grown by Atomic Layer Epitaxy – growth and characterization”

XXXIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds
Jaszowiec 2004
29 May-4 June 2004, Ustroń-Jaszowiec, Poland
Acta Physica Polonica **A105**, 667 (2004)

K. Kopalko, A. Wójcik, M. Godlewski, E. Łusakowska, W. Paszkowicz,
J.Z. Domagała, M.M. Godlewski, A. Szczerbakow, K. Świątek, and K. Dybko
„*Growth by Atomic Layer Epitaxy and characterization of thin films of ZnO* “
E-MRS Fall Meeting, 6-10 September 2004, Warsaw, Poland
physica status solidi (c) **2** (3), 1125 (2005).

A. Wójcik, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Łusakowska, E. Guziewicz,
R. Minikayev, W. Paszkowicz, K. Świątek, M. Klepka, M.R. Phillips
„*Thin Films of ZnO and ZnMnO by Atomic Layer Epitaxy*”
X Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkwarstwowe, Szklarska Poręba
17-21 May 2005
Optica Applicata **35**, 413 (2005).

A. Wójcik, M. Kiecana, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz, S. Yatsunenکو, E.
Łusakowska, R. Minikayev, W. Paszkowicz, K. Świątek, Z. Wilamowski,
M. Sawicki, and T. Dietl
„*Magnetic, structural, and optical properties of low temperature ZnMnO grown
by Atomic Layer Epitaxy*”
XXXIV International School on the Physics of Semiconducting Compounds
Jaszowiec 2005
4 -10 June 2005, Ustroń-Jaszowiec, Poland
Acta Physica Polonica **A 108**, 915 (2005).

M. Godlewski, A. Wójcik, K. Kopalko, V. Yu. Ivanov, Z. Wilamowski, R.Jakięła,
E.Guziewicz, A. Szczepanie, P. Dłużewski, E. Chikoidze, J. Barjon, Y. Dumont,
M. Putkonen, L. Niinisto and Dong Tang.
„*Do we understand magnetic properties of ZnMnO*”
Acta Physica Polonica **A 112**, 261 (2007)

I.A. Kowalik, E. Guziewicz, K. Kopalko, S. Yatsunenکو, M. Godlewski, A. Wójcik, V.
Osinniy, T. Krajewski, T. Story, E. Łusakowska, W. Paszkowicz
„*Extra-low temperature growth of ZnO by ALD with diethylzinc precursor*”
XXXVI International School on the Physics of Semiconducting Compounds, June
9-15, 2007, Jaszowiec,
Acta Physica Polonica **A 112**, 401 (2007).

E. Guziewicz, I.A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wójcik,
S. Yatsunenکو, E. Łusakowska, W. Paszkowicz
„*Extremely low temperature growth of ZnO by Atomic Layer Deposition*”
J. Appl. Phys. **103**, 033525 (2008)

Ponadto, wyniki uzyskane w trakcie pracy doktorskiej wygłosiłam na seminariach:

A. Wójcik, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz, E. Łusakowska,
W. Paszkowicz, R. Minikayev, M. Kiecana, M. Rawicki, R. Jakięła
„*Cienkie warstwy ZnO i ZnMnO otrzymane metodą ALD*”
Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej IF PAN

A. Wójcik, M. Godlewski, K. Kopalko, E. Guziewicz, R. Jakięła, M. Kiecana,
R. Minikayev, W. Paszkowicz, M. Putkonen, L. Niinistö, Y. Dumont and
N. Keller
„*Low temperature ZnMnO by ALD*”
Seminarium Groupe d'Etude de la Matière Condensée, CNRS

A. Wójcik, M. Godlewski, K. Kopalko, E. Guziewicz, R. Jakięła, M. Kiecana,
M. Sawicki, Z. Wilamowski, R. Minikayev, W. Paszkowicz, M. Putkonen,
L. Niinistö, Y. Dumont
„*ZnMnO – czy rozumiemy co mierzymy ?*”
Seminarium Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Warszawski

Wyniki, które zostały omówione w części eksperymentalnej powstały w oparciu o podane powyżej publikacje i referaty, jednakże bez konkretnego powoływania się na nie.