

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická

Katedra mikroelektroniky

Disertační práce

srpen, 2015

Ing. Michal Janoušek

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta elektrotechnická

Katedra mikroelektroniky

***PŘÍPRAVA NANOSTRUKTUR
POMOCÍ LOKÁLNÍ ANODICKÉ OXIDACE***

Disertační práce

Ing. Michal Janoušek

Praha, srpen, 2015

Doktorský studijní program: Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: *Elektronika*

Školitel: *Doc. RNDr. Jan Voves, CSc.*

Prohlášení

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

V Praze, dne:

.....

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Janu Vovsovi, CSc. za vstřícnost a trpělivost při vedení mé disertační práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Zbyňku Šobánovi, Ing. Vlastimilu Jurkovi a RNDr., Ing. Martinu Kalbáčovi, Ph.D. za pomoc při získání potřebných informací.

Abstrakt

Tato disertační práce se zabývá přípravou nanostruktur pomocí lokální anodické oxidace s využitím mikroskopu atomárních sil (AFM) na materiálu GaMnAs a na monovrstvách grafénu.

V úvodní části se práce věnuje vlastnostem materiálu GaMnAs, magnetorezistivním jevům a grafénu. Jsou popsány litografické metody se zaměřením na litografii pro výzkumné účely a litografii s využitím mikroskopu AFM.

Další část práce se věnuje samotné litografii pomocí AFM, kde byly postupně testovány tři metody LAO v semikontaktním módu, a to metoda se stejnosměrným proudem, se střídavým a s konstantním proudem v pulzním režimu. Vytvořením testovacích oxidových linií byly zjištěny parametry, které mají vliv na růst a homogenitu vytvářeného oxidu, jako jsou velikost napětí na hrotu, rychlosti posuvu hrotu, vlhkost prostředí nebo přítlak. Cílem prověřování vlivu parametrů byla snaha o co nejvíce homogenní oxidové linie, zvýšení spolehlivosti a reprodukovatelnosti oxidových linií. S optimalizovanými parametry byly vytvořené nanostruktury ve formě jednoduché nebo dvojité konstrikce, ve formě nanopásku nebo hradlované struktury.

U vybraných vzorků GaMnAs s vytvořenými nanokonstrikcemi byla provedena charakterizace v magnetickém poli za nízkých teplot. Měřila se závislost elektrického odporu na velikosti a směru magnetického pole. Pozorované závislosti však vykazovaly relativně malé změny v hodnotách elektrického odporu. Pro magnetická měření byla sestavena měřicí aparatura, pro kterou byl vytvořen ovládací software umožňující automatické měření. Byl zhotoven modulátor pro metodu LAO se střídavým proudem, jehož výstupní signál je propojen přímo na hrot AFM.

Na vrstvách grafénu byly vytvářeny oxidové linie metodou se stejnosměrným proudem s hrotem v kontaktním režimu. Po nalezení optimálních parametrů byly vytvořeny vzorové nanostruktury. U vzorků grafénu, které byly upraveny optickou litografií do podoby struktur s Halloovskými trámečky, bylo obtížnější získat dobrý kontakt hrotu AFM s povrchem. Na povrchu grafénu ulpívala vrstva reziduí polymerního rezistu. Byly zkoušeny možnosti chemického a mechanického odstranění této vrstvy.

Z analýz vyplynulo, že v semikontaktním módu je metoda LAO se střídavým proudem a s konstantním proudem v pulzním režimu oproti metodě se stejnosměrným proudem spolehlivější a s lepší reprodukovatelností. Metoda LAO je výhodná a relativně dostupná všude tam, kde je požadavek vytvoření struktur blízkých se nanometrovým rozměrům na vodivém substrátu, a zároveň je k dispozici mikroskop AFM.

Abstract

This thesis deals with preparation of nanostructures by local anodic oxidation using the atomic force microscope (AFM) on GaMnAs and on graphene.

The opening part is focused on properties of the material GaMnAs, magnetoresistance phenomena and graphene. Lithographic methods focused on lithography for research purposes and lithography using AFM are described.

Another part is devoted to the lithography by using AFM. There were subsequently tested three methods of LAO in semicontact mode: direct current, alternating current and constant current in pulse mode. By creating test oxide lines, parameters that affect the growth and homogeneity of generated oxide were identified, such as the voltage at the tip, velocity of the tip, relative humidity or setpoint, which express the force applied on the tip. The aim of examining the influence of parameters was to make the most homogeneous oxide line, increasing the reliability and reproducibility of oxide lines. With the optimized parameters oxide nanostructures were patterned in the form of single or double constriction, as a nanoribbon or gated structure.

Selected GaMnAs samples with nanoconstriction were characterized in magnetic field at low temperatures. Dependence of electrical resistance on the magnitude and direction of the magnetic field was measured. The observed dependence showed relatively small changes in the values of electrical resistance. For magnetic measurements the measurement workplace was set up, for which it was developed the control software for automatic measurement. A modulator for LAO with alternating current was developed, whose output signal is connected directly to the AFM.

On graphene samples, oxide lines were created by direct current in contact mode. After finding optimal parameters for LAO on graphene, nanostructures were patterned. It was difficult to get good contact between the tip and the sample surface on graphene samples, which were modified by optical lithography to form Hall-bar structures. The graphene surface was covered with polymer resist residues. We tested the possibility of chemical and mechanical removal of the layer.

The analysis showed that in semicontact mode the LAO with alternating current and with a constant current in pulsed mode, compared to the method of direct current, reliable and with better reproducibility. LAO is convenient and relatively accessible method wherever there is a requirement for the creation of structures approaching nanometer scale on a conductive substrate, and if the AFM microscope is available.

Seznam zkratk a symbolů

Seznam zkratk

- AC Alternating Current – střídavý proud
- A/D Analogově digitální
- AFM Atomic Force Microscopy – mikroskop(ie) atomárních sil
- AMR Anisotropic Magnetoresistance – anizotropní magnetorezistenční jev
- CC Constant Current – konstantní proud
- CD Critical Dimension – kritický rozměr
- CIP Current In Plane – uspořádání “proud rovnoběžný s rovinou“
- CNT Carbon Nano Tube – uhlíková nanotrubička
- CPP Current Perpendicular to Plane – uspořádání “proud kolmý na rovinu“
- CVD Chemical Vapour Deposition – epitaxe z plynné báze
- D/A Digital to Analog – digitálně analogový převodník
- DC Direct Current – stejnosměrný proud
- DMS Diluted Magnetic Semiconductor – zředěný magnetický polovodič
- DPN Dip-Pen Nanolithography – dip-pen nanolitografie
- DUVL Deep Ultra-Violet Lithography – litografie v hluboké ultrafialové oblasti
- EBL Electron Beam Lithography – litografie elektronovým svazkem
- EUV Extreme Ultraviolet Lithography – extrémní ultrafialová oblast
- EUVL Extreme Ultra-Violet Lithography – litografie v extrémní ultrafialové oblasti
- FIB Focused Ion Beam Lithography – litografie iontovým svazkem
- GMR Giant Magnetoresistance – obří magnetorezistence
- GPIB Genral Purpose Interface Bus – sběrnice GPIB
- HOPG Highly Oriented Pyrolytic Graphite – vysoce orientovaný pyrolytický grafit
- MBE Molecular Beam Epitaxy – epitaxe z molekulárních svazků

NA	Numerical Aperture – numerická apertura
NIL	Nano Imprint Lithography – nanotisková litografie
OPC	Optical proximity correction – korekce jevů blízkosti
PID	Proporcionálně integračně derivační regulace
QPC	Quantum Point Contact – kvantový bodový kontakt
RH	Relative Humidity – relativní vlhkost
SET	Single Electron Transistor – jednoelektronový tranzistor
SP	Setpoint – parametr pro nastavení přítlaku
SPL	Scanning Probe Lithography – litografie skenující sondou
SPM	Scanning Probe Microscopy – mikroskop skenující sondou
STM	Scanning Tunelling Microscopy – litografie skenujícím tunelujícím mikroskopem
TAMR	Tunneling Anisotropic Magnetoresistance – tunelová anizotropní magnetorezistence
TMR	Tunneling Magnetoresistance – tunelová magnetorezistence
UV	Ultraviolet – ultrafialová oblast
WPH	Wafer per Hour – počet exponovaných polovodičových waferů za hodinu
XRL	X-Ray Lithography – rentgenová litografie

Seznam symbolů

ρ	Rezistivita	($\Omega \cdot m$)
f	Frekvence	(Hz)
B	Magnetické pole	(T)
RH	Relativní vlhkost	(%)
T	Teplota okolního prostředí	(K)
T_c	Kritická (Curieova) teplota	(K)

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Současný stav problematiky	3
2.1	Nové materiály	3
2.1.1	Feromagnetické polovodiče pro spintroniku.....	3
2.1.2	Grafén a metody příprav vzorků grafénu	7
2.2	Přehled metod pokročilé nanolitografie.....	8
2.2.1	Litografie v hluboké ultrafialové oblasti.....	10
2.2.2	Litografie v extrémní ultrafialové oblasti.....	10
2.2.3	Rentgenová litografie	10
2.2.4	Litografie elektronovým a iontovým svazkem.....	10
2.2.5	Nanotisk	11
2.3	Nanolitografie pro výzkumné účely	12
2.3.1	Silová AFM nanolitografie.....	13
2.3.2	Dip-pen nanolitografie (DPN).....	15
2.3.3	Lokální anodická oxidace.....	16
2.3.3.1	LAO na titanu	19
2.3.3.2	LAO na GaAs	20
2.3.3.3	LAO na Si	22
2.3.3.4	LAO na grafénu	23
3	Metodika	25
3.1	Zařízení pro LAO	25
3.1.1	Mikroskop AFM.....	25
3.1.2	Hroty AFM.....	26
3.2	Metody LAO.....	27
3.2.1	Metoda stejnosměrného proudu (DC-LAO).....	27
3.2.2	Metoda střídavého proudu (AC-LAO).....	27
3.2.3	Metoda s konstantním proudem (CC-LAO).....	31
3.3	Nanostruktury feromagnetických polovodičů	32
3.3.1	Použité výchozí struktury.....	32

3.3.2	Metody pro charakterizaci.....	33
3.4	Grafénové nanostruktury	42
3.4.1	Použité výchozí struktury.....	42
3.4.2	Metody pro charakterizaci.....	44
4	Nanostruktury připravené pomocí LAO a jejich charakterizace	45
4.1	Oxidové struktury vytvářené metodou DC-LAO	45
4.2	Oxidové struktury vytvářené metodou AC-LAO	48
4.2.1	Testovací linie	48
4.2.2	Nanokonstrikce.....	51
4.3	Oxidové struktury vytvářené metodou CC-LAO	52
4.3.1	Testovací linie	52
4.3.2	Hradlované struktury.....	55
4.4	Výsledky magnetorezistivních měření	57
4.4.1	Měření na strukturách vytvořených metodou DC-LAO	57
4.4.2	Měření na strukturách vytvořených metodou AC-LAO	60
4.5	LAO na grafénu	64
4.5.1	Testovací linie	64
4.5.2	Čištění povrchu vzorku hrotem AFM	68
5	Závěr a hodnocení.....	70
	Literatura	72
	Seznam vlastních publikací.....	77
	Seznam obrázků	79
	Příloha A	84

1 Úvod

Velký rozvoj nové oblasti mikroelektroniky, která kombinuje klasické transportní vlastnosti elektronů v podobě transportu náboje se spinem elektronu, nastal po objevu obřího magnetorezistivního jevu, který tak přilákal pozornost na tuto nově vznikající oblast. Ta se nazývá spinová elektronika neboli spintronika. Byla objevena řada nových a velmi zajímavých fyzikálních jevů. V současné době je velká pozornost zaměřena na hledání cest, které by vedly k aplikacím materiálů, pracujících při pokojových a vyšších teplotách. Mohlo by tak být dosaženo monolitické integrace feromagnetických a polovodičových materiálů na stávajících výrobních technologiích, čímž by se spojily obě oblasti v jeden funkční celek v kontrastu s dnešními magnetickými paměťmi MRAM (Magnetic Random Access Memory), kde magnetická a elektronická část je od sebe separována. Z důvodů nízké Curieovy teploty dnešních feromagnetických polovodičů probíhá zatím výzkum a vývoj v laboratorních podmínkách při nízkých teplotách, mnohdy blízkých absolutní nule. Velké naděje jsou vkládány do materiálů skupiny III-V, zejména pak do materiálu GaMnAs. I když není jisté, zda v budoucnu bude s tímto materiálem dosaženo feromagnetizmu při pokojové teplotě, panuje všeobecné přesvědčení, že detailní prozkoumání vlastností jednoho materiálu, jako je GaMnAs, otevírá cestu k aplikaci těchto vlastností na jiných materiálech. Rozvoj spintroniky podpořila velkou měrou nanotechnologie jako paralelní obor, která umožnila vznik nanostruktur vyrobených nanolitografií.

V polovodičovém průmyslu se nezadržitelným tempem poháněným Mooreovým zákonem od ještě nedávno používaných mikrometrových technologií přešlo k technologiím s nanometrovými rozměry struktur. Byly vyvinuty metody pro pokročilé technologie pro hromadnou výrobu, které jsou schopny takových rozměrů dosáhnout. Takové technologie jsou velmi drahé a náročné. My se však zabýváme jinými technologiemi, které jsou zaměřené na vědecké účely. Existuje metoda, která za předpokladu, že je k dispozici přístroj AFM, finančně nevyžaduje další velké náklady a je schopna nanometrových rozměrů dosáhnout.

Tak jako spintronika, vzbudil veliký zájem objev grafénu, jednoatomární vrstvy atomů uhlíku, která má odlišné vlastnosti, než by měla vrstva uhlíku silná např. několik mikrometrů. Pokud se na grafénu vytvoří struktura, která bude blízká nanometrovým rozměrům, vznikne možnost dalšího studia jevů, které se na takto malých rozměrech vyskytnou. Typickým příkladem jsou grafénové nanopásky.

Jednou z možností, jak takové nanostruktury zkoumat či charakterizovat, je mikroskop atomárních sil (AFM). Mikroskop AFM však dokáže pomocí hrotu dané vzorky charakterizovat, ale také je modifikovat a vytvářet na povrchu motivy. Pokud se využije vodivého hrotu a pokud je také vodivý povrch vzorku, je možné vytvořit na povrchu oxidové struktury metodou lokální anodické oxidace.

Struktura disertační práce

Práce je členěna na pět kapitol. V první kapitole je krátký úvod a motivace práce. Ve druhé kapitole jsou popsány spintronicke materiály a s nimi spojené fyzikální jevy, detailněji je popsán materiál GaMnAs a grafén a jejich způsoby získávání. Dále jsou popsány metody litografie pro hromadnou výrobu i pro vědecké účely, zejména pak litografie pomocí AFM a metoda lokální anodické oxidace (LAO). Na závěr kapitoly je uvedena rešerše prací, které se také zabývají lokální anodickou oxidací. Třetí kapitola se zabývá metodickými postupy. Popsány jsou metody LAO se stejnosměrným, střídavým a konstantním proudem. Je zde popis měřicí aparatury a ovládacího software. Ve čtvrté kapitole jsou uvedeny výsledky LAO metodami se stejnosměrným, střídavým a konstantním proudem na materiálu GaMnAs, a to ve formě testovacích oxidových linií i vytvořených struktur s konstrikcemi. Dále jsou uvedeny výsledky měření na vytvořených strukturách GaMnAs. Další část kapitoly se zabývá výsledky LAO na grafénu. V páté kapitole je shrnutí dosažených výsledků s diskuzí.

Cíle práce

Cílem této disertační práce je optimalizovat metody LAO na materiálu GaMnAs. Za použití optimálních parametrů vytvořit nanostruktury a ty posléze elektricky charakterizovat za nízkých teplot a ve vnějším magnetickém poli. Během řešení disertační práce vznikla možnost prověřit použitelnost metody LAO také na monovrstvách grafénu.

2 Současný stav problematiky

2.1 Nové materiály

Tato kapitola je zaměřena na feromagnetické polovodičové materiály a na magnetorezistivní jevy, které ve feromagnetických materiálech mohou být pozorovány. Pozornost je soustředěna na materiál GaMnAs a také na grafén.

2.1.1 Feromagnetické polovodiče pro spintroniku

Počáteční studium feromagnetických polovodičů, jako jsou Cr spinely a chalkogenidy na bázi Mn, vedlo k pozorování mnoha jevů spojených se vzájemným působením feromagnetických a polovodičových vlastností.

Objev feromagnetizmu řízeného počtem nosičů ve sfaleritových sloučeninách na bázi Mn, jako je (In,Mn)As [1] a (Ga,Mn)As [2], umožnilo prozkoumání fyzikálních vlastností a možných aplikací propojením kvantových struktur a feromagnetizmu v polovodičích. V současné době je pozornost zaměřena i na polovodiče, které jsou feromagnetické i nad pokojovou teplotou.

Mezi technologicky důležité patří sloučeniny skupiny III-V GaAs a InAs kvůli již zavedeným výrobním technologiím. V popředí zájmu jsou materiály skupiny III-V GaMnAs a InMnAs, skupiny II-VI (Zn,Cr)Te a (CdMn)Te a skupiny IV Mn_xGe_{1-x} . Mezi další feromagnetické polovodiče patří GaMnN a $Ga_{1-x}Mn_xSb$. Velká pozornost se nyní věnuje také materiálům, které jsou feromagnetické za pokojové teploty, např. GaN:Fe, ZnO:Mn, ZnTe:Cr, Ge:Mn. V teluridových materiálech kritická teplota T_c je stále o mnoho nižší než je tomu u GaMnAs [3]. Vzhledem k tomu, že předmětem měření byly vzorky GaMnAs, je v této práci pozornost zaměřena právě na tento materiál.

Polovodiče dotované Mn (GaMnAs)

V polovodičích, jako je GaAs nebo InAs, působí Mn jako akceptor a zároveň jako zdroj lokálních magnetických momentů. Materiál $Ga_{1-x}Mn_xAs$ je feromagnetický polovodič (DMS-diluted magnetic semiconductor), který obsahuje typicky od 2 % do 12 % Mn (x) v objemu mřížky GaAs. Růst materiálu metodou epitaxe z molekulárních svazků (MBE - Molecular Beam Epitaxy) se odehrává při nižších teplotách (200°C až 270°C), aby se zabránilo

vytváření náhodně rozmístěných skupin MnAs. Nejstabilnější a také nejčastější pozice Mn v mřížce GaAs je na straně Ga, kde se jeho dva elektrony účastní vazby (substituční Mn_{Ga}) nebo méně často intersticiální Mn_I . Substituční Mn se chová jako akceptor, a to kvůli chybějícímu valenčnímu elektronu 4p. V elektricky neutrálním stavu má Mn nulový úhlový moment a spin $S = 5/2$.

Fyzikální mechanismus vedoucí k feromagnetismu je možné chápat následovně: substituční Mn příměsi v GaAs jsou zabudovány v Mn^{2+} valenční konfiguraci, která má za následek lokalizované magnetické momenty se spinem $S=5/2$, a to podle Hundova pravidla. Mn akceptor přispívá dírou valenčnímu pásu GaAs. Sp-d interakce mezi valenčním pásem s děrami a Mn-3d valenčními stavy jsou považovány za účinné magnetické pole působící na nelokalizované díry. Stav spinů ve valenčním páse se rozštěpí za působení magnetického pole. Rozštěpení valenčního pásu minimalizuje energii volných nosičů, zatímco na druhé straně volná energie lokalizovaných magnetických spinů je zvýšená spontánní magnetizací. Tato energie potřebná ke srovnání momentů manganu je menší při nižších teplotách a pod určitou teplotou T_c (Curieova teplota) bude menší než energie získaná z přerozdělení děr ve valenčním páse. Pod teplotou T_c je systém feromagnetický podle Zenerova modelu tzv. středního pole [4]. Všechny spiny Mn v oblastech, ve kterých jsou částečně volné díry feromagneticky srovnané, mají za následek feromagnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost.

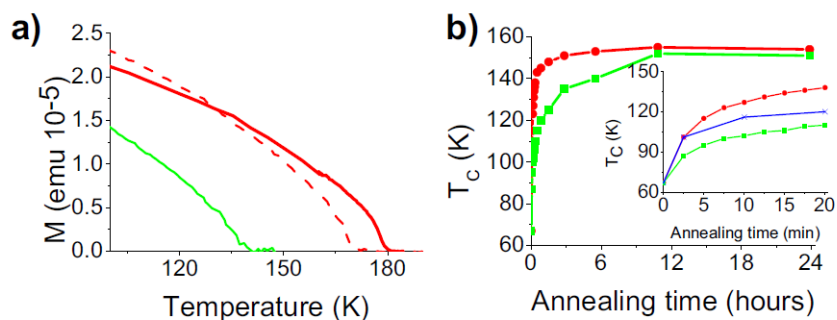
Toto spin-orbitální propojení magnetických a polovodičových vlastností umožňuje vznik nových transportních jevů v GaMnAs, kterých může být využito pro různé aplikace. Hlavní nevýhodou GaMnAs je jeho nízká Curieova teplota, která prozatím brání jeho použití v průmyslových aplikacích, a omezuje se tak na laboratorní aplikace.

Většina jevů, které se odehrávají v GaMnAs, by se měla vyskytovat i v jiných magnetických polovodičích a v kovech se silným spin-orbitálním propojením. Znalosti získané výzkumem GaMnAs by měly být uplatnitelné i pro systémy s jinými materiály.

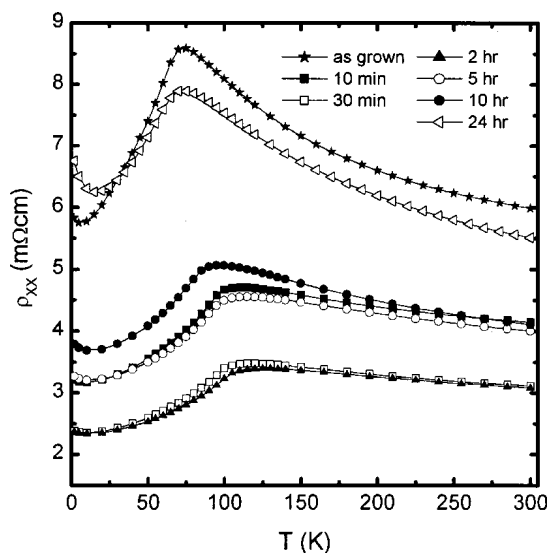
Vlastnosti feromagnetických polovodičů

Během růstu materiálu z důvodu vysoké dotace dochází k nežádoucím růstovým defektům, které mají za následek snížení Curieovy teploty (intersticiální Mn). Proto se vzorek po růstu v MBE dále upravuje vhodnými metodami, jako je např. žihání při teplotách okolo 200°C [5]. Dalšího zlepšení bylo dosaženo leptáním povrchového oxidu před následným žiháním. Je tak možné dosáhnout Curieovy teploty v závislosti na dotaci až 188 K [6].

Závislosti remanentní magnetizace na teplotě a závislosti Curieovy teploty na době žihání pro GaMnAs jsou uvedeny na obr. 2.1. Závislosti rezistivity na teplotě pro GaMnAs s dotací Mn 7% je na obr. 2.2.



Obr. 2.1: (a) Závislost remanentní magnetizace na teplotě pro žiháný vzorek (zelená čára) a leptaný s žiháním (červená čára). GaMnAs s 11% Mn s tloušťkou vrstvy 35 nm. (b) Curieova teplota v závislosti na době žihání. 50 nm vrstva GaMnAs s podílem 7% Mn. Převzato od [6]



Obr. 2.2: Experimentální závislosti rezistivity GaMnAs s dotací Mn 8% na teplotě pro různé doby žihání. Převzato od [7]

Anizotropní magnetorezistence

GaMnAs vykazuje silný anizotropní magnetorezistenční jev (AMR), kde rezistence pro proud procházející kolmo na směr magnetizace je větší, než pro proud rovnoběžný s magnetizací. V kovech tomu často bývá naopak. Rezistivita ρ pak není konstantní, ale je to tenzor. AMR je způsobena anizotropií v rozptylu elektronů způsobeném spin-orbitální interakcí. Ve většině materiálů je tento efekt malý ($\Delta R/R < 1\%$). Jedná se tedy o anizotropii v ohmickém režimu (někdy také nazývanou normální AMR), na rozdíl od tunelové magnetorezistence (TMR), o které bude pojednáno níže. Krystalová anizotropie znamená snahu vektoru magnetizace srovnat se s osou snadné magnetizace (easy axis). Tvarová anizotropie nastává v mikro a nanostrukturách, kde se delší feromagnetický pás snadněji zmagnetuje podél jeho delší osy.

Pro otočení magnetizace je pak potřeba většího vnějšího magnetického pole, čím užší bude pás (při zachování stejné délky). Dle [8] v GaMnAs krystalová anizotropie převažuje nad tvarovou anizotropií, a to z toho důvodu, že síla tvarové anizotropie je úměrná saturační magnetizaci. V GaMnAs se tak jedná o relativně slabý jev oproti feromagnetickým kovům.

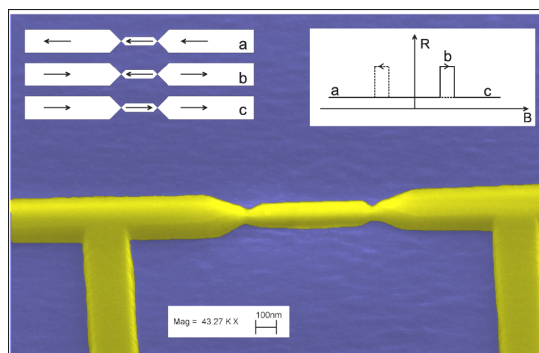
Obří magnetorezistence

V roce 1988 nezávisle na sobě objevili Fert a Grünberg nový fyzikální jev nazvaný obří magnetorezistence (giant magnetoresistance - GMR), získaný v magnetických multivrstvách. Tato multivrstva se střídavě skládá z feromagnetických (např. Fe, Co, Ni) a neferomagnetických (např. Cr, Cu) kovových vrstev. Každá jednotlivá vrstva je tenká jen několik atomárních vrstev. Fert a Grünberg zjistili, že když se ve feromagnetických vrstvách mění podle externího magnetického pole orientace magnetizace z antiparalelní na paralelní, redukuje se elektrický odpor multivrstvy [9].

Jev obří magnetorezistence je výsledkem kombinace dvou odlišných jevů. První jev, kde se elektrický odpor multivrstvy mění podle konfigurace paralelní k antiparalelní, je následkem rozptylu elektronů závislém na spinu (spin-dependent scattering) ve feromagnetických vrstvách. Druhý jev (antiferromagnetic interlayer exchange coupling) má za následek antiparalelní orientaci magnetizace za sebou jdoucích feromagnetických vrstev bez přítomnosti vnějšího pole. Aplikací externího magnetického pole lze přepnout konfiguraci z antiparalelní k paralelní. GMR jev byl původně objeven v uspořádání “proud rovnoběžný s rovinou“ (CIP - current-in-plane), později se ukázalo, že větší efekt vykazuje uspořádání “proud kolmý na rovinu“ (current perpendicular to plane CPP). V (Ga,Mn)As multivrstvách je tento jev malý (okolo 0,2%) [10] kvůli krátké difúzní délce děr v GaAs spojené s tendencí Mn iontů difundovat do oddělovací oblasti. Za objev GMR byla Albertu Fertovi a Peteru Grünbergovi v roce 2007 udělena Nobelova cena za fyziku.

Tunelová magnetorezistence

U tunelové magnetorezistence (TMR – Tunneling anisotropic magnetoresistance) na rozdíl od GMR, kde separační vrstvu tvořil nemagnetický kov, se jako separační vrstvy mezi feromagnetickými oblastmi používá tenký izolant ve funkci tunelové bariéry. Magnetizace feromagnetických přívodů může být v uspořádání paralelním nebo antiparalelním v závislosti na síle a směru aplikovaného magnetického pole. Magnetorezistenční poměr pak udává relativní změnu odporu antiparalelního uspořádání vzhledem k paralelnímu uspořádání. Paralelní uspořádání vykazuje menší elektrický odpor než antiparalelní uspořádání. TMR na materiálu GaMnAs uvádí např. Ruster et al. [11] nebo Ciorga et al. [12]. Příklad struktury s nanokonstrukcemi je uveden na obr. 2.3.



Obr. 2.3: SEM zobrazení dvojité nanokonstrikce. Vložené obrázky zobrazují relativní magnetizaci přívodů a ostrůvku (vlevo) a výslednou schématickou MR v závislosti na zvyšujícím nebo snižujícím se magnetickém poli (vpravo). Tento vzorek byl dále leptán pro zmenšení konstrikcí pro umožnění tunelování. Převzato od [11]

Tunelová anizotropní magnetorezistence

Jev tunelové anizotropní magnetorezistence (TAMR - tunneling anisotropic magnetoresistance) se vyskytuje v systémech, které mají nejméně jednu feromagnetickou elektrodu. Uspořádání může být realizováno např. feromagnetickou a nemagnetickou elektrodou, oddělenou izolační vrstvou. TAMR je způsobena anizotropií tunelující hustoty stavů feromagnetické vrstvy vzhledem k magnetickému momentu díky silné spin-orbitální interakci. Pravděpodobnost tunelování závisí na směru externího magnetického pole. Výsledkem jsou velké magnetorezistivní jevy. Původně se jednalo o vertikální struktury s větším počtem magnetických vrstev, nyní se pozorují tyto jevy i v laterálních strukturách (s jednou vrstvou) s nanokonstrikcemi [13].

2.1.2 Grafén a metody příprav vzorků grafénu

Grafén je dvojrozměrná struktura tvořená monovrstvou atomů uhlíku se specifickým uspořádáním atomární mřížky. Občas se jako grafén označuje struktura, kterou tvoří více než jedna monovrstva uhlíku, tzv. vícevrstvý grafén (few-layer graphene). Mezi významné vlastnosti grafénu patří vysoká elektronová pohyblivost (může být více než $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a ovlivnění fermiho hladiny vnějším elektrickým polem. K analýze složení povrchů grafénu se používá Ramanova spektroskopie, která je založena na jevu neelastického optického rozptylu. V případě grafénu jsou v Ramanově spektru čtyři významnější oblasti, jejichž amplituda a šířka spektrálních čar vypovídá o charakteru povrchu, zda jde o monovrstvu nebo je vrstev více, nebo o kvalitě vrstvy.

Existuje několik metod získávání grafénu. Mezi nejznámější patří mechanická exfoliace, epitaxní růst na kovech a na karbidu křemíku nebo redukci grafénoxidu.

Mechanická exfoliace

Nejjednodušším způsobem získání grafénu je metoda exfoliací, kterou jako první popsali Novoselov a Geim v roce 2004 [14]. Za pomoci lepicí pásky se z pyrolitického grafitu (HOPG) oddělí tenká vrstva o síle desítek až stovek nm. Následným opakováním tohoto procesu na této oddělené vrstvě se docílí vzniku malých oblastí grafénu o rozměrech desítek až stovek μm , které je možné po aplikaci rozpouštědla přenést na požadovaný substrát. Ten bývá většinou křemíkový s 90 nebo 300 nm vrstvou oxidu, na které vlivem interference bude grafénová vrstva viditelná.

Metoda růstu pomocí CVD

Růst pomocí epitaxe z plynné báze na kovech, zejména na mědi, která je vhodná pro lepší kontrolu procesu růstu a tedy potlačení vzniku oblastí vícevrstvého grafénu. Proces získání grafénu touto metodou vypadá následovně. Cu fólie se zahřeje na 1000 °C a žihá se za stálého proudění plynného vodíku. Po určitém čase se k H_2 přidá metan CH_4 a tyto plyny proudí i během chladnutí na teplotu 500 °C. Vzniklý grafén na měděné fólii se překryje pomocí vhodného polymeru (rezistu), který bude po odleptání mědi sloužit jako nosná vrstva. Monovrstva grafénu s nosným rezistem je poté přenesena na křemíkový substrát s patřičnou tloušťkou SiO_2 . Rezist je odstraněn vhodným rozpouštědlem a vzorek je dále vyžhán pro důkladnější odstranění zbytků rezistu.

Metoda růstu na SiC

Metoda je založena na žihání 4H nebo 6H karbidu křemíku za vysokých teplot (až 1700 °C) ve vysokém vakuu nebo v atmosféře inertního plynu. Vlivem takto vysoké teploty dojde k desorpci atomů křemíku a zbývající atomy uhlíku se přeuspořádají do grafénové vrstvy.

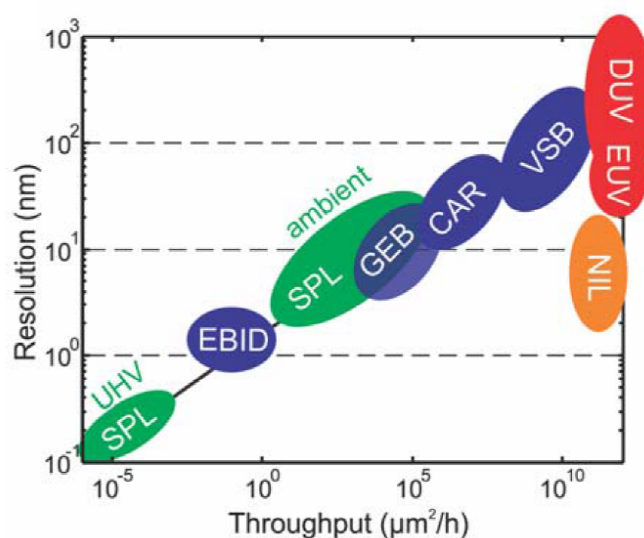
2.2 Přehled metod pokročilé nanolitografie

Metody pro vytváření horizontální geometrie nanostruktur se dělí do kategorií fotolitografické a bezmaskové (Mask Less Lithography). Na obr. 2.4 jsou uvedeny litografické metody podle současných dosažitelných rozlišení v závislosti na výrobní kapacitě.

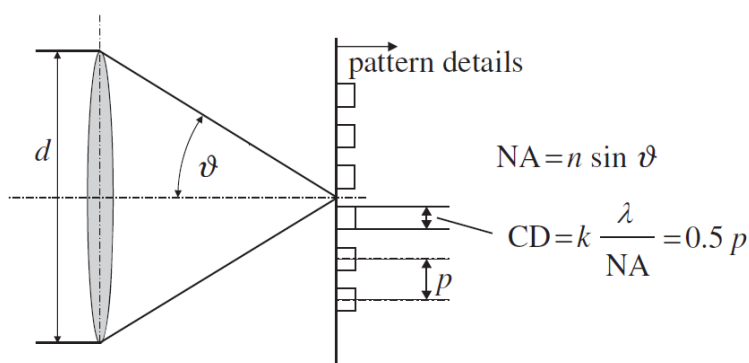
Pojem rozlišení či kritický rozměr (CD – critical dimension) je často definován jako poloviční rozteč (half-pitch), tedy polovina vzdálenosti mezi středy paralelních linií, jak je zobrazeno na obr. 2.5, a stanoví, jaké nejmenší detaily mohou být spolehlivě zobrazeny. V případě optického systému je rozlišení dáno vlnovou délkou světla, numerickou aperturou

zobrazovacího zařízení a tzv. k -faktorem. Rozlišení pak odpovídá výrobní technologii (např. 45, 32 nebo 22 nm).

V současné době se pro hromadnou výrobu struktur nanometrových rozměrů používá zejména vyspělých litografických metod, označovaných jako litografie nové generace (New Generation Lithography), jako jsou rentgenová litografie (XRL - X-Ray Lithography), extrémní ultrafialová litografie (EUV - Extreme Ultraviolet Lithography), litografie elektronovým svazkem (EBL - Electron Beam Lithography). V menší míře se využívá nanotisková litografie (NanoImprint), kde se motiv tiskne do nanoseného rezistu.



Obr. 2.4: Přehledové zobrazení nanolitografických metod vzhledem k rozlišení a v závislosti na výrobním výkonu. Převzato z [15]



Obr. 2.5: Nejmenší rozměr, který může být ještě zobrazen, je v případě optické litografie dán numerickou aperturou (NA) zobrazovacího systému; p značí vzdálenost mezi středy jednotlivých motivů. Převzato z [16]

2.2.1 Litografie v hluboké ultrafialové oblasti

Litografie v hluboké ultrafialové oblasti (Deep ultra-violet lithography – DUVL) využívá oblasti hlubokého ultrafialového spektra. Zdrojem záření jsou pulzní excimerové lasery s vlnovou délkou 248-193 nm. Pro další zlepšení rozlišení se používají různé korekční metody, které mají za následek potlačení zkreslení. Jednou z metod je imerzní fotolitografie, kdy dochází k vyplnění mezery mezi optikou a povrchem substrátu kapalinou s vyšším indexem lomu. Další metodou je korekce jevů blízkosti (OPC - Optical proximity correction), která spočívá v úpravě masky takovým způsobem, aby výsledný motiv měl požadovaný tvar. Metoda dvojité expozice je založena na efektu dvojího osvětlení. Těmito korekcemi lze dosáhnout rozlišení rovné polovině až třetině vlnové délky použitého záření.

2.2.2 Litografie v extrémní ultrafialové oblasti

Litografie v extrémní ultrafialové oblasti (Extreme ultra-violet lithography - EUVL) je založena na expozici pomocí záření z extrémní UV oblasti o vlnové délce okolo 13 nm, které je generováno excitováním plazmatu výkonovým laserem. EUV litografie vyžaduje ultravysoké vakuum. EUV záření je na substrát zaměřováno přes složitý systém zrcadel a reflexní masky. Rozlišení je okolo 22 nm.

2.2.3 Rentgenová litografie

Zdrojem záření pro rentgenovou litografii (X-ray lithography - XRL) s vlnovou délkou okolo 1 nm je synchrotron. Používá se tzv. kontaktního osvětlení, kdy maska leží těsně nad fotorezistem. Rozlišení detailů na masce musí být minimálně takové, jaké je požadováno pro výsledný motiv. Proto je výroba masky obtížnější. Kvůli zamezení poškození masky se používá tzv. proximitní uspořádání, kde je mezi maskou a fotorezistem úzká mezera. Masky bývají vyrobeny z berilia a jako absorberu se využívá zlata. Dosahované rozlišení pomocí posuvu fáze bývá okolo 30 nm.

2.2.4 Litografie elektronovým a iontovým svazkem

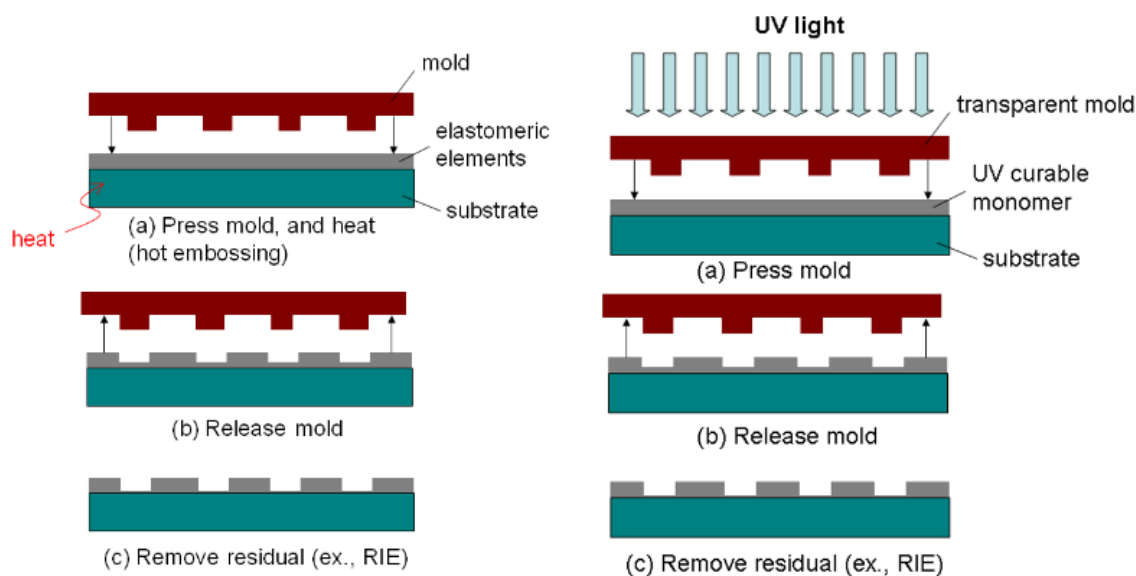
Pro litografii elektronovým svazkem (Electron Beam Lithography - EBL) se v současnosti používá úzký svazek elektronů s tvarovanou stopou, který je využit pro přímou expozici rezistu na povrchu vzorku. Dosažitelné rozlišení závisí zejména na energii elektronů ve svazku. Při urychlovacím napětí 5 až 30 kV lze dosáhnout rozlišení pod 10 nm [17]. Zdrojem

elektronů je wolframová katoda nebo autoemisní katoda. Komerčně se elektronové litografie používají především k výrobě masek pro rentgenovou litografii. Metoda EBL má nevýhodu v malé výrobní kapacitě zařízení uváděné v počtu exponovaných polovodičových waferů za hodinu (WPH - Wafer per Hour) nebo v ozářené ploše waferu za hodinu ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), neboť úzký svazek elektronů musí postupně exponovat celou plochu desky bod po bodu. V případě litografie iontovým svazkem (Focused Ion Beam Lithography - FIB) se místo svazku elektronů používá svazek iontů, např. He^{12} a Ne^{13} . Tím by mělo být dosaženo většího rozlišení a vyšší citlivosti rezistu. Použití FIB s heliovým svazkem k přípravě grafénových nanopásků o šířce 5 nm uvádí Abbas et al. [18].

2.2.5 Nanotisk

Nanotisková litografie (NIL – Nano Imprint Lithography) umožňuje rozlišení struktur pod 10 nm. Využívá se tvrdé formy z materiálu (Si, SiO_2 , SiC), na které je vytvořený motiv, který se pak vytlačí do polymerního materiálu. Ten může být dále přenesen pomocí vrstvy rezistu a procesu leptání. Na

obr. 2.6 jsou znázorněny dvě metody nanotisku.



Obr. 2.6: Schématické znázornění hot-embossing imprint nanolitografie (vlevo) a UV-imprint nanolitografie (vpravo). Převzato z [19]

2.3 Nanolitografie pro výzkumné účely

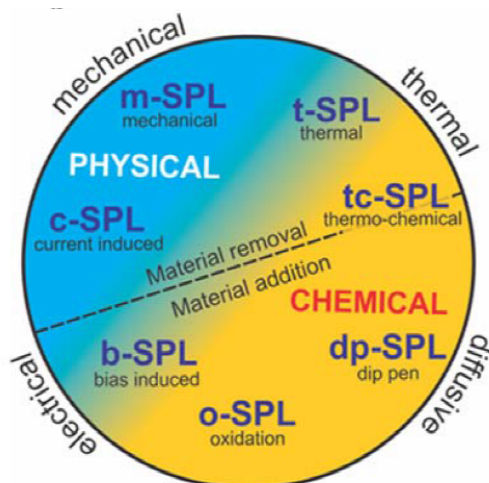
STM a AFM litografie

Dalším druhem litografické metody, kterou nelze zařadit mezi fotolitografické, je litografie pomocí mikroskopu skenující sondou (obecně SPM – scanning probe microscopy), metoda se pak nazývá litografie skenující sondou (obecně SPL – scanning probe lithography). Jedná se o STM litografii (Scanning Tunneling Microscopy) a AFM litografii (Atomic Force Microscopy). SPM se obecně používá ke zjišťování topografie povrchu vzorků v nanometrovém měřítku, přičemž STM využívá tunelujícího proudu mezi hrotem a vodivým vzorkem, zatímco AFM je založena na přitažlivých a odpuzivých silách mezi hrotem a povrchem vzorku. Metoda STM litografie byla použita v počátečních stádiích pokusů s LAO, poté se většinou využívala k lokální anodické oxidaci AFM litografie.

Způsoby AFM litografie

AFM litografie může být provedena několika způsoby. Metody se dělí podle toho, zda se jedná o fyzický nebo chemický proces, zda dochází k odstraňování materiálu nebo naopak k jeho přidávání. Základní systematické rozdělení metod je podle dominantní interakce mezi hrotem a povrchem pro vytváření motivů, a to na mechanické, elektrické, tepelné a difúzní.

Rozdělení metod SPL je uvedeno v přehledovém zobrazení na obr. 2.7. Kromě mechanické (m-SPL), oxidační (o-SPL) a dip-pen metody, o kterých bude pojednáno později, existují metody, které využívají účinků proudu, tepla nebo elektrického pole. Proudová (current-induced, c-SPL) metoda využívá účinků průchodu proudu částí, jež má být odstraněna [20]. Teplotní (t-SPL) metoda využívá zahřátého hrotu k mechanické modifikaci materiálu, např. rezistu na křemíkovém substrátu, kde se po následném leptání získaly struktury o šířce okolo 27 nm [21]. Hrot je zahříván odporově průchodem proudu v blízkosti raménka. V případě teplotně chemické (tc-SPL) metody je tepla využito k lokální změně chemického složení, např. při lokální redukci grafénoxidu k vytváření nanopásků s teplotou hrotu okolo 1000 °C [22]. U metody bias-induced (b-SPL) se využívá velkého elektrického pole k rozkladu plyných nebo kapalných molekul, což má za následek depozici nebo růst materiálu na povrchu. Elektrické pole vyvolá lokální elektrochemický proces, jako je anodická oxidace polovodičů nebo kovů, anebo redukci oxidů kovů nebo jiných materiálů. Vytváření vodivých nanostruktur touto metodou na grafén oxidu katalytickou redukcí ve vodíkové atmosféře je uvedeno v [23].



Obr. 2.7: Rozdělení metod SPL podle dominantní interakce mezi hrotem a substrátem. Převzato od [15]

2.3.1 Silová AFM nanolitografie

Jedná se o vytváření struktur mechanickou interakcí hrotu AFM a substrátu. Nejjednodušším způsobem je přímý vryp hrotem do povrchu vzorku (scratching). Vyrytá brázda např. na povrchu Si může sloužit pro následnou depozici kovu a tím vytvořit vodivé struktury [24]. Přímým vrypem však může docházet k silnému opotřebení hrotu AFM. Další metody spočívají v nanosení tenké vrstvy polymerního rezistu na povrch materiálu, do kterého se vytváří hrotem motiv. Tím, že polymery jsou během vytváření motivů v nevytvrzeném stavu a tedy viskózní, nedochází tak k citelnému opotřebení hrotu, jako je tomu u vrypu hrotem přímo na povrch polovodiče nebo kovu. Typickými metodami jsou nano-vtiskávání (nanoindentation) a statické nebo dynamické brázdění (static, dynamic plowing). Výsledný motiv může sloužit jako maska pro leptání.

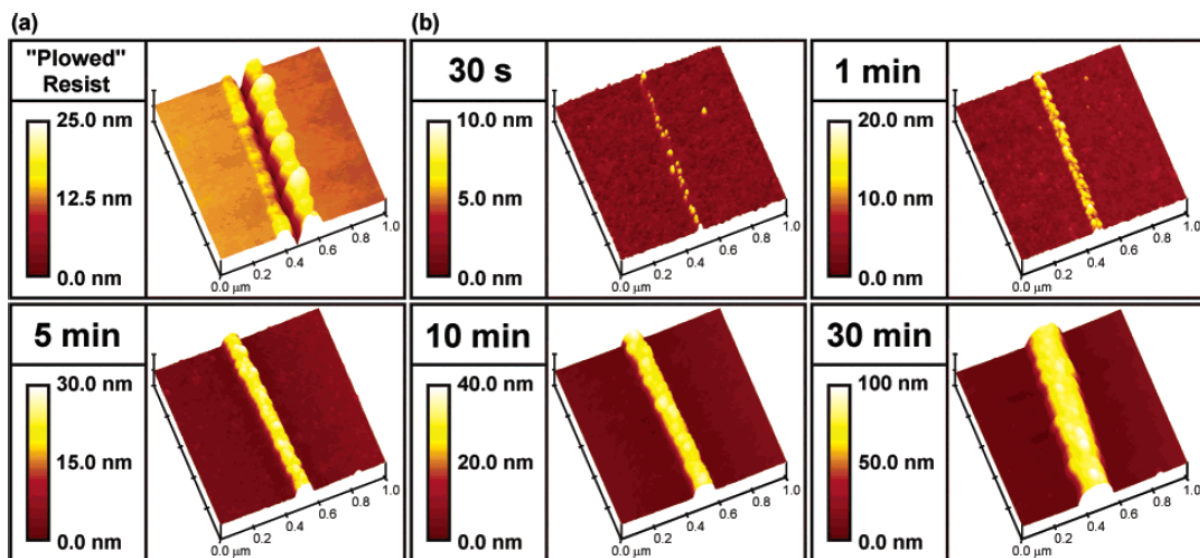
Vtiskávání je způsob vytváření jednoduché struktury, kdy se hrot v požadovaném místě zastaví nad povrchem a působením síly na hrot dojde ke vtisknutí do povrchu. Při statickém brázdění je hrot v kontaktním módu s velkým zatížením, pohybem po povrchu vytváří požadovaný tvar struktury. V režimu dynamického brázdění je hrot v režimu poklepávání (tapping-mode), kdy síla, jakou hrot působí na substrát, je řízena nastavením amplitudy oscilací raménka. Vytváření nanostruktur silovou AFM litografií s pomocí rezistu na materiálu Si a GaAs je uváděno v [25].

Na

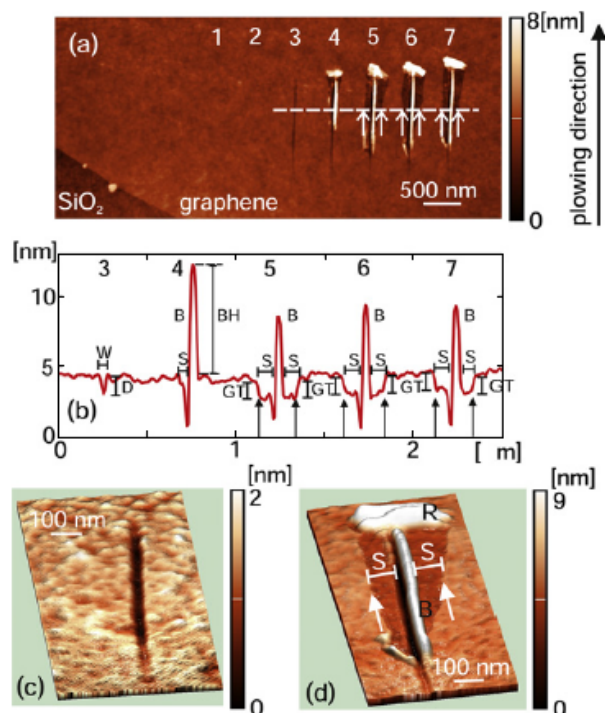
obr. 2.8 je uvedeno vytváření nanostruktur pomocí statického brázdění [26]. Na germaniový substrát byl nanesen polymerní rezist, do kterého se hrotem AFM vyryla brázda.

Ponořením do roztoku obsahující zlato došlo k depozici nanočásti zlata do takto vyryté brázdy. Síla kovových struktur byla daná časem ponoření do roztoku.

Na obr. 2.9 je uveden příklad dynamického brázdění na exfoliovaném grafenu na SiO_2 substrátu [27]. Amplituda oscilací raménka (free oscillation) byla při brázdění 10x větší než při skenování. Setpoint (SP) byl během brázdění 10 až 100x menší než SP pro skenování, to znamenalo znatelně zvýšenou interakci hrotu a povrchu vzorku. Oscilace pak byly silně potlačené, podmínky byly podobné jako při statickém brázdění. Rychlost hrotu během brázdění byla $0,3 - 0,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Autoři udávají, že se občas grafén přichytí hrotu a je jím odtrháván, což má za následek nepravidelné okraje, avšak tyto nevýhody jsou méně výrazné, než by tomu bylo u statického plužení.



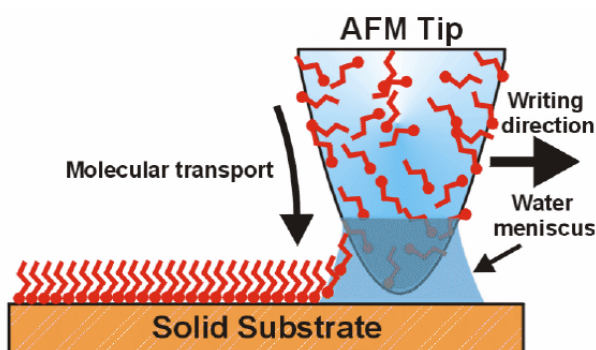
Obr. 2.8: Vytváření metalických nanostruktur pomocí statického brázdění. AFM obrázky jsou v semikontaktním módu. Převzato od [26]



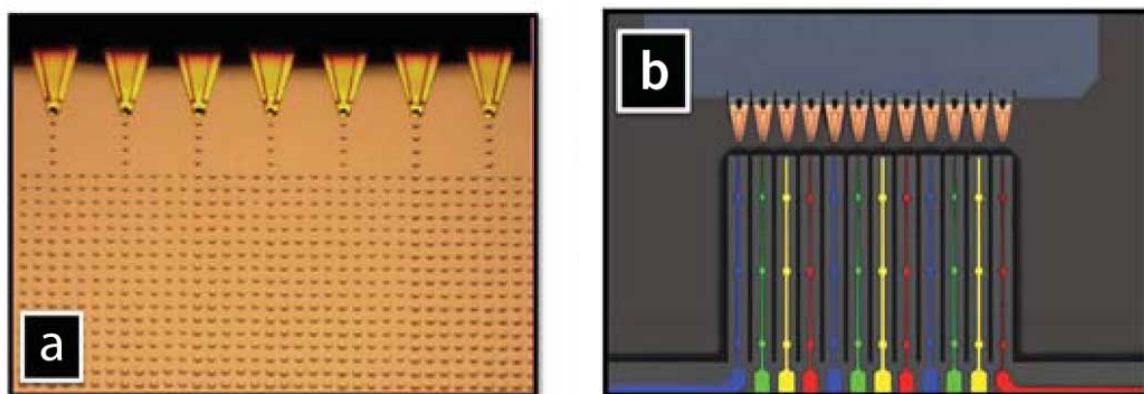
Obr. 2.9: Dynamické brázdění na grafénu pro různé hodnoty setpointu od (zleva) 10 – 80x menší, než je hodnota pro skenování, v (b) je výškový profil v místě náměru. Převzato od [27]

2.3.2 Dip-pen nanolitografie (DPN)

Metoda DPN využívá hrotu AFM, který je namočený do chemické látky, a se kterým tak na povrchu vzorku dochází k přímému vytváření motivu. Princip nanášení vrstvy hrotem AFM je uveden na obr. 2.10. Jakmile se namočený hrot dostane do kontaktu s povrchem, vlivem kapilárních sil se kapalina přesune na povrch vzorku. K urychlení procesu se místo jednoho hrotu používají paralelní uspořádání, např. řada dvanácti hrotů vedle sebe [28], se kterou je možné vytvořit dvanáct motivů najednou (obr. 2.11). Většinou se nanáší anorganické sloučeniny, organické molekuly nebo biologické materiály. Metoda byla použita k vytvoření Si nanostruktur [29], byla aplikována na vytváření biologických biomolekulárních nanopolí [30] nebo vytváření kvantových teček [31].



Obr. 2.10: Princip nanášení vrstvy metodou DPN. Převzato z [32]



Obr. 2.11: Ukázka metody DPN s řadou dvanácti hrotů. (a) Detail při depozici polymeru. (b) Řada hrotů při namáčení do biologického materiálu. Převzato a upraveno z [28]

2.3.3 Lokální anodická oxidace

Metoda litografie lokální anodickou oxidací pomocí mikroskopu AFM je zajímavou alternativou klasických litografických metod používaných v polovodičovém průmyslu. Lze dosáhnout rozlišení srovnatelného s nejpokročilejšími metodami a díky své operativnosti se hodí zejména pro výzkumné a vědecké účely.

Jedná se o relativně dostupnou metodu pro vytváření nanostruktur, kdy je využito rozšířených aplikačních možností mikroskopu AFM. Předností LAO je možnost vytváření struktur bez nutného dalšího chemického procesu, jako je leptání. LAO lze tak provádět i na vzorcích, které již byly nakontaktovány. Oxidové struktury představují energetickou bariéru pro nosiče náboje. V jiných případech lze oxidu využít jako leptací masky. Povrch vzorku je před oxidací topograficky prozkoumán, následně je možné vytvořit v dané vybrané oblasti oxidační linie. Výsledek může být ihned analyzován.

Hlavní výhody jsou: dosažitelné rozlišení až pod 10 nm, většinou se jedná o přímý zápis, vytvářené struktury nepotřebují další technologické zpracování, děj se odehrává za řízených atmosférických podmínek.

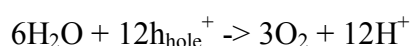
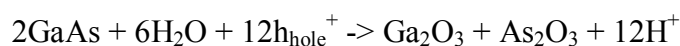
Lokální anodickou oxidaci (LAO) je možné provést v kontaktním, semi-kontaktním a bezkontaktním módu AFM. V kontaktním módu dochází k většímu opotřebení hrotu, proto se více používají semi-kontaktní a bezkontaktní módy. Aby bylo dosaženo požadované kvality oxidové vrstvy, musí být splněno několik podmínek, a to optimální vlhkost prostředí (většinou 40-80%), dostatečně ostrý vodivý hrot (rádius 30 nm), vhodná velikost napětí na hrotu a optimální rychlost posuvu hrotu. Záporné napětí na hrotu je typicky od 3 V do 30 V a rychlost posuvu je většinou od 0,1 – 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Základní principy lokální anodické oxidace

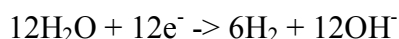
Pokud je povrch substrátu a hrot elektricky vodivý, pak přiložením předpětí na hrot dojde k vytvoření lokálního elektrického pole v mezeře mezi hrotem a povrchem vzorku. Tato mezera je široká jen několik nanometrů. Napětí na hrotu o velikosti několika voltů vytvoří pole o intenzitě $10^8 - 10^{10}$ V/m. Takto vysoké pole spouští řadu fyzikálních a chemických procesů, jako jsou injekce náboje, Jouleovo teplo, elektrostatická přitažlivá síla, elektrochemické reakce, které přispívají k utváření motivu.

Voda, která se nachází v mezeře mezi hrotem a povrchem vzorku, je elektrolyticky rozkládána silným elektrickým polem, čímž vznikají H^+ , O^{2-} a OH^- ionty. Vodní meniskus pak působí jako elektrolyt v následných elektrochemických reakcích. Negativně nabitě radikály, které obsahují kyslík (O^{2-} a OH^-), jsou přitahovány k anodě a dochází jak k vytváření oxidů na povrchu, tak i k růstu oxidů pod povrchem vzorku. Molekulární objem oxidu je obvykle větší, než je tomu u substrátu. Po oxidaci vznikají na povrchu vyvýšené struktury. Výška narostlého oxidu nad povrchem oxidovaného materiálu je přibližně stejně velká jako jeho hloubka pod povrchem. Chemické reakce a přenos náboje, které se odehrávají při anodické oxidaci, jsou v případě GaAs podle [33] dány následujícími vztahy:

Na povrchu p-GaAs:



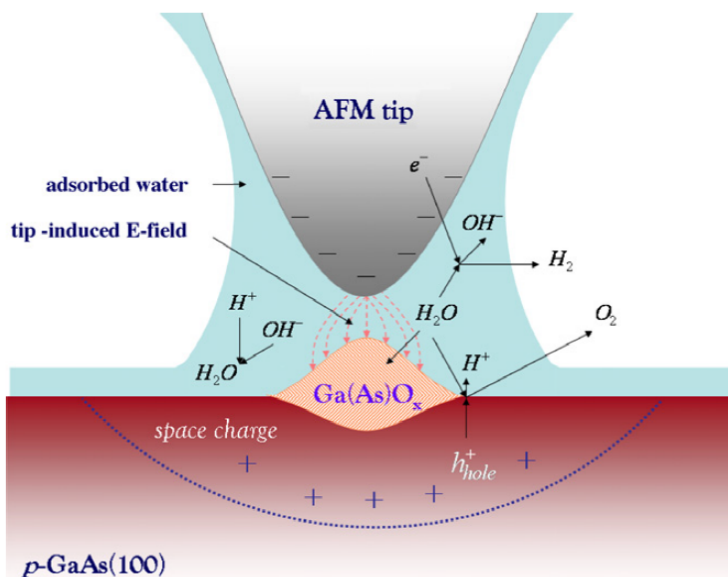
Na straně AFM hrotu:



Ve vodě:



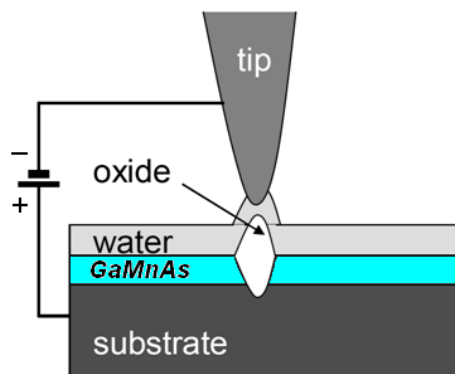
Na obr. 2.12 je schématické zobrazení možných chemických reakcí, které se odehrávají při lokální anodické oxidaci mezi hrotem AFM a GaAs.



Obr. 2.12: Schématické zobrazení možných chemických reakcí, které se odehrávají při lokální oxidaci ve vzduchové atmosféře. Převzato z [33]

Vytváření nanostruktur pomocí LAO

Lokální anodickou oxidací pomocí AFM lze na povrchu polovodičových materiálů vytvořit prakticky libovolný tvar oxidované čáry (úsečka, kruh). Pokud je vrchní vodivá vrstva vzorku dostatečně tenká (např. 10 nm), lze oxidovými liniemi definovat tvar nové struktury. Situace je znázorněna na obr. 2.13. Typické vytvářené struktury jsou např. kvantový bodový kontakt (QPC), jednoelektronový tranzistor (SET), kvantové tečky a mřížky. Výhodou AFM litografie je dostatečné rozlišení a také možnost opětovné modifikace měřené struktury např. po předchozím měření v kryostat.



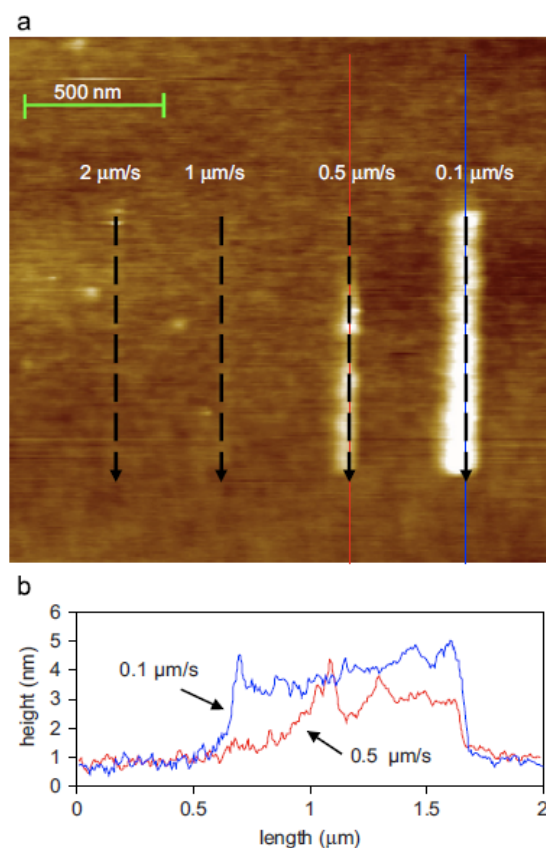
Obr. 2.13: Lokální anodická oxidace pomocí hrotu AFM – přerušení tenké vodivé vrstvy oxidovou linií. Převzato a upraveno z [34]

První výsledky s metodou LAO pomocí SPM publikoval Dagata et al. [35], které byly získané pomocí STM na povrchu křemíku, a k vytváření struktur bylo použito stejnosměrného proudu. Metody LAO se stejnosměrným proudem bylo použito k vytváření struktur na Si [36], [37] na GaAs [38],[39] a na Ti [40], [41] a v semi-kontaktním módu na GaMnAs [42]. LAO za použití pulsního napětí na Ti [43] a za použití modulovaného napětí byla testována na GaAlAs heterostrukturách [44] a na p- dotovaném Si [45].

V průběhu lokální oxidace v DC-módu dochází k vytváření prostorového náboje vodíkovými ionty H^+ na rozhraní vytvořeného oxidu a oxidovaného materiálu [35], který brání v oxidaci nebo narušuje spolehlivé vytvoření oxidové linie. Pro odvedení tohoto náboje byla zvolena metoda se střídavým pulzním proudem AC-LAO. Záporné napěťové pulzy slouží pro oxidaci, zatímco kladné pulzy neutralizují prostorový náboj. Kladné napětí (označované jako V_{res} – reset voltage) bývá většinou do 4 V, které zajistí neutralizaci zachyceného iontového náboje a zároveň nebude docházet k oxidaci hrotu [46].

2.3.3.1 LAO na titanu

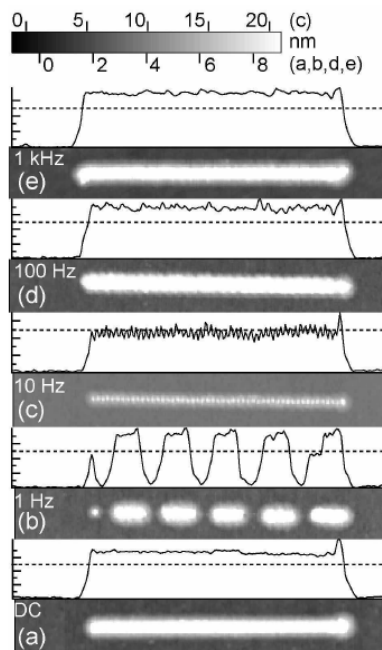
Příklad LAO na titanu je uveden na obr. 2.14 podle [43]. Na křemíkovém substrátu s $0,1 \mu\text{m}$ vrstvou oxidu byla nanášena 7 nm vrstva titanu. LAO byla provedena v kontaktním módu. Hrot byl potažený TiN. Práce se zabývala vytvářením oxidových linií a teček se zaměřením na co největší výšku oxidu (aspect ratio). Byl testován vliv rychlosti posuvu hrotu a vliv napětí na hrotu.



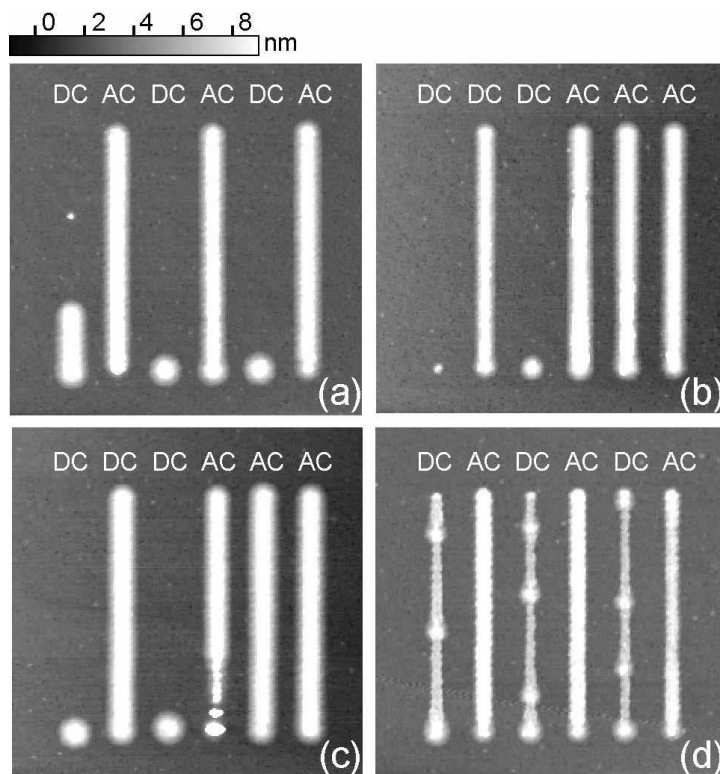
Obr. 2.14: LAO na 7 nm vrstvě titanu provedená v kontaktním módu s výškovým profilem oxidové linie (dole). Převzato z [43]

2.3.3.2 LAO na GaAs

LAO na nedotovaném GaAs je uvedena na obr. 2.15 podle [44]. Bylo zde testováno konstantní a modulované napětí a také se testoval vliv na elektronické vlastnosti vrstvy 2DEG. LAO byla prováděna v bezkontaktním módu. Cílem bylo zlepšit spolehlivost a reprodukovatelnost růstu oxidu a vylepšení poměru výšky ke střední šířce oxidu (aspect ratio). Byl ověřen vliv prostorového náboje na růst oxidu. Příklady vylepšené spolehlivosti zápisu s modulovaným napětím oproti stejnosměrnému jsou na obr. 2.16.



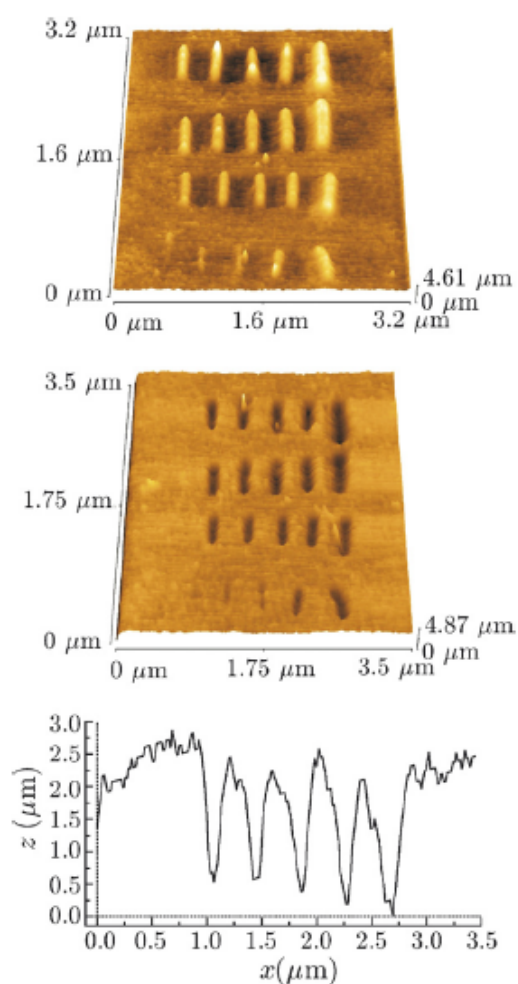
Obr. 2.15: Oxidové linie na nedotovaném GaAs vytvořené v bezkontaktním módu konstantním a modulovaným napětím. Převzato od [44]



Obr. 2.16: Příklady vylepšené spolehlivosti zápisu s modulovaným napětím. Linie byly vytvářeny odspodu nahoru. U linií vytvářených s konstantním napětím je patrná nehomogenita. Převzato od [44]

2.3.3.3 LAO na Si

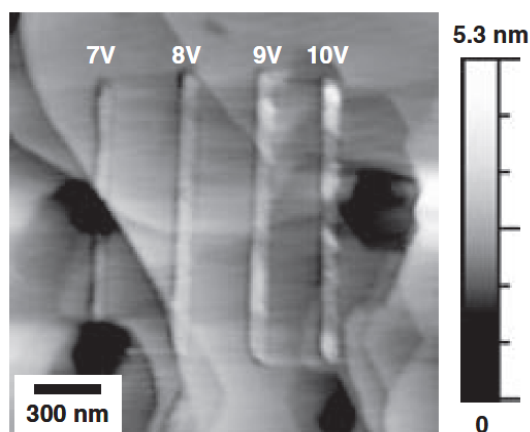
Oxidové linie vytvořené na povrchu křemíku v kontaktním módu podle [38] jsou uvedeny na obr. 2.17. Byla testována různá napětí mezi hrotem a substrátem a různé rychlosti hrotu. Vliv těchto parametrů byl analyzován. Autoři ověřili Cabrera-Mottovu teorii [47], že výška oxidových linií roste lineárně s napětím na hrotu a je nepřímo úměrná rychlosti posuvu hrotu. U materiálu GaAs však zjistili jisté odchylky od této teorie v případě rychlosti posuvu hrotu. Po aplikaci selektivního leptání vidí autoři možnost využití ultratenkých vrstev jako masky pro nanolitografii.



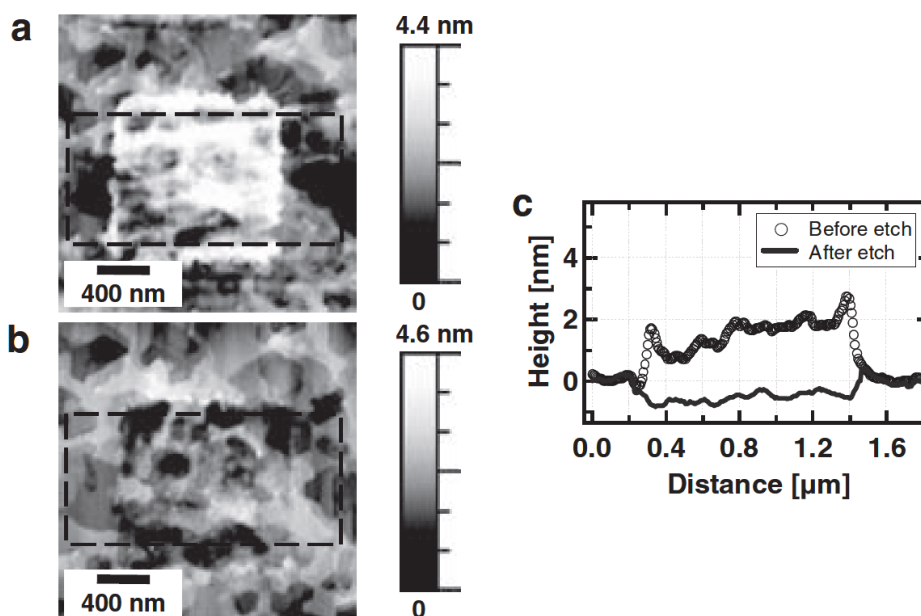
Obr. 2.17: Oxidové linie vytvořené v kontaktním módu na Si substrátu (nahore), nanopříkopy vzniklé po selektivním leptání s výškovým profilem příkopů (uprostřed a dole). Převzato od [38]

2.3.3.4 LAO na grafénu

Příklad LAO v kontaktním módu na epitaxním grafénu na SiC (0001) podle [48] je uveden na obr. 2.18. Napětí se měnilo od 7 do 10V, rychlost posuvu hrotu byla $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Některé vzorky byly leptány v kyselině fluorovodíkové (48%, 20 min), aby se zjistila chemická podstata vytvořených struktur (obr. 2.19). Autoři zmiňují, že zkoumání kinetiky vytváření struktur odhalilo jemné rozdíly, které poukazují na více vrstev grafénu, nehomogenity povrchu nebo pod povrchem.

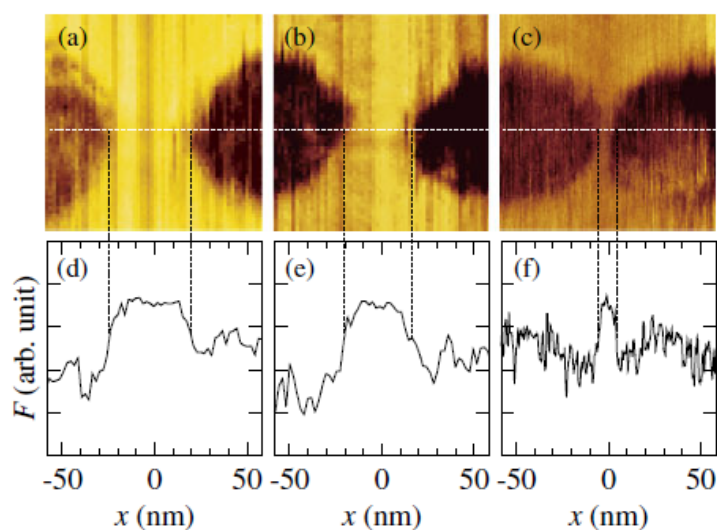


Obr. 2.18: Grafén na SiC, kontaktní mód. Napětí se měnilo od 7 do 10 V (napětí vzorku vůči hrotu), rychlost posuvu hrotu byla konstantní $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Převzato z [48]



Obr. 2.19: Sken povrchu před leptáním (a) a po leptání (b) vytvořeného oxidu s odpovídajícími výškovými profily povrchu. Napětí při oxidaci bylo 10 V a rychlost posuvu hrotu byla $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Převzato z [48]

Ukázka nanokonstrikcí na exfoliovaném grafěnu podle [49] je uvedena na obr. 2.20. Optimalizací podmínek pro LAO autoři vytvořili grafénové nanokonstrikce se šířkou kanálu 10 nm a zmiňují, že je to nejmenší nanokonstrikce, kterou se podařilo pomocí AFM dosud vytvořit (článek vyšel v roce 2015). Nanokonstrikce byly elektricky charakterizovány v závislosti na napětí na substrátu ve funkci spodního hradla. Autoři vidí další uplatnění této techniky v ultramalých grafénových nanostrukturách.



Obr. 2.20: AFM skeny nanokonstrikcí v režimu třecích sil (friction force) s odpovídajícími výškovými profily. Světlé oblasti odpovídají nízkému tření, tmavé oblasti jsou oxidovaný grafén a odpovídají většímu tření. Nanokonstrikce o šířce (zleva) 45, 35 a 10 nm jsou vytvořené na exfoliovaném grafěnu v kontaktním módu. Převzato od [49]

3 Metodika

V této kapitole jsou popsána zařízení, která byla využita k LAO. Dále jsou zde popsány metody LAO, které byly v této práci testovány. Také jsou popsány použité výchozí struktury feromagnetických polovodičů a grafénu a metody pro jejich charakterizaci.

3.1 Zařízení pro LAO

Hlavním přístrojem pro LAO byl mikroskop AFM, ke kterému patří určité příslušenství. Zde je popsán samotný mikroskop AFM a používané typy hrotů, ostatní přístroje jsou popsány v metodách pro charakterizaci.

3.1.1 Mikroskop AFM

Pracoviště AFM se skládá z mikroskopu AFM NT-MDT Smena, kontroléru Solver Next, jednotky přístupu k signálům NT-MDT SAM-01 a PC s ovládacím softwarem Nova. Skenovací plocha standardního skeneru je 60x60 μm . K dispozici je také výměnný skener 10x10 μm pro jemnější skenování. V příslušenství je také skenovací hlava STM. Pomocí soustavy zrcátek je možné sledovat prostor v okolí hrotu optickým mikroskopem, který tak napomáhá k lepší orientaci při hledání místa na vzorku, které se bude skenovat, a také při zaměřování laserového paprsku na konec raménka s hrotem. Fotografie mikroskopu AFM je uvedena na obr. 3.1.

K ovládání mikroskopu AFM od firmy SMENA NT-MDT je dodáván řídicí software NOVA. Aktualizovaná verze umožňuje nastavit omezení proudu při lokální oxidaci. Proud může být konstantní, nebo může mít určitý průběh. Je možné vybrat z několika předdefinovaných tvarů pulzu, např. obdélníkový, trojúhelníkový, s postupným nárůstem nebo poklesem.

Význam Setpointu v ovládacím programu

Setpoint je parametr, který má vliv na sílu interakce mezi hrotem a povrchem. Nastavení tohoto parametru je odlišné pro semikontaktní a kontaktní režim. V semikontaktním režimu má snížení setpointu za následek snížení rozkmitu raménka vlivem větší interakce s povrchem vzorku. V kontaktním režimu naopak snížení setpointu znamená menší interakci s povrchem, kdy hrot na vzorek tlačí menší silou.

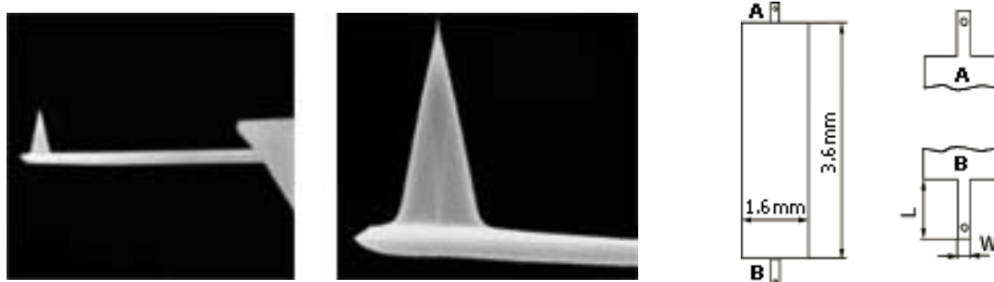


Obr. 3.1: Mikroskop AFM NT-MDT Smena bez poklopu při manipulaci a s poklopem při skenování nebo litografii

3.1.2 Hroty AFM

Hroty pro AFM většinou bývají na křemíkovém čipu s úzkým raménkem (cantilever), na jehož konci je samotný hrot. Liší se dle parametrů, zda jsou určeny pro kontaktní, bezkontaktní nebo semikontaktní režim, rezonanční frekvence, podle síly na hrot, ostrosti hrotu a jestli je hrot elektricky vodivý nebo nevodivý.

Pro LAO bylo použito hrotů firmy NT-MDT typů DCP11 a DCP20 a CSG11/Pt. Hroty DCP11 a DCP20 jsou určeny pro semikontaktní mód. Hroty jsou potažené diamantovou vodivou vrstvou s poloměrem zakřivení špičky hrotu 35 nm. DCP11 má na obou koncích čipu různě dlouhá obdélníková raménka, zatímco DCP20 má pouze jedno trojúhelníkové raménko. Hroty CSG11/Pt jsou určeny pro kontaktní mód a jsou potažené platinovou vodivou vrstvou. Každý čip má na obou koncích různě dlouhá raménka s rozdílnou silou na hrot 0,03 a 0,1 N/m a rezonanční frekvencí 10 a 20 kHz (typické hodnoty). Detail hrotu CSG11/Pt s rozměry je uveden na obr. 3.2.



Obr. 3.2: AFM hrot CSG11/Pt a jeho rozměry. Převzato z [50]

3.2 Metody LAO

V této práci byly testovány tyto metody LAO: metoda se stejnosměrným proudem, metoda střídavého proudu a metoda s konstantním proudem. Metody jsou popsány v pořadí, v jakém byly chronologicky testovány.

3.2.1 Metoda stejnosměrného proudu (DC-LAO)

Metody LAO se stejnosměrným proudem bylo využito v první fázi testování možnosti využití přístroje AFM pro lokální anodickou oxidaci [B]. Oxidační linie byly vytvářeny na vzorcích s tenkou vrstvou GaMnAs (10-20 nm) s dotací Mn 13% a $T_c=184\text{K}$.

Popis metody

Na hrot je přivedeno stejnosměrné záporné napětí vůči povrchu vzorku, na jehož velikosti závisí výška vytvářeného oxidu. Dalšími faktory, které mají vliv na výslednou kvalitu oxidu, jsou přítlačná síla na hrot (setpoint – SP) a rychlost posuvu hrotu. Velkým problémem této metody je komplikovaná reprodukovatelnost oxidačních linií. Kvůli akumulaci náboje v substrátu během posuvu hrotu dochází k potlačování oxidačního procesu [51]. Z původní plánované linie o určité délce jsou často ve výsledku zaznamenány jen počáteční nebo koncové body.

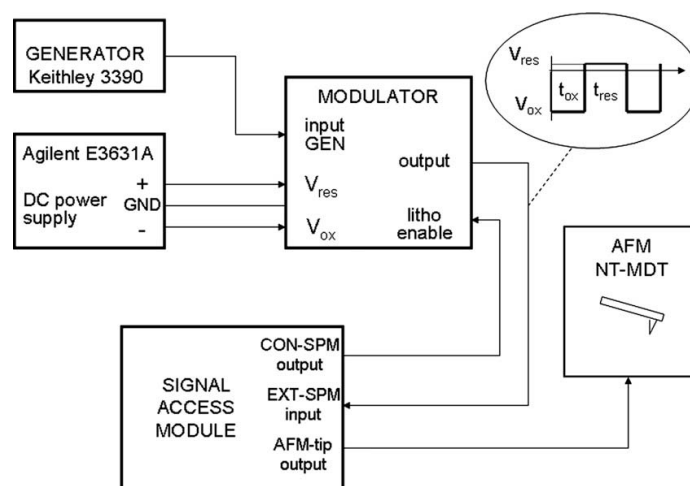
3.2.2 Metoda střídavého proudu (AC-LAO)

Za účelem zlepšení kvality vytvářené oxidové vrstvy bylo použito metody LAO-AFM se střídavým proudem (AC-LAO), se kterou je možné potlačovat akumulaci náboje během oxidačního procesu. Oxidační napětí se zvolenými parametry (frekvence, pracovní cyklus) přiváděné na hrot je definované zvláště pro dobu oxidace t_{ox} (záporné napětí na hrotu vůči

substrátu) a dobu odvádění náboje t_{res} (kladné napětí). Dalšími parametry jsou nastavení SP, rychlosti posuvu, relativní vlhkosti (RH).

Touto metodou bylo díky nalezení optimálních parametrů dosaženo podstatného zlepšení reprodukovatelnosti oxidačních linií a lepší homogenity výšky oxidu. Principiální schéma AC-LAO je uvedeno na obr. 3.3. Signál z generátoru definuje frekvenci se střídou, která určuje doby t_{ox} a t_{res} . V modulátoru se na signál z generátoru moduluje napětí nastavené na symetrickém napájecím zdroji. K mikroskopu AFM je připojeno vstupně-výstupní rozhraní přístupu k signálům (Signal access module), kde se využívá výstupu pro spouštění litografie a vstupu pro přímé propojení s hrotem AFM.

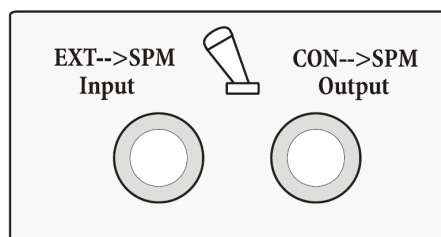
Dále jsou stručně popsány přístroje použité pro tuto metodu LAO se zaměřením na používané funkce a nastavení. U přístrojů vyrobených autorem této práce je popis detailnější.



Obr. 3.3: Principiální schéma AC-LAO

Signal access module NT-MDT SAM-01

Jedná se o modul přístupů k signálům mikroskopu AFM. V případě, že je vyžadováno připojení externího napětí na hrot AFM, je nutné přepnout přepínač na modulu rozhraní SAM-01 do příslušné polohy. Poloha přepínače na SAM-01 v sekci LOW VOLTAGE OUTPUTS FROM CONTROLLER musí být v poloze přepnuto na EXT-->SPM, jak je znázorněno na obr. 3.4.



Obr. 3.4: Poloha přepínače na SAM-01 pro připojení externího napětí na hrot

Agilent E3631A

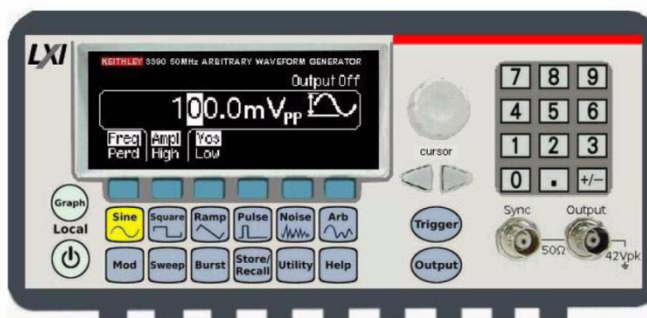
Zdroj napětí obou polarit pro výstupní napětí modulátoru a napájení samotného modulátoru. Maximální výstupní napětí je ± 25 V a +6 V. Lze nastavit proudovou limitaci pro všechna výstupní napětí.



Obr. 3.5: Zdroj napětí obou polarit Agilent E3631A pro modulátor

Generátor Keithley 3390

Generátor je zdrojem obdélníkového signálu pro modulátor. Nastavované parametry jsou frekvence, amplituda, střída a offset. Offset byl nastaven tak, aby byl výstupní signál nesymetrický s amplitudou 5 V.

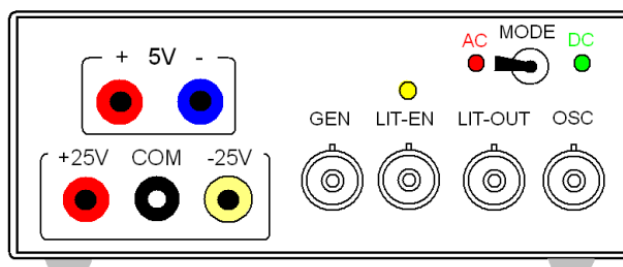


Obr. 3.6: Generátor Keithley 3390 jako zdroj signálu pro modulátor

Modulátor pro LAO

Modulátor byl zkonstruován za účelem modulace napětí pro LAO pro hrot AFM. Použitý mikroskop AFM umožňuje připojení externího napětí pro hrot pomocí modulu rozhraní SAM-01. Modulátor disponuje dvěma signálovými vstupy a dvěma výstupy. Na vstup GEN se přivádí obdélníkový signál z generátoru o amplitudě 5V pro modulaci výstupního napětí. Na vstup LIT-EN (lithography enable) je přiveden signál ze SAM-01 (výstup Output CON-->SPM), který povoluje výstup modulátoru LIT-OUT. Signál na výstupu SAM-01 výstup Output CON-->SPM je přítomen během trvání litografie v ovládacím programu pro AFM, ve kterém se také nastavuje amplituda signálu pro tento případ externího napájení hrotu na 4-6 V. Povolení litografie je indikováno žlutou LED.

Výstupní napětí je modulováno signálem z generátoru pomocí optočlenů tím způsobem, že kladná část signálu spíná záporné napětí (zdička -25V), pokud je signál nulový, spíná se kladné napětí (zdička $+25\text{V}$). Na zdičky $+25\text{V}$, COM a -25V se přivádí požadované napětí pro litografii až $\pm 25\text{V}$ ze zdroje Agilent E3631A. Pro napájení obvodů modulátoru slouží zdičky 5V. Přepínačem MODE je možné zvolit mezi stejnosměrnou nebo střídavou litografií. Pohled na přední panel je na obr. 3.7. Schéma zapojení a popis zapojení vstupů a výstupů modulátoru jsou uvedeny v příloze.

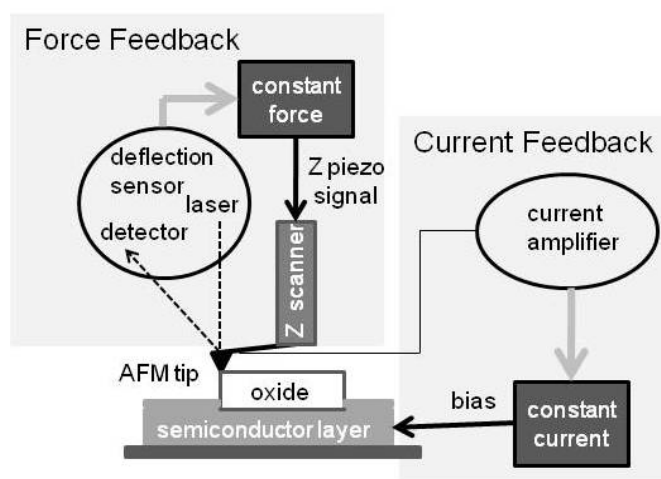


Obr. 3.7: Modulátor pro LAO – pohled na čelní panel

3.2.3 Metoda s konstantním proudem (CC-LAO)

Metodou střídavého proudu AC-LAO uvedenou v odstavci 3.1.2 bylo v porovnání s metodou DC-LAO dosaženo na vrstvách GaMnAs podstatného zlepšení reprodukovatelnosti oxidačních linií. Stále se však ve výšce oxidu vyskytovaly nehomogenity. Začala se tak hledat další cesta, která by umožňovala udržet výšku oxidu homogenní. Proto byla zvolena metoda konstantního proudu, která by měla umožňovat rovnoměrnější růst oxidu. Tuto funkci umožňoval nový kontrolér pro AFM s novým ovládacím programem, kde je možné nastavit nejen velikost proudu, ale také tvar průběhu proudového pulzu, jeho dobu trvání a vzdálenost mezi jednotlivými pulzy. Velikost oxidačního proudu je v řádu jednotek nanoampér. Metoda CC-LAO byla testována v pulzním režimu s definovaným průběhem proudového pulzu.

Parametry, které mají vliv na výslednou oxidaci, jsou: velikost proudu, délka pulzu, krok mezi jednotlivými pulzy, maximální záporné a maximální kladné napětí, tvar pulzu. Podstatný vliv na výsledek oxidace má optimální naladění PID parametrů zpětné vazby proudu. Principiální schéma CC-LAO je uvedeno na obr. 3.8.



Obr. 3.8: Principiální schéma CC-LAO

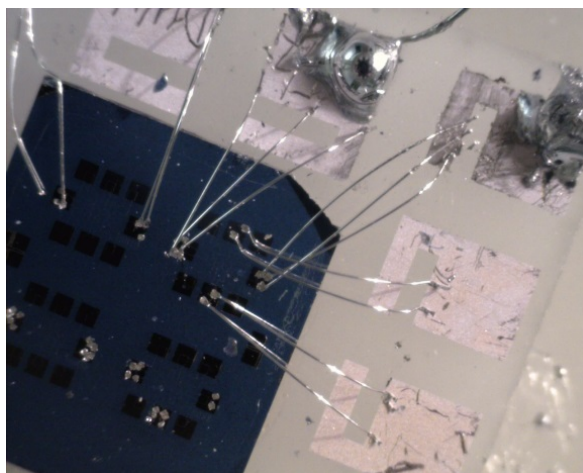
3.3 Nanostruktury feromagnetických polovodičů

3.3.1 Použité výchozí struktury

Struktury zhotovené optickou litografií na materiálu GaMnAs byly získány ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR.

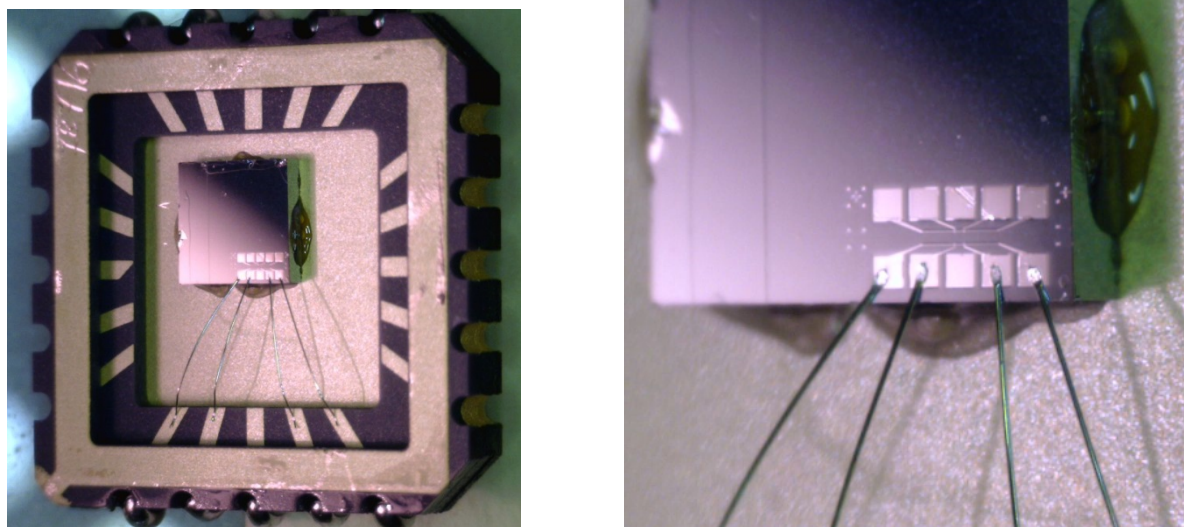
Vzorky GaMnAs

Tyto vzorky (pod označením D114) byly připravené nízkoteplotním (LT) růstem MBE v aparatuře Veeco Mod Gen II za použití As_4 paprsku. Vrstva GaAs s tloušťkou 200 nm následovaná 5 nm LT GaAs vrstvou a 10 nm vrstvou GaMnAs narostlého při 200 °C. Výsledná vrstva $Ga_{1-x}Mn_xAs$ s $x = 7\%$ a s T_c okolo 55 K po narostení, po vyžhání při 200 °C po dobu 2 h se T_c zvýšila na 155 °C. Ukázka vzorku s nakontaktovanými ploškami je uvedena na obr. 3.9.



Obr. 3.9: Ukázka prvních vzorků GaMnAs s neoptimalizovanou strukturou pro AFM

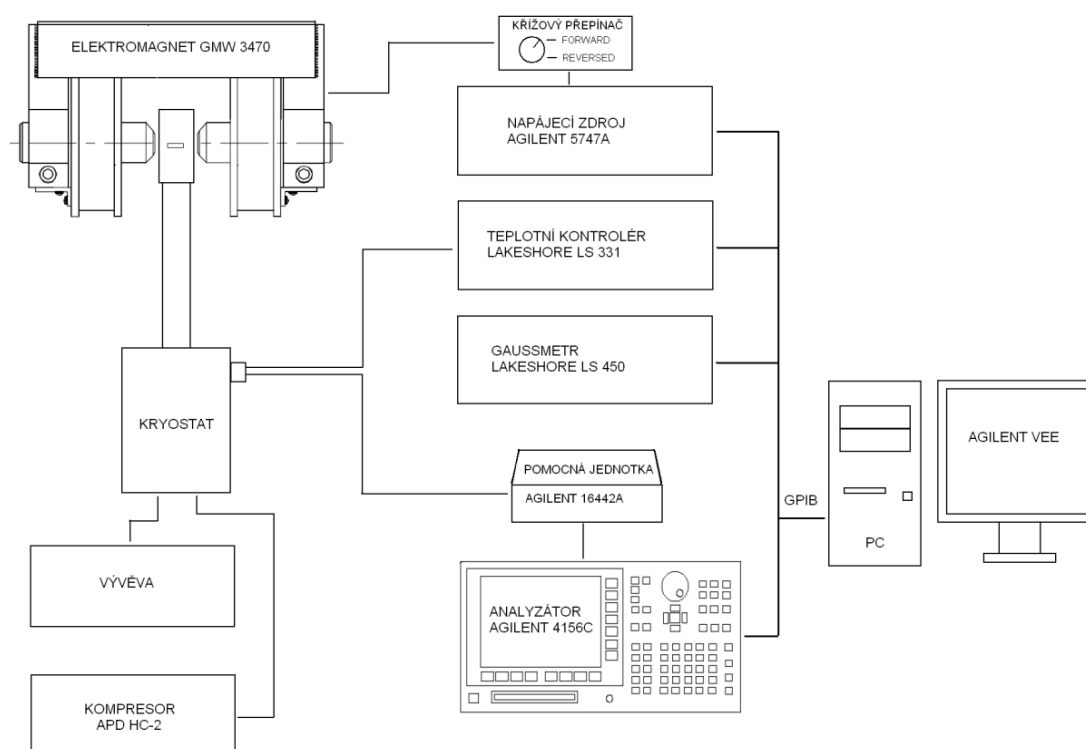
Vzorky nesoucí označení E080-3 a E080-4 již měly optimalizovanou strukturu, která umožňuje charakterizaci a modifikaci hrotem AFM i po nakontaktování. Čtvercová pouzdra se ukázala jako vhodnější než původně použitá obdélníková, a to z důvodu lepší dosažitelnosti při sestupu hrotu ke vzorku. Výsledná vrstva $Ga_{1-x}Mn_xAs$ s $x = 13\%$, T_c je okolo 184 K, doba žhání 4h při 160 °C, vodivost na čtverec je $0,360 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Ukázka vzorku E080-3, usazeného v patici a po nakontaktování, je na obr. 3.10.



Obr. 3.10: Vzorek E080-3 ve čtvercové patici po nakontaktování, vpravo je detail struktury

3.3.2 Metody pro charakterizaci

Sestava měřicí aparatury je schematicky uvedena na obr. 3.11. Heliový kompresor a kryostat chladí měřený vzorek, který je umístěn mezi póly magnetu. Vývěva zajišťuje vakuum mezi pláští kryostatu. V kryostatu v blízkosti měřeného vzorku je topné těleso a teplotní senzor. Od měřeného vzorku vedou vodiče přes konektor kryostatu do měřicí jednotky Agilent 16442A, která je propojena s analyzátozem Agilent 4156C, a od topného tělesa a teplotního senzoru do teplotního kontroléru LS331S. Napájení elektromagnetu obstarává napájecí zdroj Agilent N5747A přes křížový přepínač. Měřicí přístroje jsou propojeny sběrníci GPIB do počítače se softwarem VEE. Fotografie měřicí aparatury v laboratoři je na obr. 3.12.



Obr. 3.11: Schéma zapojení měřicí aparatury



Obr. 3.12: Fotografie měřicí aparatury v laboratoři

Napájecí zdroj Agilent N5747A

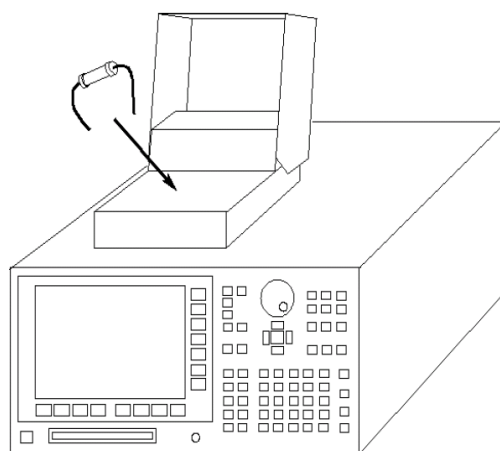
Jedná se o stejnosměrný zdroj napětí ze série N5700 v 19“ provedení. Pro model N5747A platí následující rozsahy: rozsah napětí 0 – 60 V; rozsah proudu 0 – 12,5 A; maximální výkon 750W. Výstupní napětí a proud jsou kontinuálně zobrazovány na displeji a LED indikátory zobrazují provozní stav zdroje. Na zdroji lze nastavit hodnotu přepět'ové, podpět'ové a nadproudové ochrany. Má zabudované rozhraní GPIB, LAN a USB.

Gaussmetr LakeShore model 450

Jedná se o velmi přesný, plně vybavený gaussmetr. Poskytuje pohodlné programování pomocí předního panelu s alfanumerickým displejem. Přístroj měří jak v jednotce gauss (G), tak v tesla (T). Rozsahy měřených magnetických polí jsou přepínány automaticky. Je možné měřit stejnosměrné i střídavé magnetické pole. Ve střídavém režimu ukazuje buď špičkovou nebo RMS hodnotu. Měřicí rozsahy jsou od 30 μ T do 30 T. Přístroj má zabudované rozhraní IEEE-488.2 (GPIB) a sériové RS-232C. Měřicí Hallovy sondy jsou teplotně kompenzovány.

Analyzátor Agilent 4156C a pomocná měřicí jednotka Agilent 16442A

Jedná se o precizní analyzátor charakteristik polovodičových součástek. Umožňuje jak měření, tak analýzu naměřených hodnot (název také jako měřicí ústředna). Měřicí rozlišení proudu je 1 fA a rozlišení napětí 0,2 μ V. Rozsah napětí je +/- 200 V a rozsah proudu +/- 1 A. Přístroj má čtyři vysoce přesné source/monitor jednotky (SMU) a je konstruován pro kelvinové připojení (4-drát). Je tak velmi vhodný pro měření malých odporů a proudů. Jsou k dispozici tři druhy měření - sweep, vzorkované, a kvazistatické C-V měření. Měření se provádí přes pomocnou jednotku Agilent 16442A, která je s analyzátozem propojena a slouží jako přípojně místo měřených prvků, jak je znázorněno na obr. 3.13.



Obr. 3.13: Analyzátor Agilent 4156C s jednotkou Agilent 16442A pro připojení měřeného vzorku

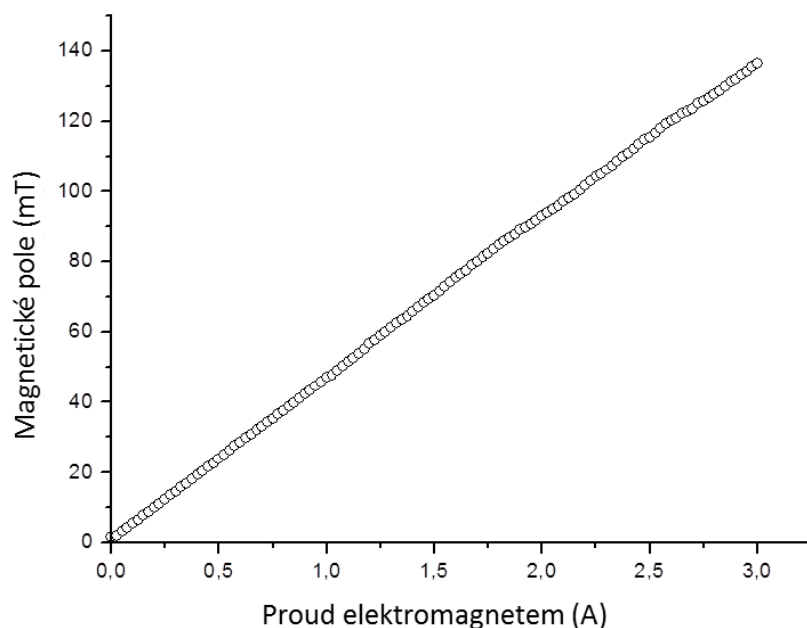
Analyzátor má zabudovanou disketovou mechaniku, na ktorou je možné ukládat naměřená data. Lze také uložit nastavené parametry konkrétního měření a ty pak kdykoliv znovu načíst. Odpadá tak zdoluhavé opětovné nastavování stejných parametrů po zapnutí. Navržený program VEE pro měření charakteristik tuto disketovou jednotku používá po spuštění programu k načtení parametrů měření.

Teplotní kontrolér Lakeshore LS 331S

Model LS 331S je teplotní kontrolér vhodný pro využití v kryogenních aplikacích. Je vybaven rozhraním GPIB a RS-232. Je schopen spolupracovat se širokou škálou teplotních senzorů. Disponuje dvěma senzorovými vstupy vybavenými 24-bitovým A/D převodníkem s vysokým rozlišením a samostatnými proudovými zdroji pro každý vstup. Fluorescenční display na předním panelu zobrazuje až čtyři hodnoty v jednotkách K, °C, V, mV a Ω . K dispozici jsou dvě PID smyčky. PID řídicí algoritmus vypočítává hodnotu řízeného výstupu podle požadované teploty (temperature setpoint) a zpětné vazby ze senzoru. Řízený analogový výstup obsahuje D/A převodníky s vysokým rozlišením. Hodnoty pro PID lze zadat manuálně, nebo lze využít funkce automatického naladění hodnot (autotuning). Výstup pro topné těleso poskytuje výkon do 50W. Rozsah výkonu lze volit ve třech stupních, a to stupně HIGH (100%), MEDIUM (10%) a LOW (1%).

Elektromagnet GMW Magnet Systems, model 3470

Jedná se o elektromagnet s průměrem pólů 45mm a nastavitelnou mezerou mezi póly 0 – 75 mm. Maximální proud cívkami bez vodního chlazení je 3,5 A (při 31 V) a s vodním chlazením 5 A (při 44 V). Průměr pólů je 45mm. Jejich vzdálenost lze měnit v rozmezí 0 – 75 mm. Mezi póly magnetu v místě, kam se umísťuje měřený vzorek, byla naměřena závislost magnetického pole na proudu procházejícího elektromagnetem (obr. 3.14). Na sestavené měřicí aparatuře magnet umožňoval natáčení směru magnetického pole paralelního s rovinou o úhel 270°. Nedostatek v nepokrytých úhlech odstranilo použití křížového přepínače. Velikost magnetického pole mezi póly byla naměřena 40 mT při proudu 1 A. Magnet nebyl během měření chlazený vodou, maximální proud cívkami tedy byl zvolen 3,0 A, což odpovídá 140 mT.



Obr. 3.14: Graf naměřené závislosti velikosti magnetického pole na proudu procházející cívkami elektromagnetu GMW -3470 v místě měření vzorků

Multiplexer Agilent HP34970A Data Acquisition/Switch Unit

Tato jednotka umožňuje pomocí zásuvných modulů vícekanálové měření elektrických veličin, vícekanálový sběr dat, vícekanálové multiplexování nebo spínání. Přístroj je vybaven rozhraním GPIB. V měřicí sestavě byl v přístroji využit zásuvný modul 34904A (4x8 Matrix Switch) k ovládní křížového přepínače pro změnu směru magnetického pole.

Křížový přepínač

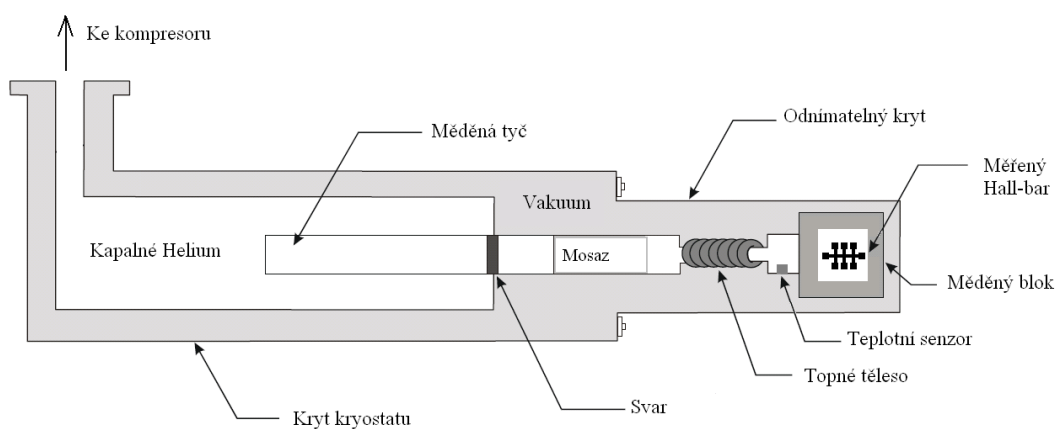
Pro možnost přepólování magnetického pole bez nutnosti otáčení celým elektromagnetem o 180° byl zhotoven křížový přepínač. Byl navržen tak, aby jej bylo možné připojit přímo na výstupy napájecího zdroje N5747A. Přepínání směru proudu bude prováděno zásadně při nulovém proudu cívkami. Přepínání může být jak manuální, tak automatické. Jako výkonový přepínací prvek slouží jedno dvojitě relé, které vzhledem k relativně malým proudům (do 4 A) svým úbytkem vyhovuje dané aplikaci. Deska plošných spojů je připojena přímo na nožové výstupy napájecího zdroje N5747A, vlastní ovládní přepínání je v externí krabici s přepínačem pro polohy NORMAL a REVERSED. Automatické přepínání směru proudu je ovládnáno pomocí multiplexeru Agilent 34970A přes GPIB. Napájení křížového přepínače je zajištěno nestabilizovaným zdrojem 15 V. Odběr proudu je při sepnutém relé cca 50 mA. Fotografie ovládacího panelu křížového přepínače je na obr. 3.15.



Obr. 3.15: Ovládací panel křížového přepínače

Kryostat a kompresor

Kryostat CCS-300S/202 umožňuje zchlazení až na teplotu 10 K. Měřený vzorek, který je potřeba zchladit na požadovanou nízkou teplotu, se vkládá do kryostatu, jehož schématický popis je na obr. 3.16. Kompresor HC-2 od firmy APD Cryogenics je heliový, vodou chlazený.



Obr. 3.16: Schématický popis kryostatu

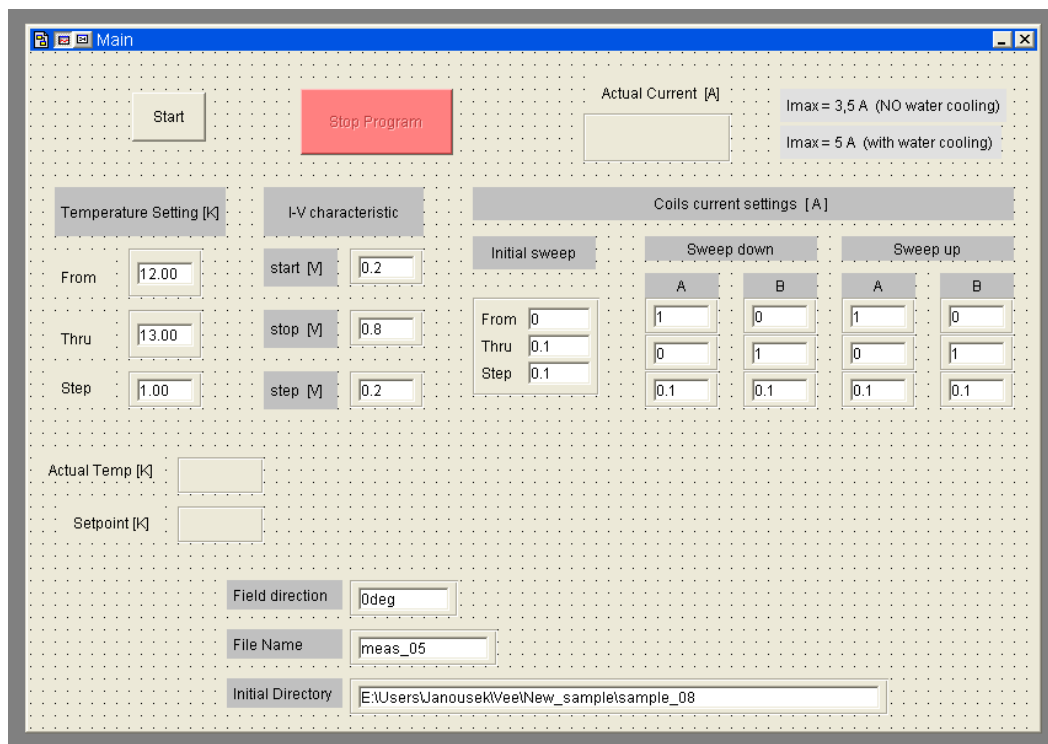
Ovládací software pro program VEE

Software byl navržen pro automatické měření VA charakteristik pro určitý směr magnetického pole při nízkých teplotách. Ovládané přístroje jsou zapojené podle sestavy na obr. 3.11.

Popis programu:

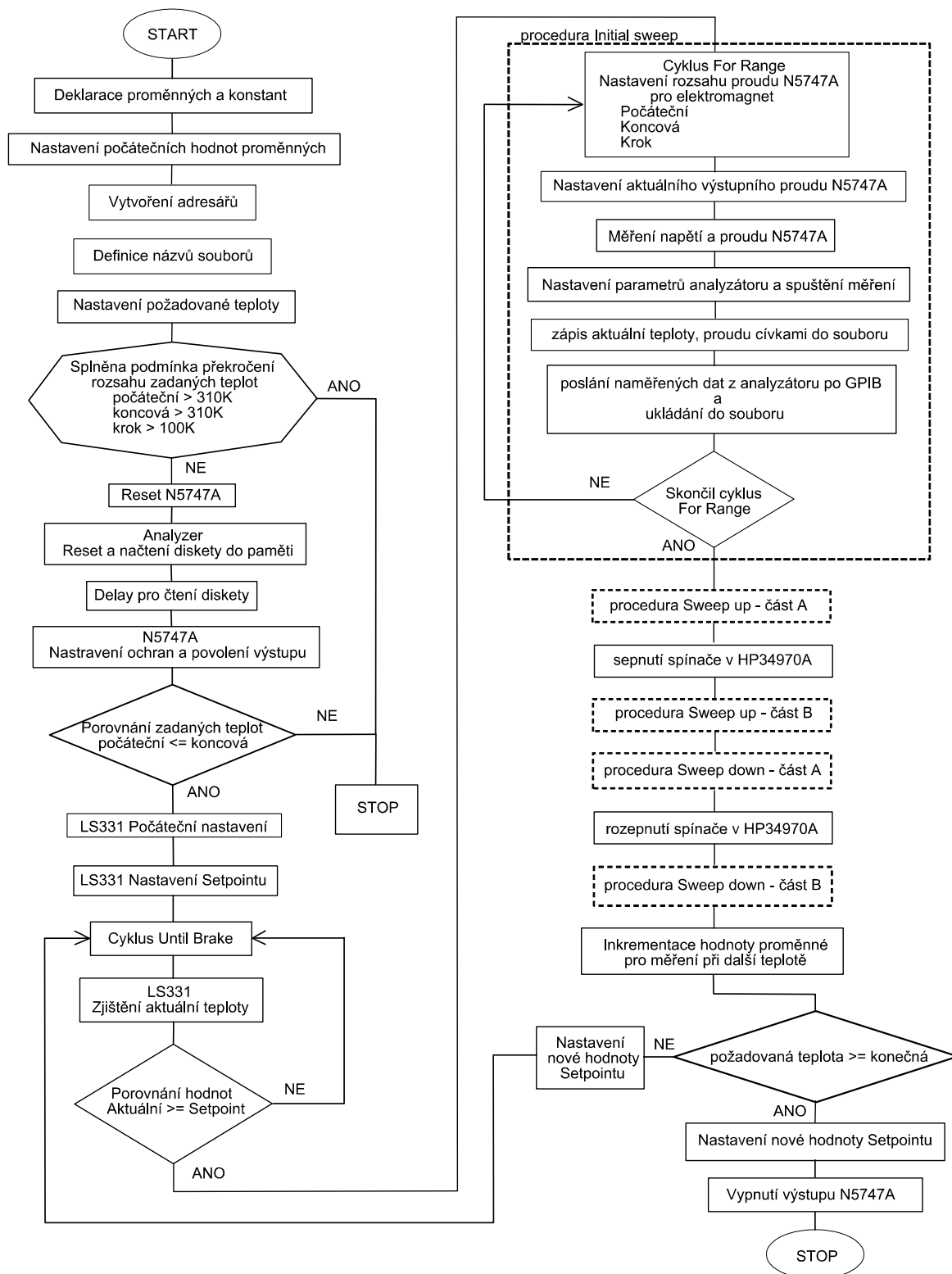
Před spuštěním měření je potřeba zadat počáteční a koncové hodnoty včetně kroku pro teplotu ohřevu a pro napětí k měření voltampérové (VA) charakteristiky (označeno na panelu I-V). Dále se nastaví hodnoty proudu, jaký bude procházet elektromagnetem, a to pro části měření Initial, Sweep down a Sweep up. Měření Sweep down a Sweep up jsou každá složena ze dvou částí A a B, mezi kterými dochází k přepnutí směru magnetického pole. Je to z toho důvodu, aby se pro každý směr magnetického pole měřilo plynule z jednoho do druhého maxima. Jinak by byla pozorovaná hystereze zachycena jen v jednom směru. Na ovládacím panelu je také kolonka pro zadání nastavené pozice elektromagnetu ve stupních (Field direction), která se bude zapisovat k měřeným hodnotám. Zadá se název měření a cesta, kam se budou soubory ukládat. Ovládací panel měřicího programu je na

obr. 3.17.



Obr. 3.17: Ovládací panel programu pro měření charakteristik

Stisknutím tlačítka Start se spouští měření. Program nejprve zjistí, zda nedošlo k zadání nesprávných hodnot pro počáteční a koncovou teplotu ohřevu vzorku. Poté měřicí ústředna načte data uložená na disketě, kde je uloženo nastavení parametrů pro dané měření. Po nastavení setpointu teplotního kontroléru program přechází do hlavní smyčky (cyklus Until Brake), kde se následně zjistí teplota ohřevu. Zde program čeká, dokud není aktuální hodnota větší než nastavená (hodnota Setpoint). Jakmile je tato podmínka splněna, program vstoupí do procedury Initial sweep, která se řídí podle lokálního cyklu For Range pro napájecí zdroj elektromagnetu. V určité fázi cyklu se nastaví odpovídající hodnota proudu zdroje N5747A, změří se napětí a proud do elektromagnetu a spustí se měření VA charakteristiky na analyzátoru. Naměřená data se po sběrnici GPIB přenesou z přístrojů do počítače, kde se uloží do souboru. Pokud nebylo dosaženo konečné hodnoty proudu pro tuto proceduru, zvýší se hodnota proudu o nastavený krok a cyklus v této proceduře se opakuje. Pokud bylo dosaženo konečné hodnoty proudu, přechází program do další procedury Sweep up. Chování ostatních procedur je stejné jako je v proceduře Initial sweep, proto nejsou další procedury podrobně rozepsány, ale jsou jen odlišené přerušovanou čarou. Po proceduře „Sweep up – část A“ je proud elektromagnetem nulový a dojde k sepnutí spínače v multiplexoru. Tím se změní polarita magnetického pole pro následující dvě procedury. Po proceduře „Sweep down – část B“ je proud elektromagnetem opět nulový a směr magnetického pole je opět změněn o 180° a provede se procedura „Sweep down – část B“. Po skončení této procedury je inkrementována hodnota teploty ohřevu pro další cyklus. Pokud požadovaná teplota není rovna konečné teplotě pro celé měření, nastaví se nová hodnota Setpointu pro teplotní kontrolér a celý cyklus se opakuje. V opačném případě je měření skončené, dojde k vypnutí výstupu přístrojů a zastavení programu. Vývojový diagram je uveden na obr. 3.18.



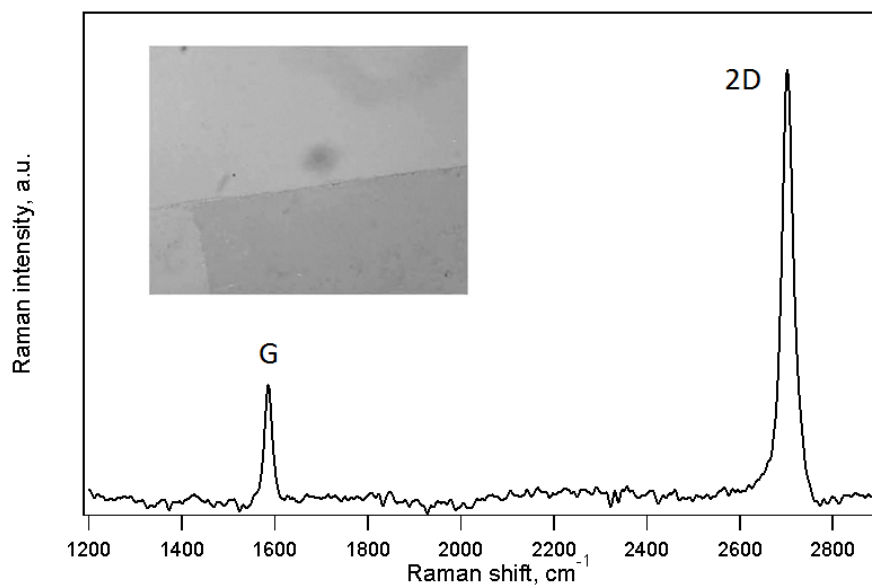
Obr. 3.18: Vývojový diagram automatického měření VA charakteristik v magnetickém poli

3.4 Grafénové nanostruktury

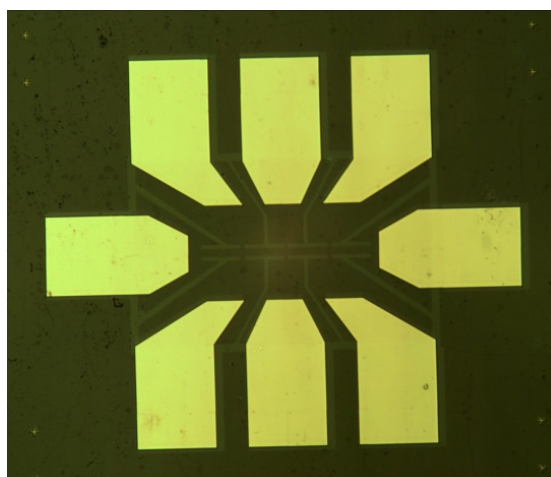
V rámci spolupráce s UFCH AVČR byly získány vzorky s monovrstvami grafénu, připravené metodou růstu CVD. Většina vzorků byla po přenesení grafénu na substrát vyžíhaná, část vzorků byla bez vyžíhání pro účely testování metod čištění povrchu grafénu.

3.4.1 Použité výchozí struktury

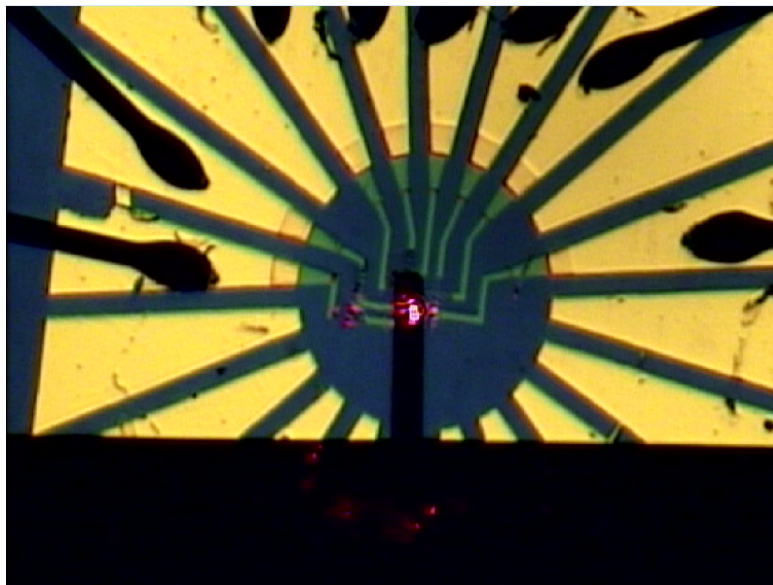
Grafénová monovrstva byla připravena následovně pomocí CVD procedury. Měděná fólie byla zahřáta na 1000 °C a žihána 20 minut ve vodíkové atmosféře. Poté byla fólie vystavena H_2 a CH_4 po dobu 15 minut a nakonec byl substrát zchlazen na teplotu 500 °C za stálého proudění plynů H_2 a CH_4 . Grafénová monovrstva byla přenesena pomocí podpůrné vrstvy rezistu na křemíkový substrát s 300 nm vrstvou termického SiO_2 . Na obr. 3.19 je Ramanovo spektrum narostlého grafénu na měděném substrátu, excitovaného 2,41 eV energií laserového záření a potvrzuje přítomnost grafénové monovrstvy. Ve spektru dominují dva prvky typické pro grafén, a to pásmo G (TG) okolo 1585 cm^{-1} a pásmo 2D v okolí 2700 cm^{-1} . D mód není patrný a je známkou malého množství defektů. Celková šířka v polovině maxima (FWHM) pásu G' je okolo 25 cm^{-1} . To je hodnota typická pro monovrstvu grafénu. Na obr. 3.20 je grafénová struktura definovaná elektronovou litografií. Grafén byl odleptán pomocí kyslíkové plazmy s nízkým výkonem. Kovové kontakty Cr (5 nm)/Au (100 nm) byly vyrobeny standardní UV litografií a procesem napařování. Použití chromu má za následek nízký kontaktní odpor [52]. Na obr. 3.21 je vzorek grafénové struktury připravené pomocí optické litografie. Struktura je uzpůsobena pro charakterizaci hrotem AFM.



Obr. 3.19: Ramanovo spektrum grafénu narostlého na měděné fólii. Vložený obrázek – CVD grafén na povrchu SiO₂. Převzato z [F]



Obr. 3.20: Grafénová struktura zhotovená pomocí elektronové litografie s kontaktními ploškami



Obr. 3.21: Vzorek grafénové struktury připravené pomocí optické litografie s uzpůsobením pro charakterizaci hrotem AFM

3.4.2 Metody pro charakterizaci

Přístroj AFM umožňuje vodivostní skenování, kdy se měří proud, který prochází mezi hrotem a vzorkem. Zjišťuje se, jak dobrý je elektrický kontakt hrotu s vodivým povrchem vzorku, nebo jestli je dané místo izolované od okolí. Postupným skenováním oblasti vznikne proudová mapa. V této práci byl proud při vodivostním skenování v řádu jednotek až desítek nA. Touto metodou byl povrch grafénu charakterizován. Bylo tak možné zobrazit místa, kde se nacházela grafénová vrstva, nebo místa s horším přístupem k vrstvě grafénu z důvodu vrstvy zbytkového rezistu.

4 Nanostruktury připravené pomocí LAO a jejich charakterizace

Využití LAO pro vytváření struktur

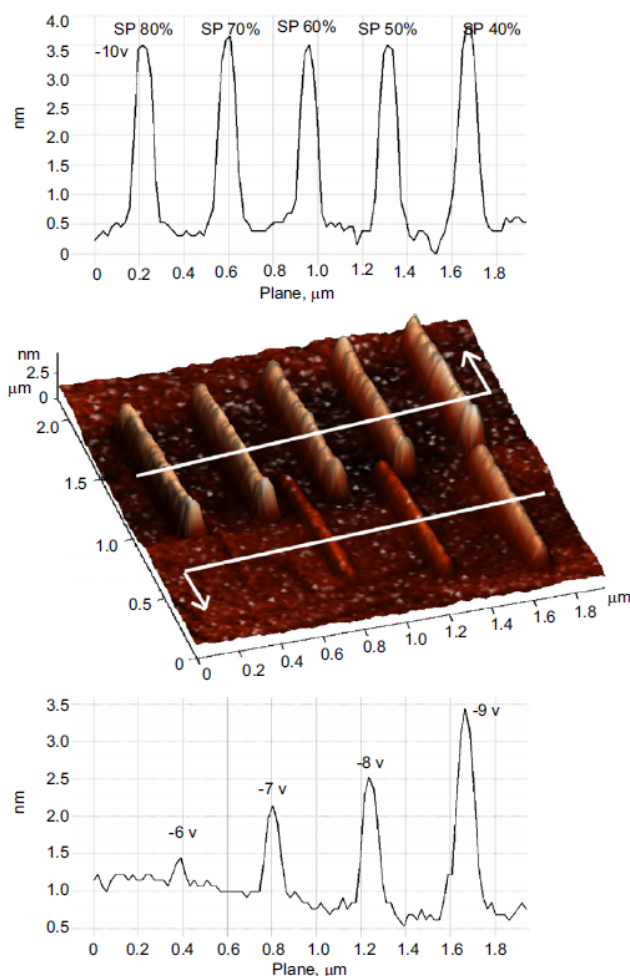
Metoda litografie LAO-AFM byla testována na tenkých polovodičových feromagnetických strukturách GaMnAs s tloušťkami epitaxní vrstvy 10 a 20 nm a na monovrstvách grafénu. Na některých vzorcích byla optickou litografií vytvořena struktura s Hallovskými trámečky (anglicky označované jako Hall-bar) mikrometrových rozměrů (viz obr. 3.10), speciálně navržená pro snadnější modifikaci pomocí LAO-AFM. Tyto vzorky byly umístěny do čipového pouzdra a nakontaktovány.

Pro dokonalé přerušení vodivé vrstvy je nutné, aby výška oxidu byla větší, než je tloušťka vodivé vrstvy. Výška oxidační linie tak musí být relativně vysoká (15-20 nm pro tloušťku vrstvy 10 nm). Výška oxidu je závislá především na aplikovaném napětí na hrotu, rychlosti posuvu a ostrosti hrotu. S rostoucí výškou oxidu se zvětšuje i jeho šířka a více se projevují nehomogenity v oxidační linii. Vhodnou volbou metody LAO lze dosáhnout znatelného zlepšení homogenity a reprodukovatelnosti vytvářených oxidových struktur. Mikroskop AFM je možné uzavřít do vzduchotěsného boxu, ve kterém se vytvoří optimální relativní vlhkost prostředí, důležitá pro zdárný průběh oxidačního procesu.

4.1 Oxidové struktury vytvářené metodou DC-LAO

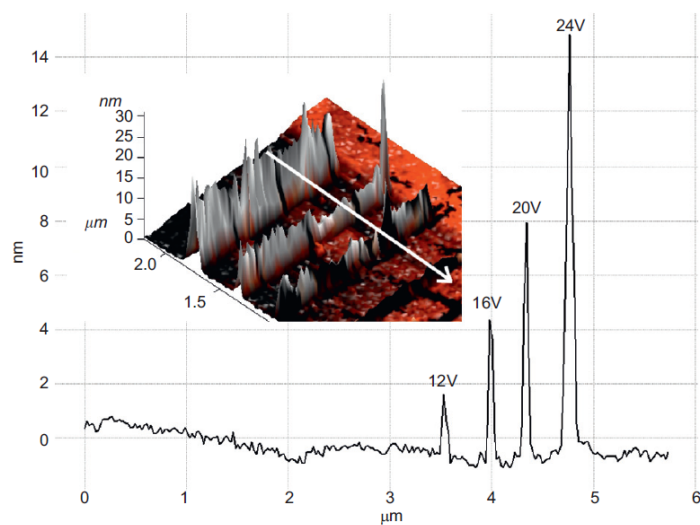
Metoda LAO se stejnosměrným proudem byla testována na vzorcích GaMnAs v semikontaktním módu hrotu AFM. Testovala se závislost výšky oxidu na napětí mezi hrotem a substrátem od 6 V do 24 V. Byly použity semikontaktní hroty potažené diamantovou vodivou vrstvou s poloměrem zakřivení 30 nm. Touto metodou byla v některých případech dosažena dobrá homogenita oxidových linií pouze pro malá oxidační napětí a tím pádem i malé výšky struktur.

Na obr. 4.1 jsou uvedeny oxidové linie pro předpětí hrotu pro napětí od -6 do -9 V. Série oxidových linií uvedená v dolní části byla provedena se setpointem sníženým na 40 % původní hodnoty, než byla při skenování (tzn. zvýšený přitlak), při relativní vlhkosti 75 %, rychlost posuvu hrotu během LAO byla 400 nm/s a napětí na hrotu se měnilo od -6 do -9 V. Výška oxidu rostla se zvyšujícím se napětím na hrotu. Druhá série oxidových linií (horní část obr. 4.1) byla s napětím na hrotu -10V a měnila se hodnota setpointu od 40 do 80 % původní hodnoty (zprava doleva). Žádné výraznější změny ve výšce nebo homogenitě oxidu nebyly pozorovány.

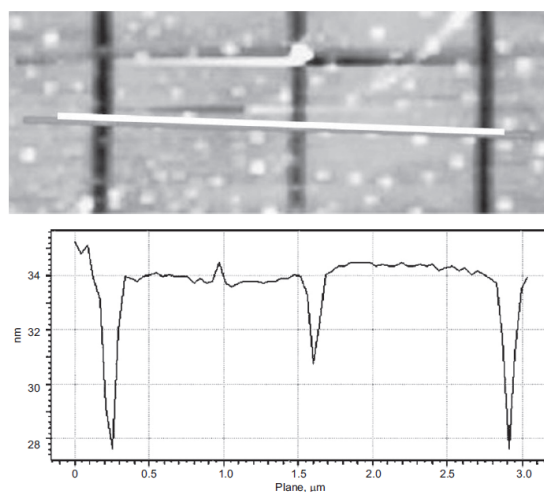


Obr. 4.1: Výška oxidových linií v závislosti na předpětí hrotu od -6 do -9 V (dolní série a dolní profil) a výška oxidu v závislosti na přitlaku (horní série a horní profil)

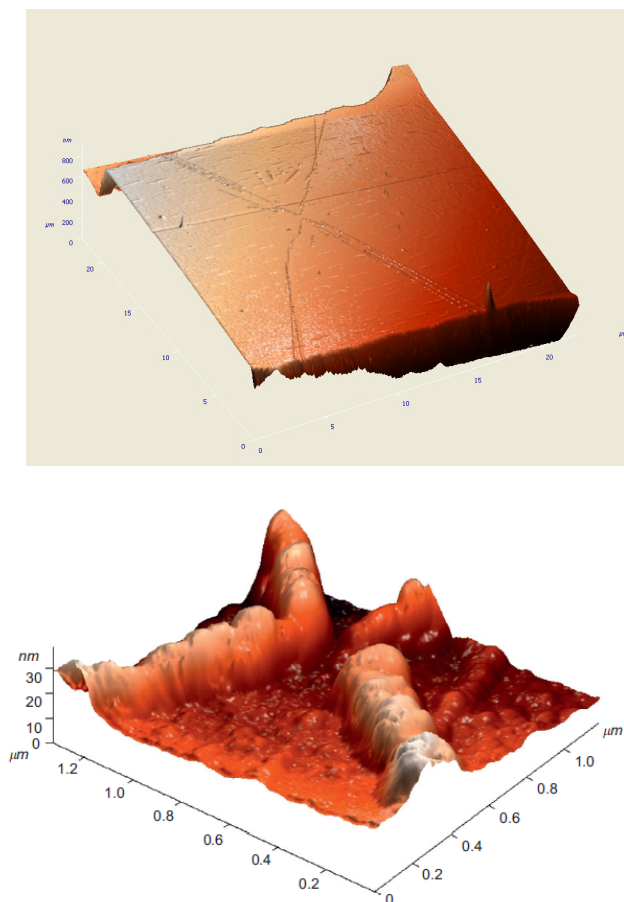
Na obr. 4.2 jsou uvedeny oxidové linie pro vyšší napětí mezi substrátem a hrotem pro 12 až 24 V, kde je patrná velká nehomogenita výšky oxidu. Setpoint byl snížen na 20 % původní hodnoty, relativní vlhkost 50 %, rychlost posuvu hrotu 500 nm/s. Maximální výška oxidu 18 nm byla dosažena pro napětí 24 V. Na obr. 4.4 je uvedena jednoduchá konstrikce na vzorku o šířce Hallovského trámečku 20 μm. Jeden ze vzorků byl po vytvoření oxidových linií odleptán v 3% HCl (obr. 4.3). Následné skenování ukázalo, že výška oxidu nad povrchem vzorku je přibližně stejná jako jeho hloubka pod povrchem. Výsledky s touto metodou DC-LAO byly publikovány v [B].



Obr. 4.2: Profil oxidových linií metodou DC-LAO pro záporné předpětí na hrotu 12, 16, 20 a 24 V. Rychlost posuvu byla 500 nm/s



Obr. 4.3: AFM obrázek tří oxidových linií po odleptání HCl (nahore), bílá čára kolmo na linie naznačuje místo změřeného profilu povrchu (dole)



Obr. 4.4: AFM zobrazení 3D jednoduché konstrikce přes celou šířku Hallovského trámečku (20 μm). Dole je 3D detail nanokonstrikce

4.2 Oxidové struktury vytvářené metodou AC-LAO

S metodou LAO se střídavým proudem přibýly další parametry, které mají vliv na výslednou strukturu, a to: aplikované napětí na hrotu, které je záporné vůči substrátu pro oxidaci, kladné napětí (vůči substrátu) pro odvedení náboje, dobu oxidace t_{ox} a dobu odvádění náboje t_{res} , které definují střídu a celkově frekvenci. Hodnoty střídy odpovídají procentuálnímu vyjádření doby trvání záporného pulsu pro oxidaci t_{ox} ve vztahu k celé periodě.

4.2.1 Testovací linie

Byl analyzován vliv parametrů na výslednou kvalitu vytvářeného oxidu. Na obr. 4.5 je osm oxidových linií pro různá napětí na hrotu V_{ox} od -10 V do -24 V s krokem 2 V. Rychlost posuvu hrotu byla 0,4 $\mu\text{m/s}$. Setpoint byl nastavený na 50 % původní hodnoty, frekvence 1 kHz, střída byla 50 % a $V_{\text{res}} = 4$ V, při teplotě $T = 25$ °C a vlhkosti $\text{RH} = 65$ %. Bílá čára

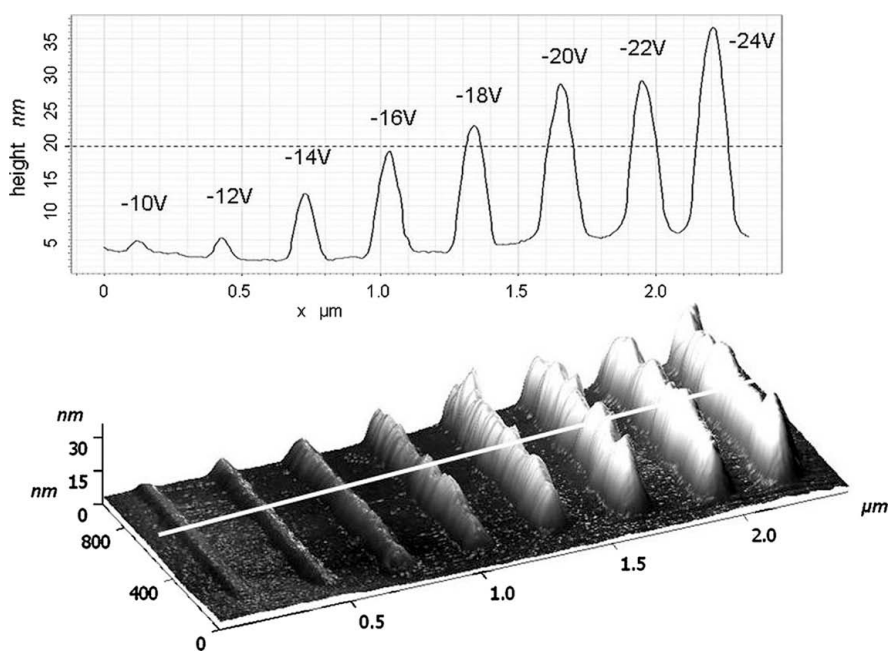
naznačuje místo náměru výškového profilu oxidových linií. Nárůst výšky oxidu je téměř lineární s rostoucím napětím.

Na obr. 4.6 je devět oxidových linií vytvořených s různými rychlostmi hrotu od 0,1 do 2,5 $\mu\text{m/s}$ s napětím na hrotu $V_{\text{ox}} = -16 \text{ V}$ a $V_{\text{res}} = 4 \text{ V}$ v pulzním režimu. Setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 % a frekvence 10 Hz, při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a vlhkosti $\text{RH} = 65 \text{ } \%$. Výška oxidové čáry byla nejmenší pro nejpomalejší rychlosti posuvu a naopak pro nejrychlejší posuv (2 $\mu\text{m/s}$) byla největší, a to více jak 35 nm.

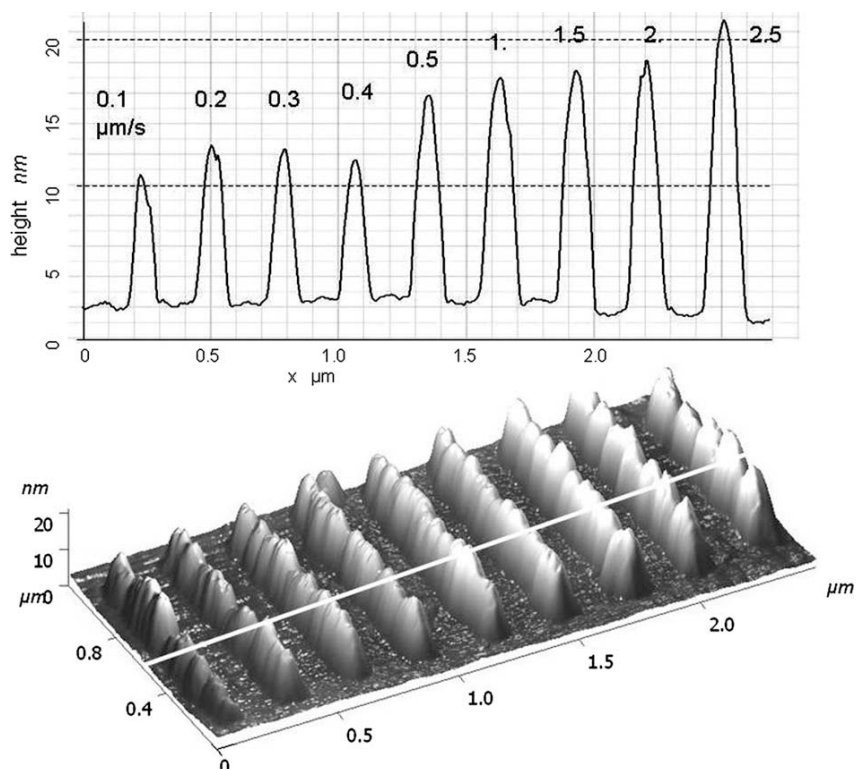
Na obr. 4.7 byl testován vliv frekvence při stejném napětí na hrotu a stejné rychlosti posuvu hrotu. Byly testovány frekvence od 1 Hz do 1 kHz s rychlostí posuvu hrotu 0,4 $\mu\text{m/s}$, setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 % a frekvence 10 Hz. Napětí $V_{\text{ox}} = -16 \text{ V}$ a $V_{\text{res}} = 4 \text{ V}$ v pulzním režimu. Teplota okolí byla 25 $^\circ\text{C}$ s relativní vlhkostí 65 %.

Na obr. 4.8 jsou uvedeny oxidové linie pro různé hodnoty střídy od 80 % do 20 %. U první linie zleva je patrný pouze počátek oxidační linie pro hodnotu 80 % střídy, při níž při stanovených podmínkách nedošlo k tvorbě celé oxidační linie.

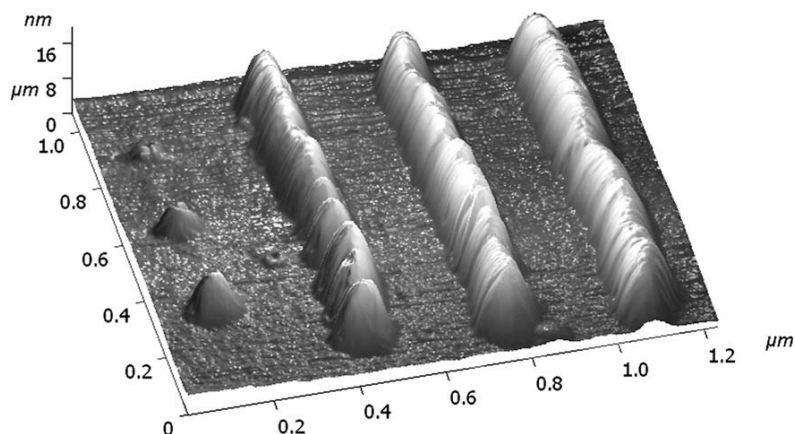
Výsledky s metodou AC-LAO byly publikovány v [A].



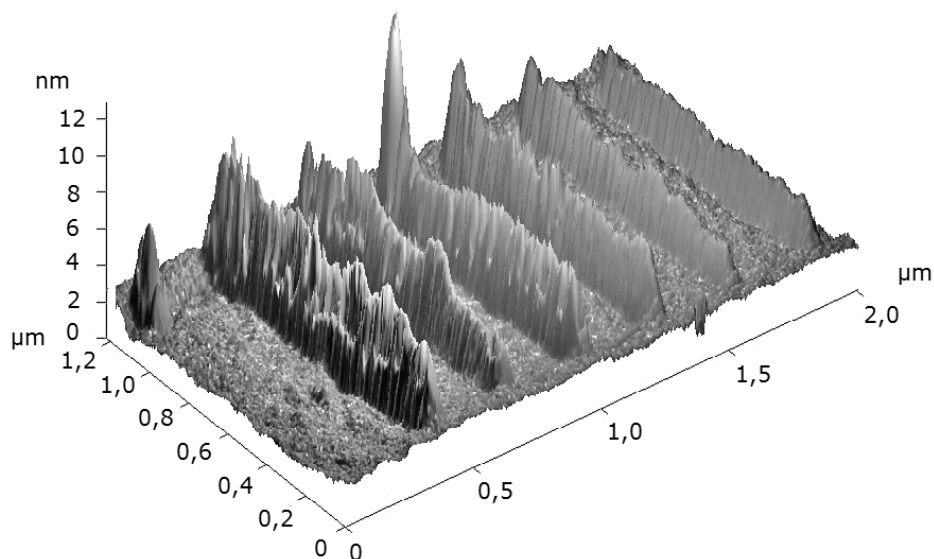
Obr. 4.5: Oxidové linie s výškovým profilem pro záporné napětí V_{ox} na hrotu od -10 V (v levém kraji) do -24 V (vpravo na kraji). Rychlost posuvu byla 0,4 $\mu\text{m/s}$. Setpoint byl 50 % původní hodnoty, frekvence 1 kHz, střída byla 50 % a $V_{\text{res}} = 4 \text{ V}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 65$



Obr. 4.6: Oxidové linie s výškovým profilem pro různé rychlosti hrotu (zleva): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 $\mu\text{m/s}$. Setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 % a frekvence 10 Hz. Napětí $V_{\text{ox}} = -16 \text{ V}$ a $V_{\text{res}} = 4 \text{ V}$ v pulzním režimu, $T = 25^\circ\text{C}$ a $\text{RH} = 60\%$



Obr. 4.7: Oxidové linie pro frekvence 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz a 1 kHz. Rychlost posuvu byla 0,4 $\mu\text{m/s}$, setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 %. Napětí $V_{\text{ox}} = -16 \text{ V}$ a $V_{\text{res}} = 4 \text{ V}$ v pulzním režimu. $T = 25^\circ\text{C}$ a $\text{RH} = 60\%$



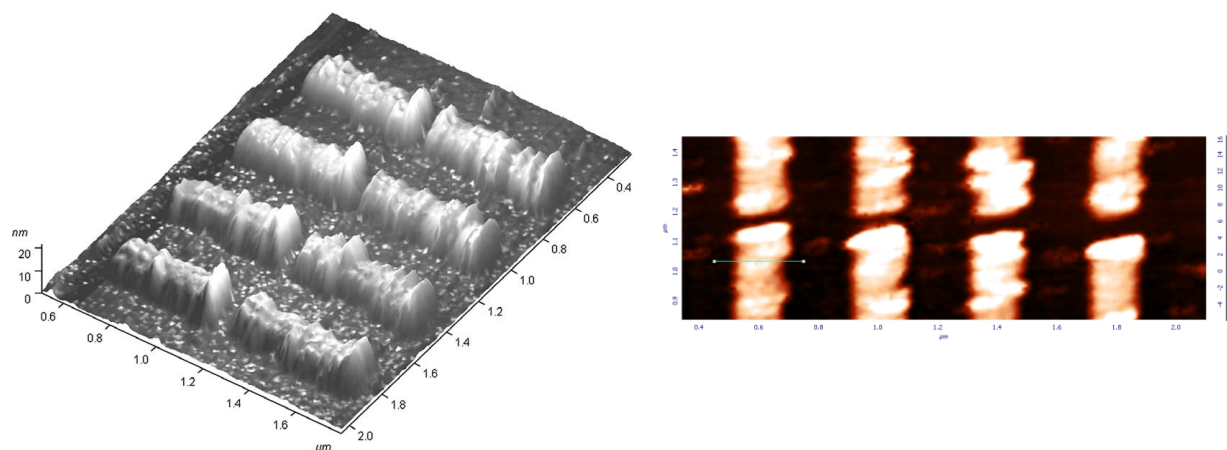
Obr. 4.8: Oxidové linie pro různé hodnoty střídání. První zleva je počátek oxidační linie pro hodnotu 80 % střídání, při níž při stanovených podmínkách nedošlo k tvorbě oxidační linie. Hodnoty střídání odpovídají procentuálnímu vyjádření délky trvání záporného pulsu ve vztahu k celé periodě. Následující linie jsou pro střídání 70, 60, 50, 40, 30 a 20 %

4.2.2 Nanokonstrikce

Po nalezení optimálních parametrů pro oxidaci s metodou AC-LAO byly vytvořeny struktury s nanokonstrikcemi. Na obr. 4.10 jsou uvedeny vytvořené nanokonstrikce s různou šířkou. Požadovaná šířka konstrikcí resp. pauza mezi vektory litografie byla 80, 90, 100 a 110 nm. Výsledná šířka je ještě o něco menší z důvodu přesahu oxidu. Situace je znázorněna na obr. 4.9.



Obr. 4.9: Zjednodušené znázornění rozdílu mezi vektorem litografie (červeně) a výslednou oxidovou linií (modře)



Obr. 4.10: (vlevo) Linie oxidu vytvořené metodou AC-LAO s konstrikcemi o šířce 80, 90, 100, 110 nm (od shora dolů). (vpravo) 2D detail konstrikcí

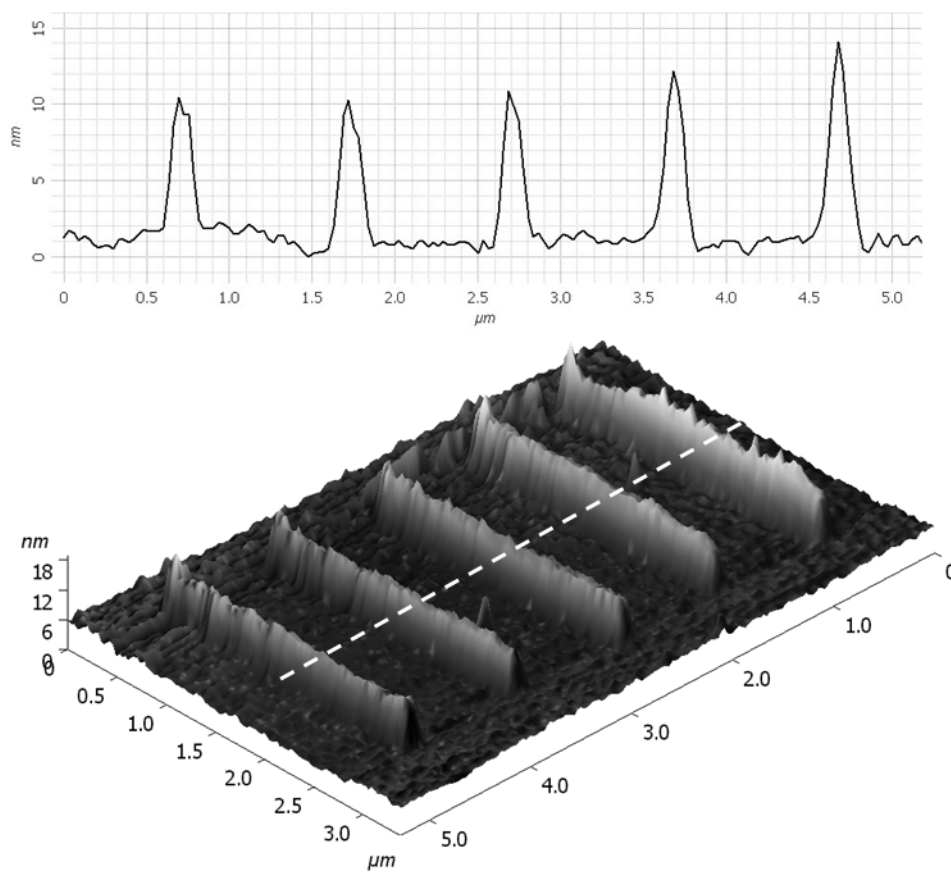
4.3 Oxidové struktury vytvářené metodou CC-LAO

Metodou s konstantním proudem byly na materiálu GaMnAs uskutečněny následující testy. Parametry, které měly vliv na průběh oxidace, byly: velikost proudu, délka proudového pulzu, tvar pulzu, délka kroku mezi jednotlivými pulzy, maximální kladné a záporné napětí. Testovalo se na substrátech, které po vyžhání nebyly dále upravovány. Vodivé spojení s vrstvou grafénu zajišťoval pružinový kontakt. Velikost napětí byla limitována, jinak by se mohlo na hrotu objevit až napětí 50 V, které by způsobilo velké nehomogenity či oxidaci většího okolí hrotu.

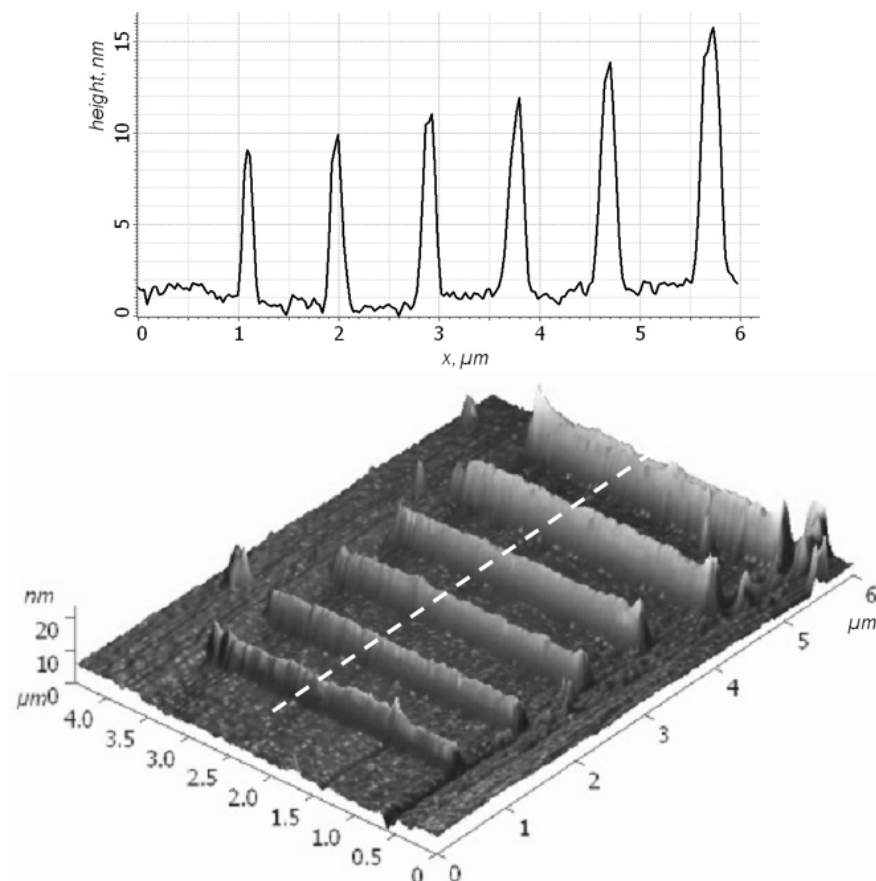
4.3.1 Testovací linie

Oxidové linie pro různý krok mezi pulzy jsou uvedené na obr. 4.11. Krok mezi pulzy se měnil od 5 do 50 nm, záporné napětí bylo omezené na -15V a kladné napětí byly 4V. Proudový pulz byl nastaven na 10 nA. Výškový profil oxidových linií je naměřen v místě naznačeném přerušovanou čarou.

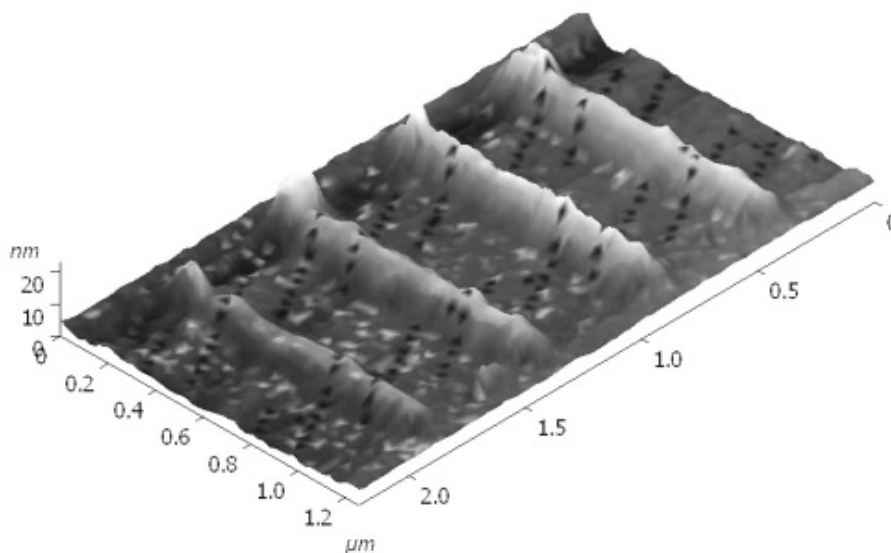
Na obr. 4.12 jsou oxidové linie pro různá omezení maximálního napětí na -15 až -19 V. Jediná první linie zleva není v pulzním režimu a je také s limitací na -15 V jako druhá linie (pro porovnání). Proudový pulz byl nastaven na 10 nA. Výškový profil je naměřen v místě naznačené přerušované čáry. Na obr. 4.13 je série čtyř oxidových linií s limitací proudu od 2 do 8 nA a s napětím omezeným na -20 V.



Obr. 4.11: Oxidové linie pro různý krok mezi pulzy. Zleva pro 50, 30, 20, 10 a 5 nm, pro záporné napětí omezené na -15V. Kladné napětí je 4V. Proud byl nastaven na 10 nA. Nahoře je uveden výškový profil ve směru naznačeného přerušovanou čarou



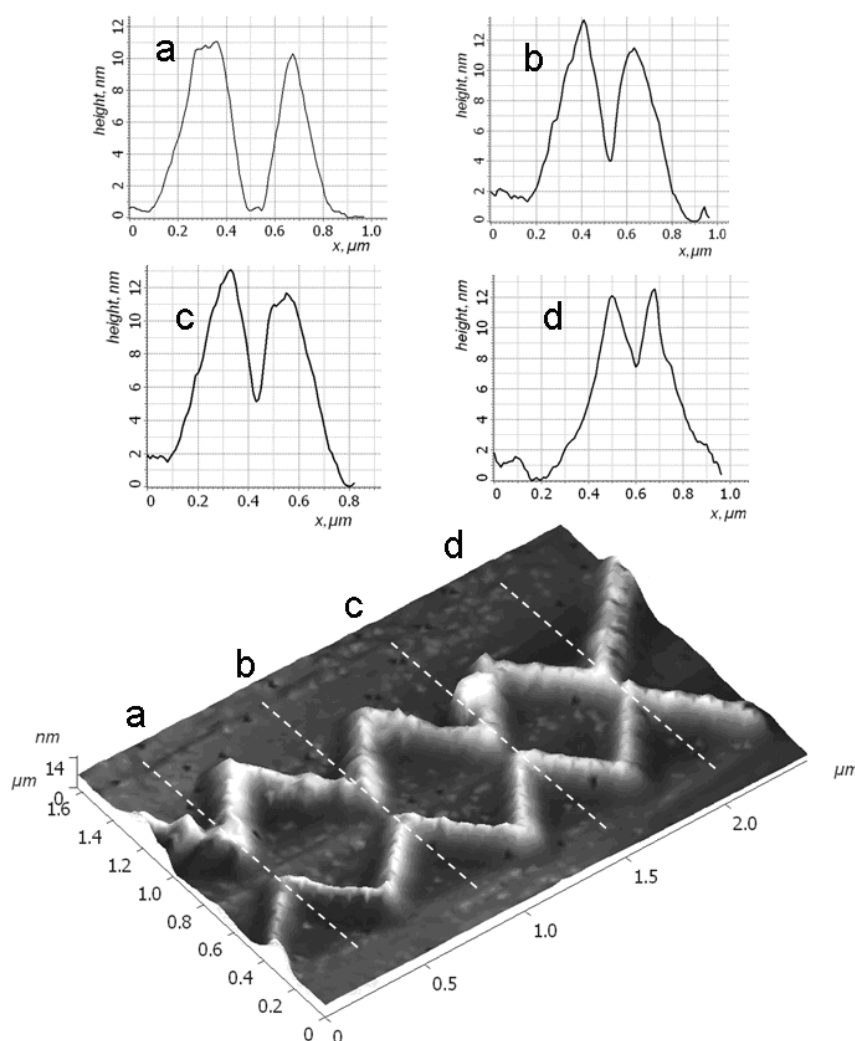
Obr. 4.12: Oxidové linie pro omezené maximální napětí na -15, -16, -17, -18 a -19 V (od druhé linie zleva). První linie zleva není v pulzním režimu a je také s limitací na -15 V jako druhá linie (pro porovnání). Výškový profil je naměřen v místě naznačené přerušované čáry



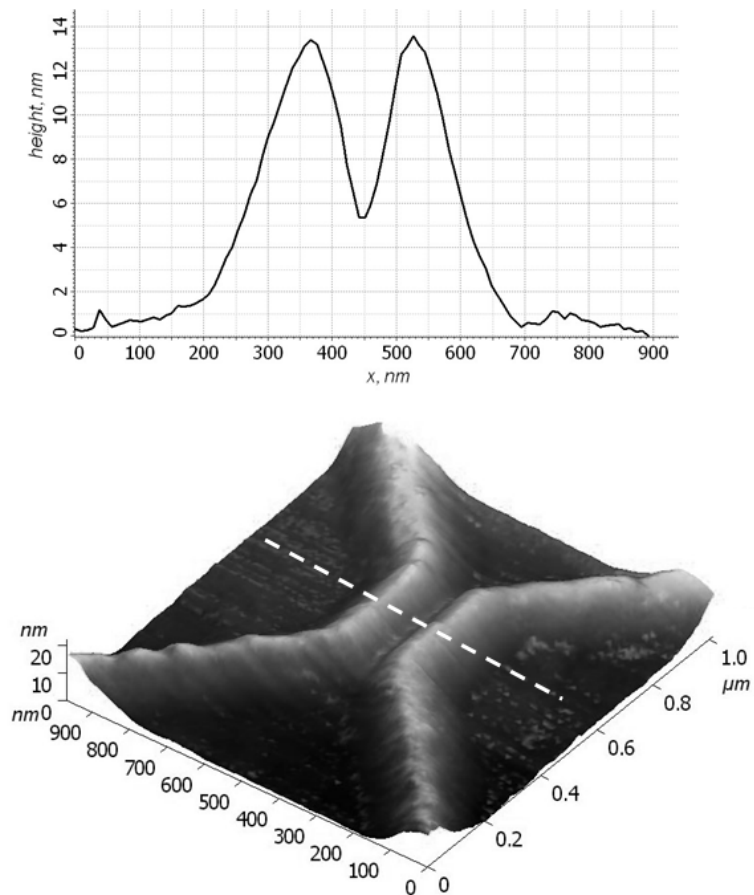
Obr. 4.13: Oxidové linie pro proud limitovaný na (zleva) 2, 4, 6, 8 nA s napětím omezeným na -20 V

4.3.2 Hradlované struktury

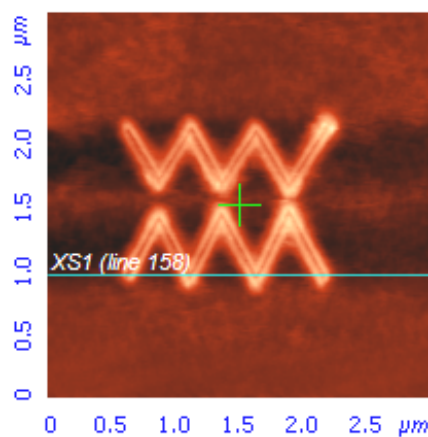
Byly vytvářeny testovací hradlované struktury a struktury v podobě konstrikcí s různými šířkami zúžení. Na hradlované struktuře by v případě realizace na Hallovském trámečku mělo dojít k ovládní konstrikce velikostí elektrického pole na hradle. Na obr. 4.15 je uvedena struktura s hradlovanou konstrikcí vytvořená metodou CC-LAO. Na obr. 4.14 je uveden příklad klikaté struktury vytvořené metodou CC-LAO s konstrikcemi o šířce zleva 120, 50, 20 a 0 nm. V místech zúžení je proveden náměr výškového profilu, místo naznačeno přerušovanou čarou. Na obr. 4.16 jsou tři konstrikce s různou šířkou, kde je na oxidové linii patrná dvojitá stopa. Toto se někdy stává, pokud došlo k opotřebení hrotu a samotný hrot zřejmě netvoří jeden, ale více vrcholů, nebo došlo k degradaci vodivé vrstvy na špičce hrotu.



Obr. 4.14: (vpravo) Klikatá struktura vytvořená metodou CC-LAO s konstrikcemi o šířce zleva 120, 50, 20 a 0 nm. V místech zúžení je proveden náměr výškového profilu (naznačeno přerušovanou čarou)



Obr. 4.15: Ukázka hradlové konstrikce. Výškový profil je z místa naznačeného přerušovanou čarou



Obr. 4.16: CC-LAO 2D příklad klikaté struktury s konstrikcemi, kdy hrot začal vykazovat známky opotřebení

4.4 Výsledky magnetorezistivních měření

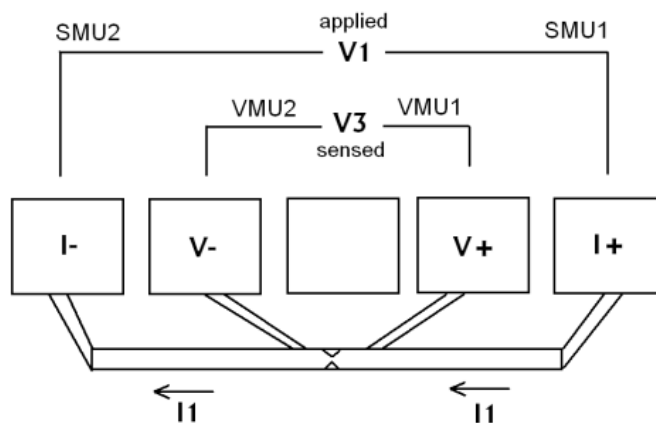
Magnetorezistivní měření na vzorcích GaMnAs byly provedeny za nízkých teplot na měřicí aparatuře popsané v kapitole metodiky. Vzorky byly pomocí optické litografie upraveny na struktury s Hallovskými trámečky, na kterých pak byla testována metoda LAO. Takto upravené vzorky byly charakterizovány.

4.4.1 Měření na strukturách vytvořených metodou DC-LAO

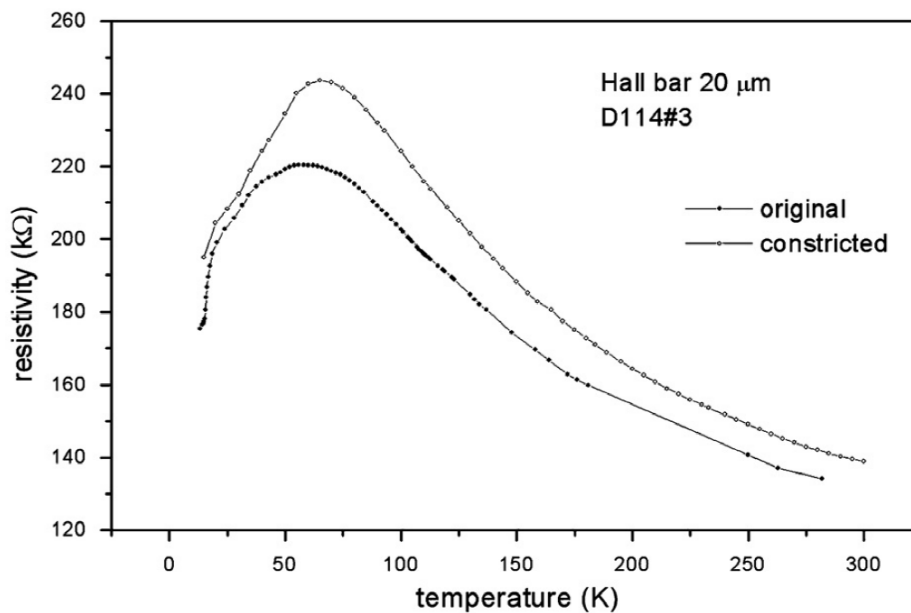
Na prvním získaném vzorku GaMnAs o šířce Hallovského trámečku 20 μm (vzorek nesl označení D114#3) bylo před úpravami nejprve provedeno měření za nízkých teplot. Poté byla na tomto vzorku vytvořena konstriktce pomocí DC-LAO, která byla následně charakterizována. Magnetorezistivní měření bylo provedeno během ochlazování (obr. 4.18) a u vzorku s konstriktí pak při teplotě 12 K. Magnetické pole bylo v rovině vzorku s vrstvou GaMnAs a měnila se vzájemná orientace, resp. úhel magnetického pole vůči směru toku proudu vzorkem. Magnetické pole paralelní se směrem toku proudu vzorkem je na obr. 4.19, magnetické pole svírá úhel 45° se směrem toku proudu vzorkem na obr. 4.20 a magnetické pole kolmé na směr toku proudu vzorkem je na obr. 4.21.

Na dalších studovaných vzorcích byla optickou litografií vytvořena struktura mikrometrových rozměrů (šířka pásku 3 μm), která byla navržena pro snadnější modifikaci pomocí LAO. Tyto vzorky byly umístěny do čipového pouzdra a nakontaktovány. K dispozici byly vzorky GaMnAs pod označením E080-3 a E080-4 s různou tloušťkou svrchní vrstvy.

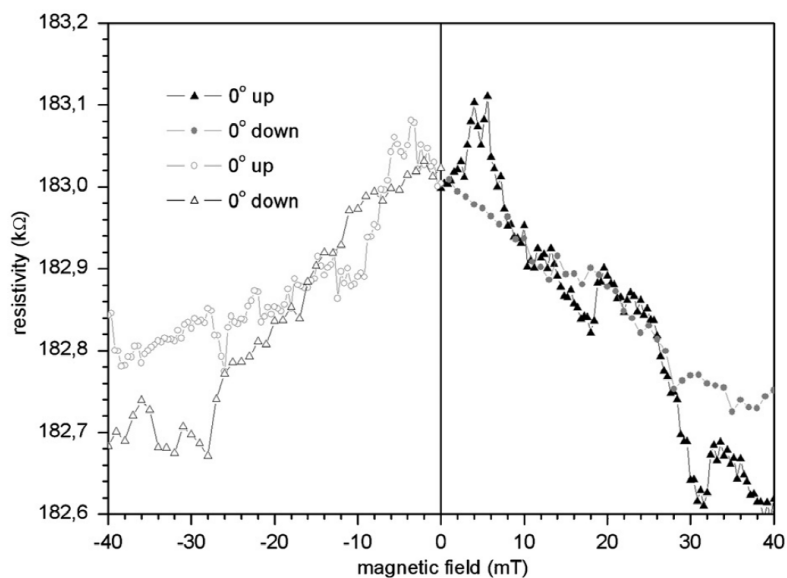
Charakterizace feromagnetických polovodičových vzorků byla provedena v kryostatu při teplotě 12 K za působení magnetického pole v různých směrech vůči ose snadné magnetizace vzorku. Měření bylo prováděno zároveň dvou a čtyřbodovou metodou, čímž se získávaly informace nejen o lokálním stavu např. na konstriktci, ale i o chování struktury jako celku. Schématické zobrazení měřené struktury je na obr. 4.17.



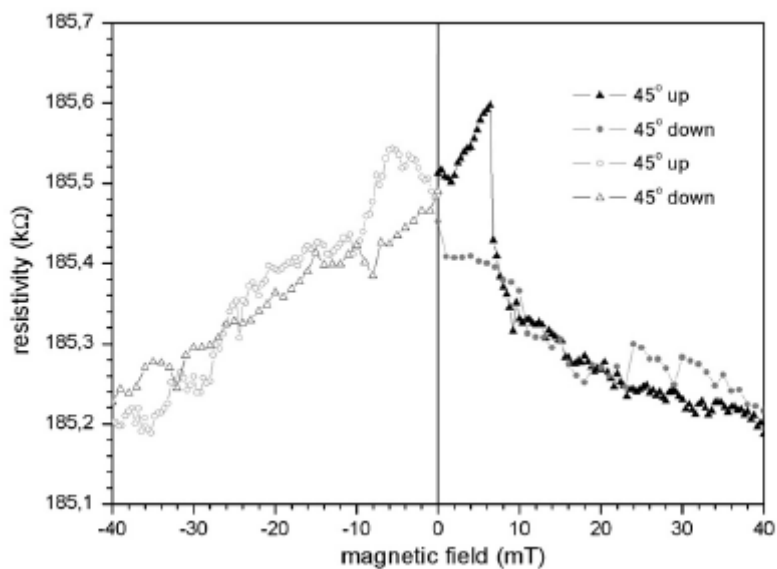
Obr. 4.17: Schématické zobrazení měřené struktury s napěťovými a proudovými kontakty



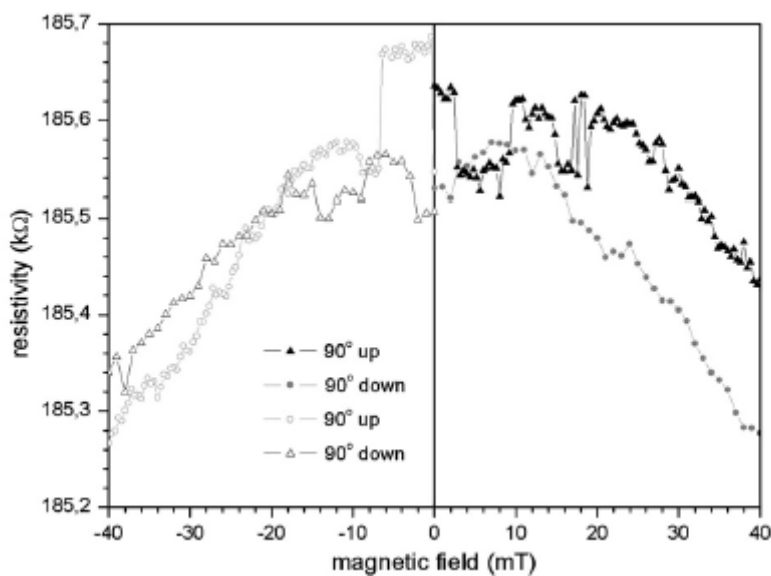
Obr. 4.18: Teplotní závislost odporu vzorku bez konstriktce a s konstrikcí během ochlazování



Obr. 4.19: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku je paralelní se směrem toku proudu vzorkem



Obr. 4.20: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku svírá úhel 45° se směrem toku proudu vzorkem

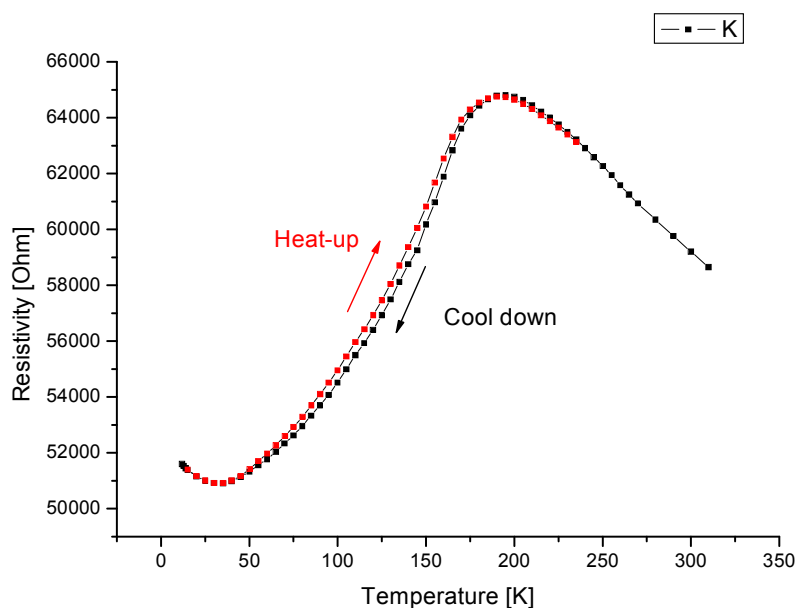


Obr. 4.21: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku je kolmé na směr toku proudu vzorkem

4.4.2 Měření na strukturách vytvořených metodou AC-LAO

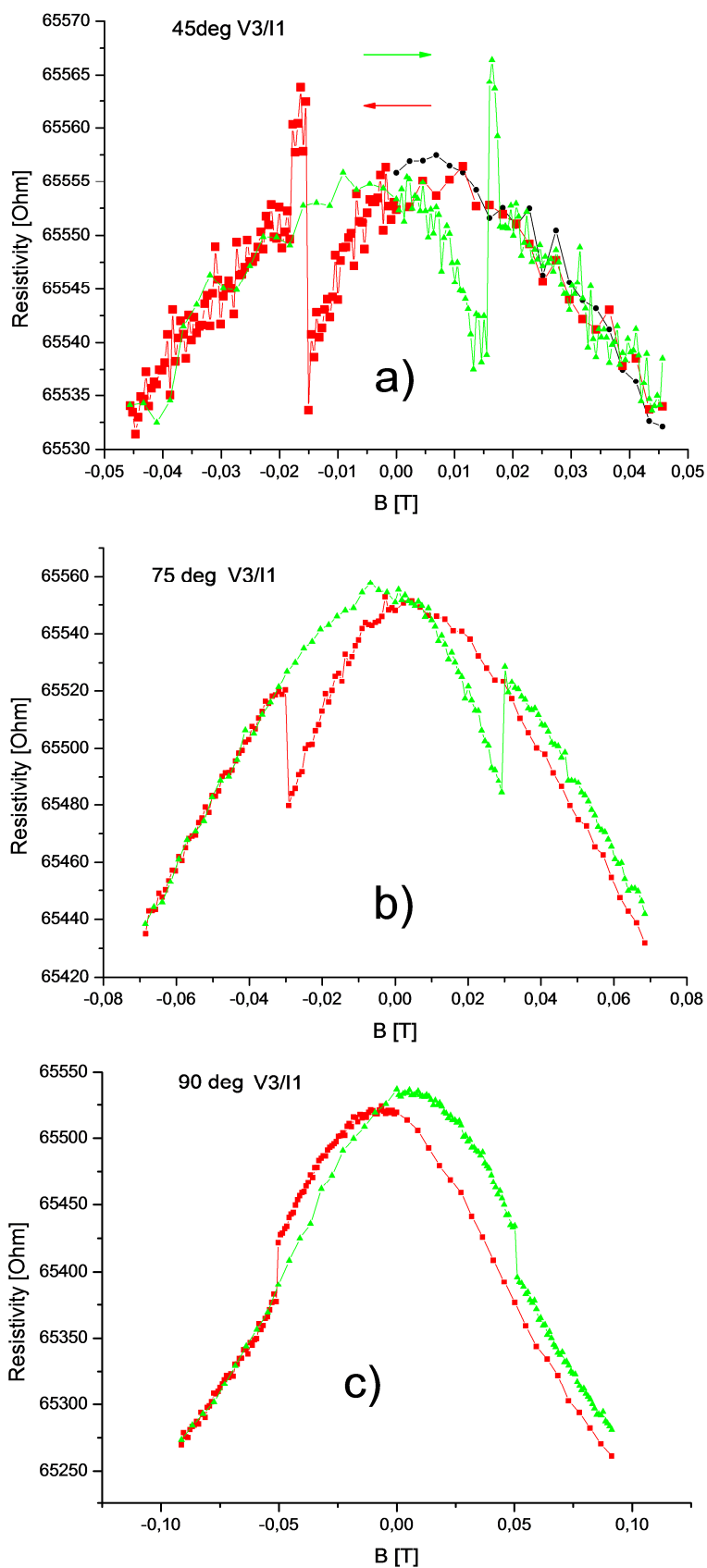
Měření se uskutečnilo na vzorcích GaMnAs pod označením E080-4 a E080-3.

Vzorek E080-4 byl dotovaný 13% Mn s tloušťkou vrstvy GaMnAs cca 5 nm. Tento vzorek byl nejprve bez úprav charakterizován v magnetickém poli při nízké teplotě. Následně byla uprostřed struktury vzorku vytvořena nanokonstrukce o šířce 50 nm metodou AC-LAO. Poté byl vzorek opětovně analyzován v magnetickém poli při nízké teplotě. Při ochlazování a opětovném ohřevu byla zjištěna teplotní závislost odporu vzorku. Z naměřené závislosti lze přibližně stanovit T_c , a to z bodu inflexe, kde se s klesající teplotou tendence odporu struktury změní z rostoucí na klesající. Podle obr. 4.22 by T_c přibližně odpovídala 180K.

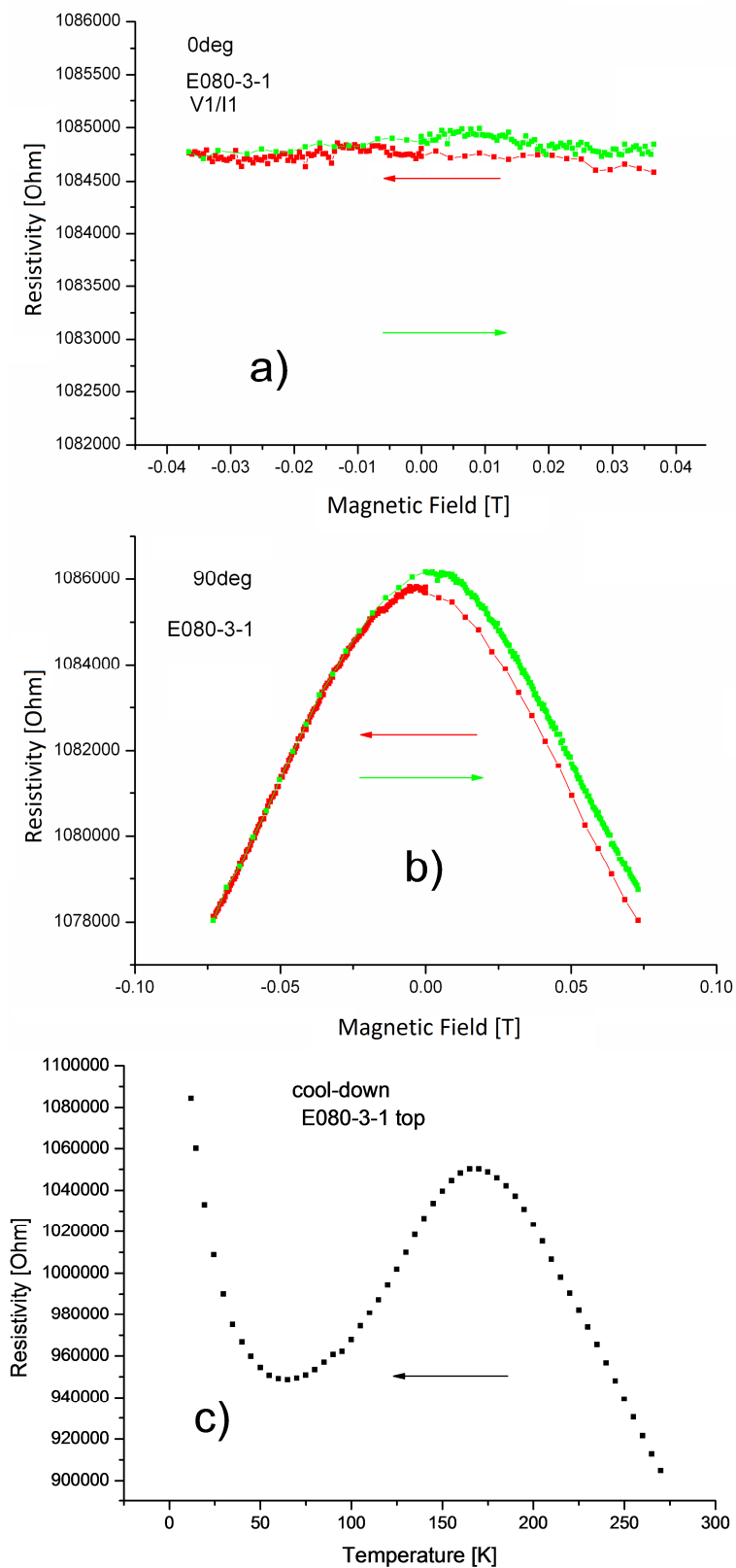


Obr. 4.22: Naměřená závislost odporu na teplotě při ochlazení (černě) a ohřevu (červeně)

Transportní vlastnosti v závislosti na magnetickém poli jsou uvedené na obr. 4.23 pro směry magnetického pole 45° , 75° a 90° vůči směru toku proudu vzorkem. Pozorované změny odporu jsou poměrně malé. Vzorek E080-3 byl dotovaný 13% Mn s tloušťkou vrstvy GaMnAs cca 5 nm. Magnetorezistivní měření bez konstrikcí v magnetickém poli pro orientaci pole 0° a 90° vůči směru toku proudu je uvedeno na obr. 4.24.



Obr. 4.23: Závislosti magnetorezistence pro směry pole a) 45° , b) 75° a c) 90° vůči směru toku proudu vzorkem E080-4. Měřeno na napěťových kontaktech



Obr. 4.24: Závislosti odporu vzorku E080-3 na magnetickém poli pro orientaci pole (a) 0° a (b) 90° .
(c) Závislost odporu na teplotě při ochlazování

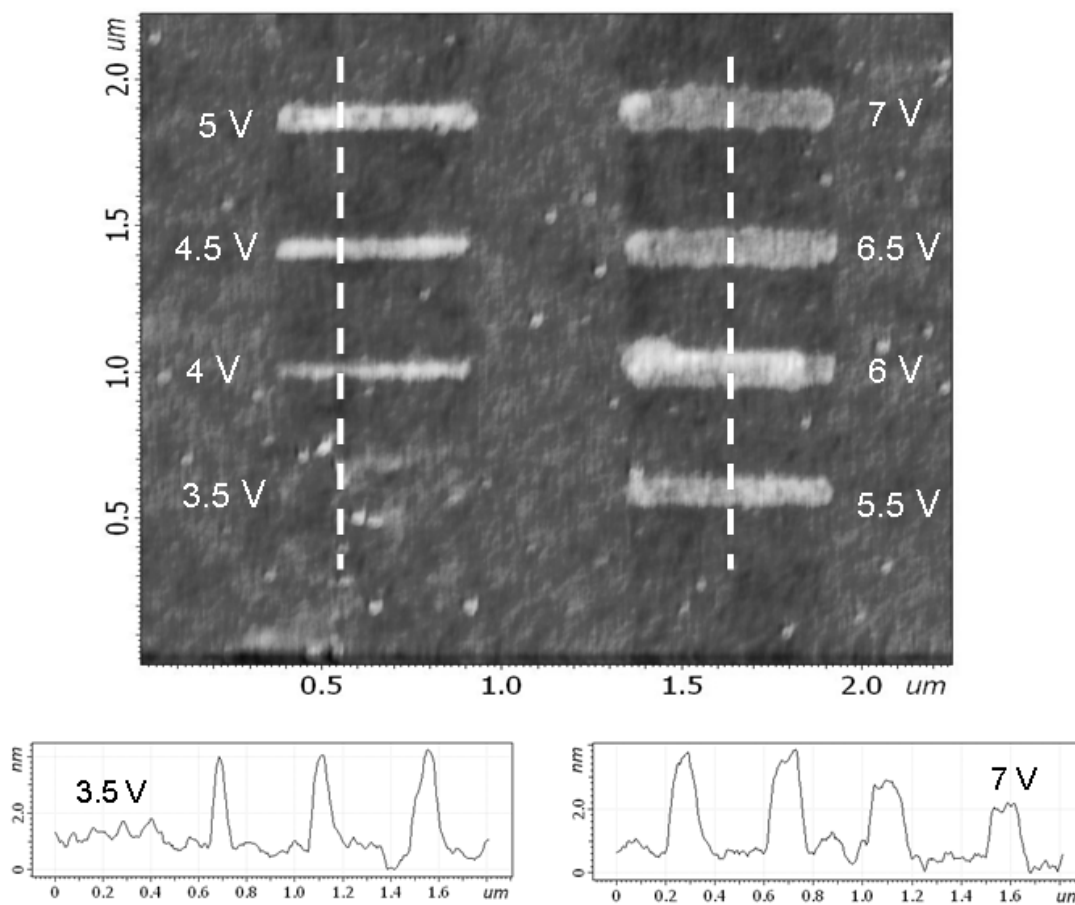
4.5 LAO na grafénu

Na monovrstvách grafénu byly analyzovány vlastnosti vytvářených oxidových linií pomocí LAO v závislosti na měnících se parametrech, jako je velikost napětí na hrotu nebo rychlost posuvu hrotu. LAO byla prováděna pouze v kontaktním módu, protože při testech v semikontaktním módu k oxidaci nedocházelo. Experimenty byly prováděné na vzduchu s regulovanou vlhkostí za pokojové teploty. K dispozici byly vzorky CVD grafénu na Si substrátu se svrchní SiO₂ vrstvou. Některé z těchto vzorků byly upravovány pomocí optické litografie na struktury Hallovských trámeček mikrometrových rozměrů, na kterých byly prováděné testy s LAO. Testován byl i grafén na SiC, na kterém se však oxidace nepodařilo docílit. Při skenování oxidových linií v kontaktním módu docházelo vlivem různých koeficientů tření k odlišným interpretacím topografie skenované struktury v závislosti na směru skenování. To znamená, že v jednom směru byla oxidová linie vyhodnocena jako příkop, ve druhém směru jako vyvýšenina. Skenování v semikontaktním módu potvrdil oxidové linie jako vyvýšeniny.

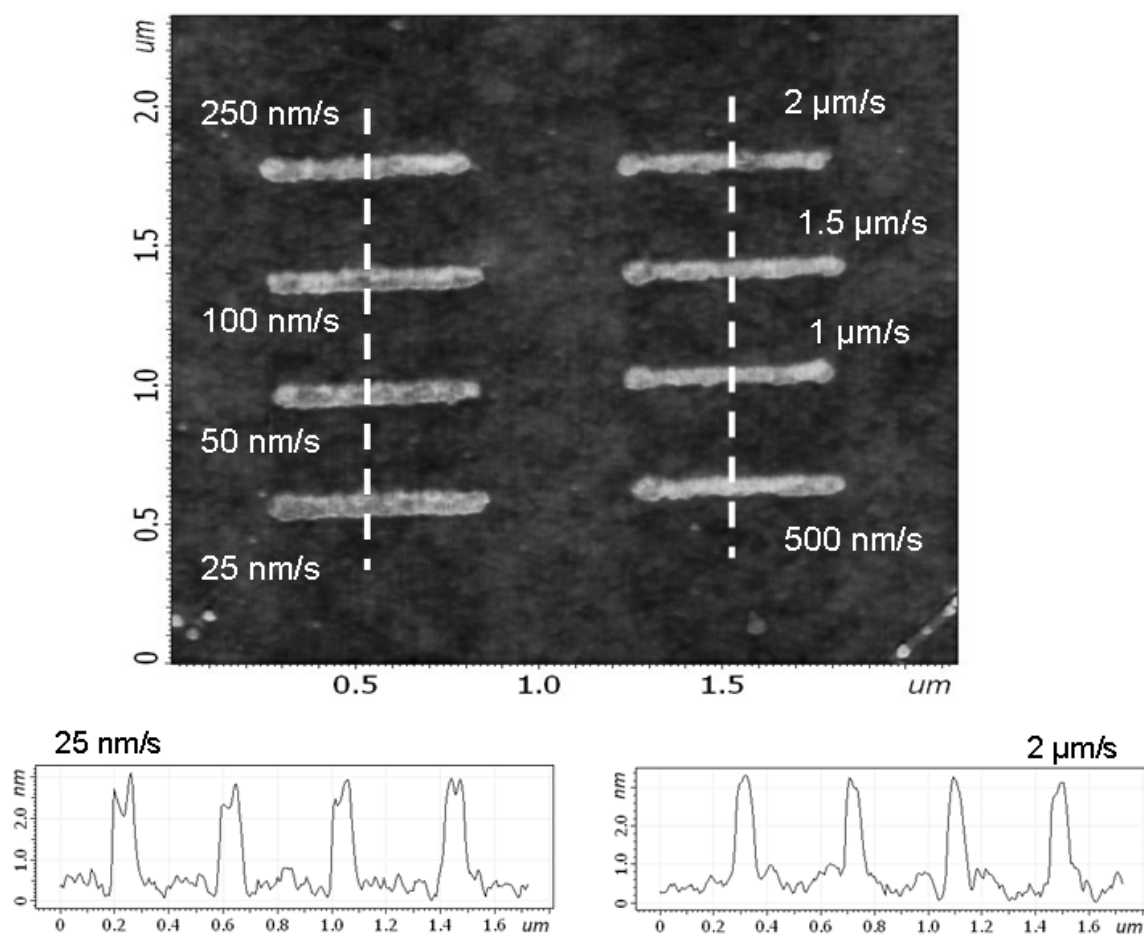
4.5.1 Testovací linie

Následující oxidové linie byly testovány na substrátech, které po vyžhání nebyly dále upravovány optickou litografií. Vodivé spojení s vrstvou grafénu zajišťoval buď pružinový kontakt na safírové podložce pro vzorek nebo vodivé lepidlo.

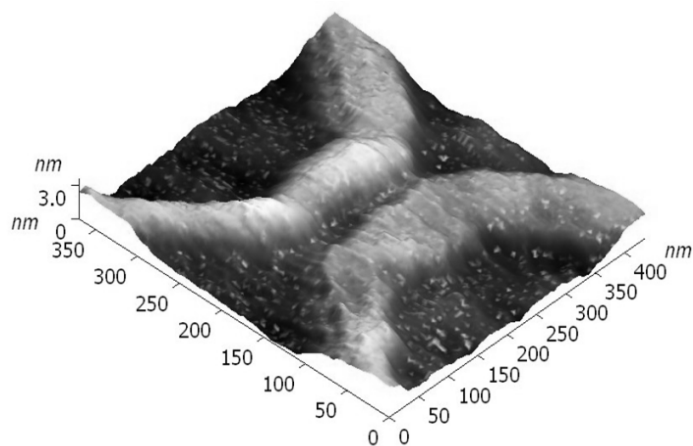
Na obr. 4.25 jsou uvedeny oxidové linie pro napětí na hrotu od -3,5 do -7 V. Oxidace nastala až při napětí na hrotu -4 V. Výška oxidu byla pro napětí -6,5 V a -7 V nižší při větší šířce oxidové linie. Pro větší napětí než -7,5 V se začaly v oxidové čáře objevovat nehomogenity a větší kruhovitě oxidové oblasti (spills). Proto byla pro další oxidační testy volena hodnota napětí na hrotu maximálně -6 V. Vliv rychlosti posuvu hrotu je uveden na obr. 4.26, a to pro rychlosti od 25 nm/s do 2 μm/s. S rostoucí rychlostí hrotu se šířka oxidové čáry mírně zmenšuje a zároveň se zvětšuje její výška. Nebyl pozorován žádný výraznější vliv setpointu na oxidové linie. S optimálními parametry byla vytvořena konstrikce. Na obr. 4.27 je uvedena konstrikce v podobě grafénového nanopásku širokého přibližně 20 nm.



Obr. 4.25: Vliv velikosti napětí na hrotu od -3,5 V do -7,0 V. Při napětí -3,5 V není oxidační proces patrný. Odpovídající výškové profily pro konkrétní předpětí jsou uvedeny dole pod liniemi. Rychlost posuvu hrotu byla 100 nm/s



Obr. 4.26: Oxidové linie pro různé rychlosti hrotu od 25 do 2000 nm/s s napětím na hrotu -6 V. Výškové profily v místě naznačeném přerušovanou čarou jsou uvedeny pod liniemi

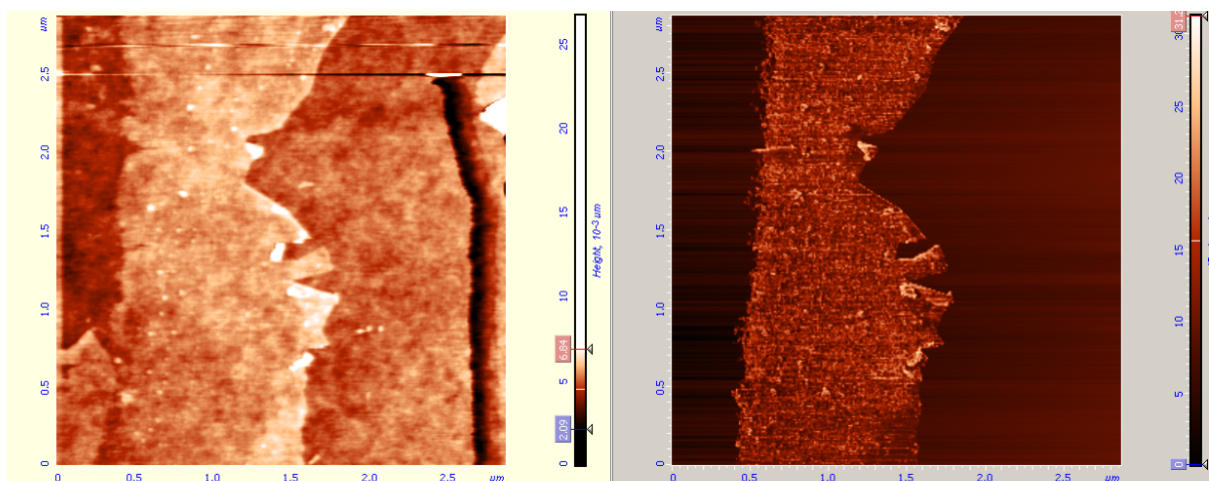


Obr. 4.27: Graféňový nanopásek vytvořený LAO s předpětím hrotu -6 V a s rychlostí posuvu hrotu 500 nm/s. Nanopásek je široký přibližně 20 nm

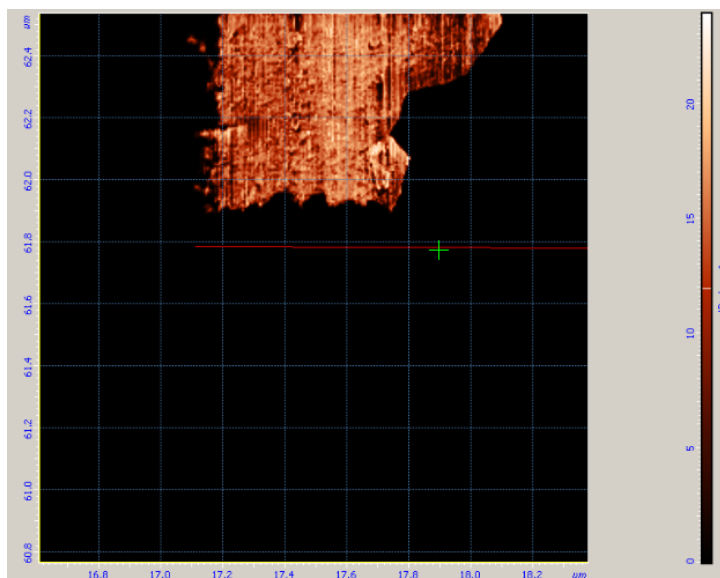
Následující vodivostní skenování bylo provedeno na vzorcích, které byly upraveny pomocí optické litografie na strukturu Hallovských trámečků. Vodivostním skenováním je myšleno, jak dobrý je elektrický kontakt hrotu s vodivým povrchem v daném místě, resp. měří se velikost proudu, který hrotem prochází. Postupným skenováním oblasti vznikne proudová mapa. V této práci byl proud při vodivostním skenování v řádu jednotek až desítek nA.

Na obr. 4.28 je topografický a vodivostní sken místa před provedením oxidační linie, která následně rozdělila grafénový pásek na dvě izolované části. Na obr. 4.29 je vodivostní sken po provedení této oxidace. Zde se jednalo o vzorek strukturou Hallovských trámečků, kde bylo obtížné se dostat do kontaktu s povrchem grafénu kvůli residuům polymerního rezistu. Bylo aplikováno čištění hrotem AFM s větší přítlačnou silou, které však mělo za následek potrhání grafénu.

Výsledky s metodou LAO na grafénu byly publikovány v [F].



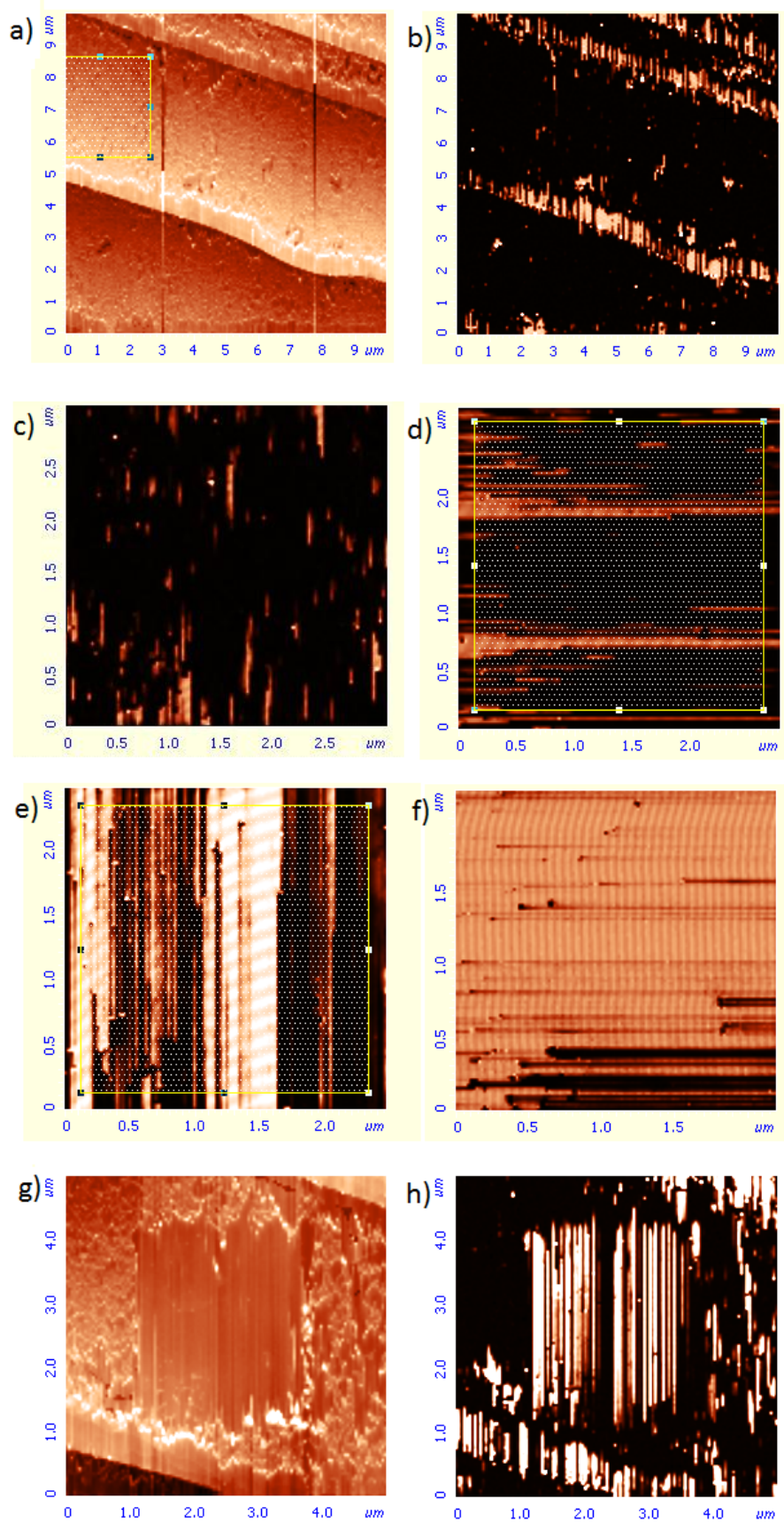
Obr. 4.28: AFM topografický sken (vlevo) a vodivostní sken (vpravo) před provedením litografie



Obr. 4.29: AFM vodivostní sken po provedení litografie. V nejužším místě byl grafénový pásek přerušen, spodní část již není vodivá

4.5.2 Čištění povrchu vzorku hrotem AFM

Metoda mechanického čištění povrchu hrotem AFM je účinný nástroj na špatně odstranitelné nečistoty z povrchu vzorku. Systematickým opakovaným skenováním určitého místa se nečistoty odhrnují k okrajům skenované plochy, přičemž každé další skenování musí být uvnitř předchozí skenované plochy, aby se zabránilo kontaktu s odhrnutými nečistotami na krajích. Skenovalo se střídavě svisle a vodorovně. Důležité je nastavit optimální přitlak, aby nedocházelo k roztrhání grafénové vrstvy. Příklad této metody čištění povrchu grafénu na SiC (vzorek č. PL-14-III) je uveden na obr. 4.30. První dvojice (a) a (b) je topografický a vodivostní sken povrchu vzorku s vyznačeným místem, které má být vyčištěno. Z vodivostního skenu je vidět, že na povrchu ulpívá nevodivá vrstva zabraňující dobrému kontaktu s povrchem grafénu. Další dvě dvojice (c) až (f) jsou vodivostní skeny v pořadí, v jakém se skenovalo. U (d) a (e) je naznačená plocha skenování pro následující krok. V každém dalším kroku je vidět, že se kontakt hrotu s povrchem zlepšuje. V (g) a (h) je přeskenovaná oblast v okolí čištěného místa, provedená též v kontaktním módu, aby mohl být pořízen celkový vodivostní sken celé této oblasti pro ilustraci. Skenováním celé čištěné oblasti v kontaktním módu dojde k opětovnému roznesení zametených nečistot do vyčištěného místa. Proto by měla být vyčištěná oblast i s okolím skenována v semikontaktním nebo bezkontaktním módu.



Obr. 4.30: Čištění povrchu grafénu na SiC hrotem AFM

5 Závěr a hodnocení

Tato práce se zabývala vytvářením oxidových nanostruktur pomocí mikroskopu AFM. Oxidové nanostruktury byly vytvářené nejprve na feromagnetickém materiálu GaMnAs, později také na monovrstvách grafénu. Některé z vytvořených nanostruktur na GaMnAs byly elektricky charakterizovány v magnetickém poli za nízkých teplot.

Na materiálu GaMnAs byly testovány tři metody LAO v semikontaktním módu, a to metoda se stejnosměrným (DC-LAO), se střídavým (AC-LAO) a s konstantním proudem (CC-LAO). Pro každou metodu LAO byly vytvářeny testovací oxidové linie, kde se změnou parametrů hledaly optimální podmínky pro vytváření homogenního oxidu. S nalezenými optimálními parametry byly dále vytvářeny nanostruktury v podobě jednoduchých nebo zdvojených konstrikcí, či hradlované struktury. Připravil jsem měřicí pracoviště pro charakterizaci vzorků v magnetickém poli za nízkých teplot, pro které jsem vytvořil ovládací software v prostředí Agilent VEE. Sestrojil jsem křížový přepínač pro manuální nebo automatickou reverzaci směru magnetického pole. Vytvořil jsem modulátor napětí pro hrot pro metodu AC-LAO, který jsem dále testoval. Vzorky s vytvořenými nanokonstrukcemi vykazovaly poměrně malé změny elektrického odporu při změnách směru magnetického pole.

Struktury byly vyrobeny ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR. Byly také navrženy speciální struktury, které umožňují charakterizaci a modifikaci hrotem AFM i po nakontaktování vzorku na patici. Výsledky s metodou AC-LAO na GaMnAs byly publikovány v impaktovaném časopise, kde jsem byl hlavním autorem [A].

Na monovrstvách CVD grafénu byla testována metoda DC-LAO v kontaktním módu. Na vzorcích, které nebyly upravovány pomocí optické litografie, se podařilo vytvořit sady testovacích oxidových linií. V případě, že vzorek prošel procesem optické litografie, znatelně se zhoršila spolehlivost a reprodukovatelnost oxidových linií. Výsledky s LAO na CVD grafénu byly publikovány v recenzovaném časopise, kde jsem byl hlavním autorem [F].

Metoda AC-LAO vykazovala lepší spolehlivost vytvářených oxidových linií oproti metodě CC-LAO, která na druhou stranu vykazovala lepší homogenitu výšky oxidu. Metoda LAO byla velmi dobře aplikovatelná na feromagnetických strukturách. Naproti tomu v případě CVD grafénu docházelo k řadě potíží, zejména se zbytkovou vrstvou polymeru po vyžhání nebo optické litografii a s ní související obtížnější reprodukovatelností oxidových linií. Byly prováděny pokusy o chemické odstranění této vrstvy (chloroform, kyselina octová, acetonové páry, kyslíkové plazma), které však nepřinesly výraznější efekt. Účinným nástrojem k odstranění větší části této vrstvy bylo až technikou opakovaného mechanického smetení hrotem AFM ke stranám skenované oblasti.

Nevýhodou LAO na grafénu je nerovnost vytvořených hran v souvislosti s využitím pro studium spinových jevů. Podle numerických výpočtů lze výraznější spinové jevy očekávat jen na velmi přesných hranách (vliv edge-disorder), které se pomocí LAO nedají docílit.

Práce jiných autorů zabývající se LAO byly provedené na Ti, Si, GaAs, jiná práce zabývající se konkrétně LAO na GaMnAs zatím nebyla publikována. V případě LAO na grafénu se publikované práce většinou týkaly exfoliovaného grafénu, výsledky však nebyly příliš přesvědčivé [36], [53]. V nejnovější práci [49] se autorům podařilo na exfoliovaném grafénu vytvořit velmi tenkou nanokonstrikci, kterou se podařilo i elektricky charakterizovat.

Metoda litografie pomocí AFM je relativně dostupnou metodou tam, kde je požadavek vytvoření struktur blížících se nanometrovým rozměrům. Oproti drahým pokročilým metodám má výhodu v relativně malé finanční náročnosti. Uplatnění nachází zejména v oblasti výzkumu či v manipulaci pro bioaplikace (self-assembly).

Literatura

- [1] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Vonmolnar, a L. L. Chang, „Magnetotransport Properties of P-Type (In,Mn)As Diluted Magnetic Iii-V Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, roč. 68, č. 17, s. 2664–2667, 1992.
- [2] H. Ohno, „Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic", *Science (80-)*, roč. 281, č. 5379, s. 951–956, 1998.
- [3] S. Tardif, I.-S. Yu, T. Devillers, M. Jamet, S. Cherifi, J. Cibert, A. Barski, P. Bayle-Guillemaud, a E. Bellet-Amalric, „From diluted magnetic semiconductors to self-organized nanocolumns of GeMn in Germanium", 2008.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, a D. Ferrand, „Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors", *Science (80-)*, roč. 287, č. 5455, s. 1019 – 1022, 2000.
- [5] K. Y. Wang, a C. Irvine, J. Wunderlich, K. W. Edmonds, a W. Rushforth, R. P. Champion, C. T. Foxon, D. a. Williams, a B. L. Gallagher, „Magnetic reversal under external field and current-driven domain wall motion in (Ga,Mn)As: Influence of extrinsic pinning", *New J. Phys.*, roč. 10, č. 2008, 2008.
- [6] K. Olejnik, M. H. S. Owen, V. Novák, J. Mašek, a C. Irvine, J. Wunderlich, a T. Jungwirth, „Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, roč. 78, č. 5, s. 1–13, 2008.
- [7] S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth, a P. Schiffer, „Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in Ga 1Å x Mn x As", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 79, č. 10, s. 1495–1497, 2001.
- [8] R. G. Dengel, C. Gould, J. Wensch, K. Brunner, G. Schmidt, a L. W. Molenkamp, „Lateral magnetic anisotropy superlattice out of a single (Ga,Mn)As layer", *New J. Phys.*, roč. 10, 2008.
- [9] A. Fert, „Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics", *Rev. Mod. Phys.*, roč. 80, č. 4, s. 1517–1530, 2008.
- [10] G. Xiang, B. L. Sheu, M. Zhu, P. Schiffer, a N. Samarth, „Non-collinear Spin Valve Effect in Ferromagnetic Semiconductor Trilayers", s. 1–17, 2006.
- [11] C. Rüster, T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, X. Liu, T. J. Wojtowicz, J. K. Furdyna, Z. G. Yu, a M. E. Flatté, „Very large magnetoresistance in lateral ferromagnetic (Ga,Mn)As wires with nanoconstrictions.", *Phys. Rev. Lett.*, roč. 91, č. 21, s. 216602, 2003.

- [12] M. Ciorga, M. Schlapps, a. Einwanger, S. Geißler, J. Sadowski, W. Wegscheider, a D. Weiss, „TAMR effect in (Ga,Mn)As-based tunnel structures", *New J. Phys.*, roč. 9, č. 07, s. 1–17, 2007.
- [13] a. D. Giddings, M. N. Khalid, T. Jungwirth, J. Wunderlich, S. Yasin, R. P. Campion, K. W. Edmonds, J. Sinova, K. Ito, K. Y. Wang, D. Williams, B. L. Gallagher, a C. T. Foxon, „Large tunneling anisotropic magnetoresistance in (Ga,Mn)as nanoconstrictions", *Phys. Rev. Lett.*, roč. 94, č. 12, s. 8–11, 2005.
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, a A. A. Firsov, „Electric field effect in atomically thin carbon films.", *Science (80-.)*, roč. 306, s. 666–669, 2004.
- [15] R. Garcia, A. W. Knoll, a E. Riedo, „Advanced scanning probe lithography", *Nat. Publ. Gr.*, roč. 9, č. 8, s. 577–587, 2014.
- [16] R.-H. M. Schmidt, „Ultra-precision engineering in lithographic exposure equipment for the semiconductor industry", *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, roč. 370, č. 1973, s. 3950–3972, 2012.
- [17] Lee, S., Y. Lee, E. B. Song, a T. Hiramoto, „Observation of Single Electron Transport via Multiple Quantum States of a Silicon Quantum Dot at Room Temperature", *Nano Lett.*, roč. 14, č. 1, s. 71–77, 2013.
- [18] A. N. Abbas, G. Liu, B. Liu, L. Zhang, H. Liu, D. Ohlberg, W. Wu, a C. Zhou, „Patterning, characterization, and chemical sensing applications of graphene nanoribbon arrays down to 5 nm using helium ion beam lithography", *Am. Chem. Soc. nano*, roč. 8, č. 2, s. 1538–1546, 2014.
- [19] A. Pimpin a W. Srituravanich, „Reviews on micro- and nanolithography techniques and their applications", *Eng. J.*, roč. 16, č. 1, s. 37–55, 2012.
- [20] P. Avouris, R. Marte, T. Hertel, a R. Sandstrom, „AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, roč. 66, č. SUPPL. 1, s. 659–667, 1998.
- [21] L. L. Cheong, P. Paul, F. Holzner, M. Despont, D. J. Coady, J. L. Hedrick, R. Allen, A. W. Knoll, a U. Duerig, „Thermal Probe Maskless Lithography for 27.5 nm Half-Pitch Si Technology", *Nano Lett.*, roč. 13, č. 9, s. 4485–4491, 2013.
- [22] Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S. Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S. Y. Kim, a Y. Hu, „Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics To cite this version ":", *Science (80-.)*, roč. 328, č. 5984, s. 1373–1376, 2010.
- [23] K. Zhang, Q. Fu, N. Pan, X. Yu, J. Liu, Y. Luo, a X. Wang, „oxide by catalytic scanning probe lithography", *Nat. Commun.*, roč. 3, č. May, s. 1194–1196, 2012.

- [24] L. Santinacci, Y. Zhang, a P. Schmuki, „AFM scratching and metal deposition through insulating layers on silicon", *Surf. Sci.*, roč. 597, s. 11–19, 2005.
- [25] K. Wiesauer a G. Springholz, „Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy", *J. Appl. Phys.*, roč. 88, č. 12, s. 7289–7297, 2000.
- [26] L. A. Porter, A. E. Ribbe, a J. M. Buriak, „Metallic nanostructures via static plowing lithography", *Nano Lett.*, roč. 3, č. 8, s. 1043–1047, 2003.
- [27] B. Vasić, M. Kratzer, A. Matković, A. Nevsad, U. Ralević, D. Jovanović, C. Ganser, C. Teichert, a R. Gajić, „Atomic force microscopy based manipulation of graphene using dynamic plowing lithography.", *Nanotechnology*, roč. 24, č. 1, s. 015303–1 – 015303–9, 2013.
- [28] P. L. Stiles, „Direct deposition of micro-and nanoscale hydrogels using Dip Pen Nanolithography (DPN)", *Nat. Methods*, roč. 7, č. 8, 2010.
- [29] H. Zhang, N. A. Amro, S. Disawal, R. Elghanian, R. Shile, a J. Fragala, „High-Throughput Dip-Pen-Nanolithography- Based Fabrication of Si Nanostructures", *Small*, roč. 3, č. 1, s. 81–85, 2007.
- [30] E. Bellido, D. Ruiz-Molina, R. Miguel, D. Ruiz-Molina, A. Lostao, B. E. Bellido, a D. MasPOCH, „Controlling the Number of Proteins with Dip-Pen Nanolithography", *Adv. Mater.*, roč. 22, s. 352–355, 2010.
- [31] S. Biswas, F. Brinkmann, M. Hirtz, a H. Fuchs, „Patterning of Quantum Dots by Dip-Pen and Polymer Pen Nanolithography", *Nanofabrication*, roč. 2, č. 1, s. 19–26, 2015.
- [32] R. D. Piner, R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, a S. Hong, „Dip-Pen Nanolithography", *Science (80-)*, roč. 283, č. 5402, s. 661–663, 1999.
- [33] C. H. Tsai, S. R. Jian, a H. C. Wen, „Tip-induced local anodic oxidation on p-GaAs surface with non-contact atomic force microscopy", *Appl. Surf. Sci.*, roč. 254, č. 5, s. 1357–1362, 2007.
- [34] J. Voves, Z. Šobán, M. Janoušek, V. Komarnickij, M. Cukr, a V. Novák, „Nanostructures defined by the local oxidation of the ferromagnetic GaMnAs layer", *Microelectronics J.*, roč. 40, č. 4–5, s. 697–705, 2009.
- [35] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, a J. Bennett, „Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 56, č. 20, s. 2001–2003, 1990.
- [36] J. C. Huang, C. Tsai, a A. A. Tseng, „The influence of the bias type, doping condition and pattern geometry on AFM tip induced local oxidation", *J. Chinese Inst. Eng.*, roč. 33, č. 1, s. 55–61, 2010.

- [37] K. Morimoto, K. Araki, K. Yamashita, K. Morita, a M. Niwa, „Si nanofabrication using AFM field enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching", roč. 4332, č. 97, 1997.
- [38] J. Červenka, R. Kalousek, M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, a T. Šikola, „Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation", *Appl. Surf. Sci.*, roč. 253, č. 5, s. 2373–2378, 2006.
- [39] J. Ahn, K. Moon, a S. Koo, „Nano-structure fabrication of GaAs using AFM tip-induced local oxidation method : different doping types and plane orientations Nano-structure fabrication of GaAs using AFM tip-induced local oxidation method : different doping types and plane orientations", *Nanoscale Res. Lett.*, roč. 6, č. 5, s. 50, 2011.
- [40] R. Nemutudi, N. J. Curson, N. J. Appleyard, D. A. Ritchie, a G. A. C. Jones, „Modification of a shallow 2DEG by AFM lithography", *Microelectron. Eng.*, roč. 57, č. 58, s. 967–973, 2001.
- [41] B. Irmer, M. Kehrlé, H. Lorenz, a J. P. Kotthaus, „Fabrication of Ti / TiO_x tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation", *Am. Inst. Phys.*, roč. 71, č. 12, s. 1733–1735, 1997.
- [42] J. Voves, M. Cukr, a V. Novák, „The AFM LAO lithography on GaMnAs layers", *Microelectron. Eng.*, roč. 86, č. 4–6, s. 561–564, 2009.
- [43] T. Y. Kim, E. Di Zitti, D. Ricci, a S. Cincotti, „Patterning surface oxide nanostructures using atomic force microscope local anodic oxidation", *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, roč. 40, č. 6, s. 1941–1943, 2008.
- [44] D. Graf, M. Frommenwiler, P. Studerus, T. Ihn, K. Ensslin, D. C. Driscoll, a a. C. Gossard, „Local oxidation of Ga[Al]As heterostructures with modulated tip-sample voltages", *J. Appl. Phys.*, roč. 99, č. 5, 2006.
- [45] C. H. Park, S. Bae, a H. Lee, „Nano-oxidation of Si using ac modulation in atomic force microscope lithography", s. 18–21, 2005.
- [46] F. Perez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, a J. A. Dagata, „Voltage modulation scanned probe oxidation", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 75, č. 2, s. 199–201, 1999.
- [47] N. Cabrera a N. Mott, „Theory of the Oxidation of Metals", *Rep. Prog. Phys.*, č. 2, s. 163, 1949.
- [48] J. M. P. Alaboson, Q. H. Wang, J. a. Kellar, J. Park, J. W. Elam, M. J. Pellin, a M. C. Hersam, „Conductive atomic force microscope nanopatterning of epitaxial graphene on SiC(0001) in ambient conditions", *Adv. Mater.*, roč. 23, č. 19, s. 2181–2184, 2011.
- [49] M. Arai, S. Masubuchi, K. Nose, Y. Mitsuda, a T. Machida, „Fabrication of 10-nm-scale nanoconstrictions in graphene using atomic force microscopy- based local anodic oxidation lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.*, roč. 54, č. 4S, 2015.

- [50] „Webové stránky výrobce NT-MDT." [Online]. Dostupné z: [Http://www.ntmdt-tips.com/products](http://www.ntmdt-tips.com/products). [Viděno: 16-dub-2015].
- [51] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, a H. Yokoyama, „Role of space charge in scanned probe oxidation", *J. Appl. Phys.*, roč. 84, č. 12, s. 6891–6900, 1998.
- [52] H. Xu, L. Chen, L. Hu, a N. Zhitenev, „Contact resistance of flexible , transparent carbon nanotube films with metals", *Appl. Phys. Lett.*, roč. 97, č. 21, s. 143116, 2010.
- [53] S. Ko, S. Lee, M. Son, D. Ahn, a S. Lee, „Investigation of Humidity-dependent Size Control of Local Anodic Oxidation on Graphene by Using Atomic Force Microscopy", roč. 66, č. 4, s. 617–620, 2015.

Seznam vlastních publikací

Stav ke dni 15. 8. 2015. U publikací s více autory je podíl spoluautorství rovnocenný.

Publikace vztahující se k tématu disertační práce

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [A] M. Janoušek, J. Halada, a J. Voves, „Lithography on GaMnAs layer by AFM local anodic oxidation in the AC mode“, *Microelectron. Eng.*, roč. 87, č. 5–8, s. 1066–1069, 2010.
Počet citací: 3
- [B] J. Voves, Z. Šobáň, M. Janoušek, V. Komarnickij, M. Cukr, a V. Novák, „Nanostructures defined by the local oxidation of the ferromagnetic GaMnAs layer“, *Microelectronics J.*, roč. 40, č. 4–5, s. 697–705, 2009.
Počet citací: 3
- [C] O. Lyutakov, I. Huttel, J. Tuma, M. Kalbac, M. Janousek, P. Šimek, a V. Svorcik, „Ordered graphene strips onto polymer backing prepared by laser scanning“, *Appl. Phys. Lett.*, roč. 101, č. 17, 2012.
Počet citací: 1

Další publikace excerpované ISI:

- [D] J. Náhlík, M. Janoušek, Z. Šobáň, J. Voves, V. Jurka a P. Machač, „Hydrogen silsesquioxane as a gate dielectric layer for SiC graphene FET“, In ASDAM 2012, The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, 2012, s. 251-254. ISBN 978-1-4673-1195-3.
Počet citací: 0
- [E] J. Náhlík, M. Janoušek a J. Voves, „Electrical and AFM study of different types of graphene“, NANOCON 2011, 3rd Int. Conf., s. 481-485, 2012. ISBN 978-80-87294-23-9.
Počet citací: 0
- [F] M. Janoušek, J. Náhlík, Z. Šobáň, J. Voves, M. Kalbáč, a V. Jurka, „Afm Local Anodic Oxidation on Graphene“, *NANOCON 2012, 4th Int. Conf.*, s. 118–121, 2012. ISBN 978-80-87249-32-1.
Počet citací: 0
Oceněno: diplom čestné uznání, Poster contest NANOCON 2012

Publikace v recenzovaných časopisech:

- [G] J. Náhlík, M. Janoušek, a Z. Šobáň, „Gated Graphene Electrical Transport Characterization“, *Acta Polytech.*, roč. 52, č. 5, s. 76–79, 2012.

Ostatní publikace:

- [H] J. Náhlík, M. Janoušek, a Z. Šobáň, „Gated Graphene Electrical Transport Characterization“, *POSTER 2012 - 16th Int. Student Conf. Electr. Eng. Praha Czech Tech. Univ. Prague*, roč. 1, 2012. ISBN 978-80-01-05043-9.
Oceněno: 1. místo v kategorii, POSTER 2012
- [I] J. Náhlík, M. Janoušek, a Z. Šobáň, „Gated Graphene Electrical Transport Characterization“, *POSTER 2012 - 16th Int. Student Conf. Electr. Eng. Praha Czech Tech. Univ. Prague*, roč. 1, 2012. ISBN 978-80-01-05043-9.
Oceněno: 1. místo v kategorii, POSTER 2012
- [J] J. Voves, M. Janoušek, „Measurement system for analysis of ferromagnetic semiconductor layers“, [Funkční vzorek], 2009.
- [K] M. Janoušek, „*Studium transportu ve feromagnetických nanostrukturách*“, [Doktorandské minimum]. Prague: Czech Technical University, 29 s, 2010.

Udělené granty:

SGS SGS10/281/OHK3/3T/13 Polovodičové nanostruktury připravené pomocí AFM litografie.

Seznam obrázků

Obr. 2.1: (a) Závislost remanentní magnetizace na teplotě pro žíhaný vzorek (zelená čára) a leptaný s žíháním (červená čára). GaMnAs s 11% Mn s tloušťkou vrstvy 35 nm. (b) Curieova teplota v závislosti na době žíhání. 50 nm vrstva GaMnAs s podílem 7% Mn. Převzato od [6].....	5
Obr. 2.2: Experimentální závislosti rezistivity GaMnAs s dotací Mn 8% na teplotě pro různé doby žíhání. Převzato od [7]	5
Obr. 2.3: SEM zobrazení dvojité nanokonstrikce. Vložené obrázky zobrazují relativní magnetizaci přívodů a ostrůvku (vlevo) a výslednou schématickou MR v závislosti na zvyšujícím nebo snižujícím se magnetickém poli (vpravo). Tento vzorek byl dále leptán pro zmenšení konstrikcí pro umožnění tunelování. Převzato od [11].....	7
Obr. 2.4: Přehledové zobrazení nanolitografických metod vzhledem k rozlišení a v závislosti na výrobním výkonu. Převzato z [15].....	9
Obr. 2.5: Nejmenší rozměr, který může být ještě zobrazen, je v případě optické litografie dán numerickou aperturou (NA) zobrazovacího systému; p značí vzdálenost mezi středy jednotlivých motivů. Převzato z [16].....	9
Obr. 2.6: Schématické znázornění hot-embossing imprint nanolitografie (vlevo) a UV-imprint nanolitografie (vpravo). Převzato z [19].....	11
Obr. 2.7: Rozdělení metod SPL podle dominantní interakce mezi hrotem a substrátem. Převzato od [15].....	13
Obr. 2.8: Vytváření metalických nanostruktur pomocí statického brázdění. AFM obrázky jsou v semikontaktním módu. Převzato od [26]	14
Obr. 2.9: Dynamické brázdění na grafěnu pro různé hodnoty setpointu od (zleva) 10 – 80x menší, než je hodnota pro skenování, v (b) je výškový profil v místě naměru. Převzato od [27].....	15
Obr. 2.10: Princip nanášení vrstvy metodou DPN. Převzato z [32].....	16
Obr. 2.11: Ukázka metody DPN s řadou dvanácti hrotů. (a) Detail při depozici polymeru. (b) Řada hrotů při namáčení do biologického materiálu. Převzato a upraveno z [28]	16

Obr. 2.12: Schématické zobrazení možných chemických reakcí, které se odehrávají při lokální oxidaci ve vzduchové atmosféře. Převzato z [33]	18
Obr. 2.13: Lokální anodická oxidace pomocí hrotu AFM – přerušení tenké vodivé vrstvy oxidovou linií. Převzato a upraveno z [34].....	19
Obr. 2.14: LAO na 7 nm vrstvě titanu provedená v kontaktním módu s výškovým profilem oxidové linie (dole). Převzato z [43].....	20
Obr. 2.15: Oxidové linie na nedotovaném GaAs vytvořené v bezkontaktním módu konstantním a modulovaným napětím. Převzato od [44]	21
Obr. 2.16: Příklady vylepšené spolehlivosti zápisu s modulovaným napětím. Linie byly vytvářeny odspodu nahoru. U linií vytvářených s konstantním napětím je patrná nehomogenita. Převzato od [44]	21
Obr. 2.17: Oxidové linie vytvořené v kontaktním módu na Si substrátu (nahore), nanopříkopy vzniklé po selektivním leptání s výškovým profilem příkopů (uprostřed a dole). Převzato od [38]	22
Obr. 2.18: Grafěn na SiC, kontaktní mód. Napětí se měnilo od 7 do 10 V (napětí vzorku vůči hrotu), rychlost posuvu hrotu byla konstantní 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Převzato z [48]... 23	23
Obr. 2.19: Sken povrchu před leptáním (a) a po leptání (b) vytvořeného oxidu s odpovídajícími výškovými profily povrchu. Napětí při oxidaci bylo 10 V a rychlost posuvu hrotu byla 1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Převzato z [48]	23
Obr. 2.20: AFM skeny nanokonstrikcí v režimu třecích sil (friction force) s odpovídajícími výškovými profily. Světlé oblasti odpovídají nízkému tření, tmavé oblasti jsou oxidovaný grafěn a odpovídají většímu tření. Nanokonstrikce o šířce (zleva) 45, 35 a 10 nm jsou vytvořené na exfoliovaném grafěnu v kontaktním módu. Převzato od [49]	24
Obr. 3.1: Mikroskop AFM NT-MDT Smena bez poklopu při manipulaci a s poklopem při skenování nebo litografii	26
Obr. 3.2: AFM hrot CSG11/Pt a jeho rozměry. Převzato z [50].....	27
Obr. 3.3: Principiální schéma AC-LAO	28
Obr. 3.4: Poloha přepínače na SAM-01 pro připojení externího napětí na hrot	29
Obr. 3.5: Zdroj napětí obou polarit Agilent E3631A pro modulátor	29
Obr. 3.6: Generátor Keithley 3390 jako zdroj signálu pro modulátor	30
Obr. 3.7: Modulátor pro LAO – pohled na čelní panel	30
Obr. 3.8: Principiální schéma CC-LAO	31

Obr. 3.9: Ukázka prvních vzorků GaMnAs s neoptimalizovanou strukturou pro AFM.....	32
Obr. 3.10: Vzorek E080-3 ve čtvercové patici po nakontaktování, vpravo je detail struktury.....	33
Obr. 3.11: Schéma zapojení měřicí aparatury	34
Obr. 3.12: Fotografie měřicí aparatury v laboratoři	34
Obr. 3.13: Analyzátor Agilent 4156C s jednotkou Agilent 16442A pro připojení měřeného vzorku.....	35
Obr. 3.14: Graf naměřené závislosti velikosti magnetického pole na proudu procházející cívkami elektromagnetu GMW -3470 v místě měření vzorků	37
Obr. 3.15: Ovládací panel křížového přepínače.....	38
Obr. 3.16: Schématický popis kryostatu	38
Obr. 3.17: Ovládací panel programu pro měření charakteristik.....	39
Obr. 3.18: Vývojový diagram automatického měření VA charakteristik v magnetickém poli	41
Obr. 3.19: Ramanovo spektrum grafénu narostlého na měděné fólii. Vložený obrázek – CVD grafén na povrchu SiO ₂ . Převzato z [F]	43
Obr. 3.20: Grafénová struktura zhotovená pomocí elektronové litografie s kontaktními ploškami.....	43
Obr. 3.21: Vzorek grafénové struktury připravené pomocí optické litografie s uzpůsobením pro charakterizaci hrotem AFM	44
Obr. 4.1: Výška oxidových linií v závislosti na předpětí hrotu od -6 do -9 V (dolní série a dolní profil) a výška oxidu v závislosti na přítlaku (horní série a horní profil)	46
Obr. 4.2: Profil oxidových linií metodou DC-LAO pro záporné předpětí na hrotu 12, 16, 20 a 24 V. Rychlost posuvu byla 500 nm/s	47
Obr. 4.3: AFM obrázek tří oxidových linií po odleptání HCl (nahore), bílá čára kolmo na linie naznačuje místo změřeného profilu povrchu (dole).....	47
Obr. 4.4: AFM zobrazení 3D jednoduché konstriktce přes celou šířku Hallovského trámečku (20 μm). Dole je 3D detail nanokonstriktce.....	48
Obr. 4.5: Oxidové linie s výškovým profilem pro záporné napětí V_{ox} na hrotu od -10 V (v levém kraji) do -24 V (vpravo na kraji). Rychlost posuvu byla 0,4 $\mu\text{m/s}$.	

- Setpoint byl 50 % původní hodnoty, frekvence 1 kHz, střída byla 50 % a $V_{res} = 4$ V. $T = 25$ °C, $RH = 65$ 49
- Obr. 4.6: Oxidové linie s výškovým profilem pro různé rychlosti hrotu (zleva): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 $\mu\text{m/s}$. Setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 % a frekvence 10 Hz. Napětí $V_{ox} = -16$ V a $V_{res} = 4$ V v pulzním režimu, $T = 25$ °C a $RH = 60\%$ 50
- Obr. 4.7: Oxidové linie pro frekvence 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz a 1 kHz. Rychlost posuvu byla 0,4 $\mu\text{m/s}$, setpoint byl na 50 % původní hodnoty, střída byla 50 %. Napětí $V_{ox} = -16$ V a $V_{res} = 4$ V v pulzním režimu. $T = 25$ °C a $RH = 60$ % 50
- Obr. 4.8: Oxidové linie pro různé hodnoty střídavy. První zleva je počátek oxidační linie pro hodnotu 80 % střídavy, při níž při stanovených podmínkách nedošlo k tvorbě oxidační linie. Hodnoty střídavy odpovídají procentuálnímu vyjádření délky trvání záporného pulsu ve vztahu k celé periodě. Následující linie jsou pro střídavy 70, 60, 50, 40, 30 a 20 % 51
- Obr. 4.9: Zjednodušené znázornění rozdílu mezi vektorem litografie (červeně) a výslednou oxidovou linií (modře) 51
- Obr. 4.10: (vlevo) Linie oxidu vytvořené metodou AC-LAO s konstrikcemi o šířce 80, 90, 100, 110 nm (od shora dolů). (vpravo) 2D detail konstrikcí 52
- Obr. 4.11: Oxidové linie pro různý krok mezi pulzy. Zleva pro 50, 30, 20, 10 a 5 nm, pro záporné napětí omezené na -15V. Kladné napětí je 4V. Proud byl nastaven na 10 nA. Nahoře je uveden výškový profil ve směru naznačeného přerušovanou čarou 53
- Obr. 4.12: Oxidové linie pro omezené maximální napětí na -15, -16, -17, -18 a -19 V (od druhé linie zleva). První linie zleva není v pulzním režimu a je také s limitací na -15 V jako druhá linie (pro porovnání). Výškový profil je naměřen v místě naznačené přerušované čáry 54
- Obr. 4.13: Oxidové linie pro proud limitovaný na (zleva) 2, 4, 6, 8 nA s napětím omezeným na -20 V 54
- Obr. 4.14: (vpravo) Klikatá struktura vytvořená metodou CC-LAO s konstrikcemi o šířce zleva 120, 50, 20 a 0 nm. V místech zúžení je proveden náměr výškového profilu (naznačeno přerušovanou čarou) 55
- Obr. 4.15: Ukázka hradlové konstriktce. Výškový profil je z místa naznačeného přerušovanou čarou 56
- Obr. 4.16: CC-LAO 2D příklad klikaté struktury s konstrikcemi, kdy hrot začal vykazovat známky opotřebení 56

Obr. 4.17: Schématické zobrazení měřené struktury s napěťovými a proudovými kontakty	58
Obr. 4.18: Teplotní závislost odporu vzorku bez konstrikce a s konstrikcí během ochlazování	58
Obr. 4.19: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku je paralelní se směrem toku proudu vzorkem.....	59
Obr. 4.20: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku svírá úhel 45° se směrem toku proudu vzorkem	59
Obr. 4.21: Magnetorezistence vzorku s konstrikcí při teplotě 12 K. Magnetické pole v rovině vzorku je kolmé na směr toku proudu vzorkem	60
Obr. 4.22: Naměřená závislost odporu na teplotě při ochlazování (černě) a ohřevu (červeně)	61
Obr. 4.23: Závislosti magnetorezistence pro směry pole a) 45°, b) 75° a c) 90° vůči směru toku proudu vzorkem E080-4. Měřeno na napěťových kontaktech.....	62
Obr. 4.24: Závislosti odporu vzorku E080-3 na magnetickém poli pro orientaci pole (a) 0° a (b) 90°. (c) Závislost odporu na teplotě při ochlazování	63
Obr. 4.25: Vliv velikosti napětí na hrotu od -3,5 V do -7,0 V. Při napětí -3,5 V není oxidační proces patrný. Odpovídající výškové profily pro konkrétní předpětí jsou uvedeny dole pod liniemi. Rychlost posuvu hrotu byla 100 nm/s	65
Obr. 4.26: Oxidové linie pro různé rychlosti hrotu od 25 do 2000 nm/s s napětím na hrotu -6 V. Výškové profily v místě naznačeném přerušovanou čarou jsou uvedeny pod liniemi.....	66
Obr. 4.27: Grafénový nanopásek vytvořený LAO s předpětím hrotu -6 V a s rychlostí posuvu hrotu 500 nm/s. Nanopásek je široký přibližně 20 nm.....	66
Obr. 4.28: AFM topografický sken (vlevo) a vodivostní sken (vpravo) před provedením litografie.....	67
Obr. 4.29: AFM vodivostní sken po provedení litografie. V nejužším místě byl grafénový pásek přerušen, spodní část již není vodivá.....	68
Obr. 4.30: Čištění povrchu grafénu na SiC hrotem AFM	69
Obr. A. 1.: Pohled na čelní panel modulátoru pro LAO	84
Obr. A. 2: Schéma zapojení modulátoru pro LAO.....	85

Příloha A

Zapojení vstupů a výstupů modulátoru pro LAO a schéma zapojení modulátoru pro LAO.

Zapojení vstupů a výstupů modulátoru:

VSTUPY

Zdíčky 5V propojit se svorkami +6V na zdroji

Zdíčky +25V, COM a -25V propojit se svorkami $\pm 25V$ na zdroji

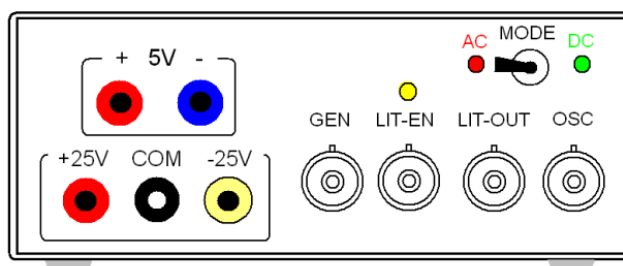
Vstup GEN propojit s výstupem Output generátoru

Vstup LIT-EN propojit s výstupem Output CON-->SPM na SAM-01

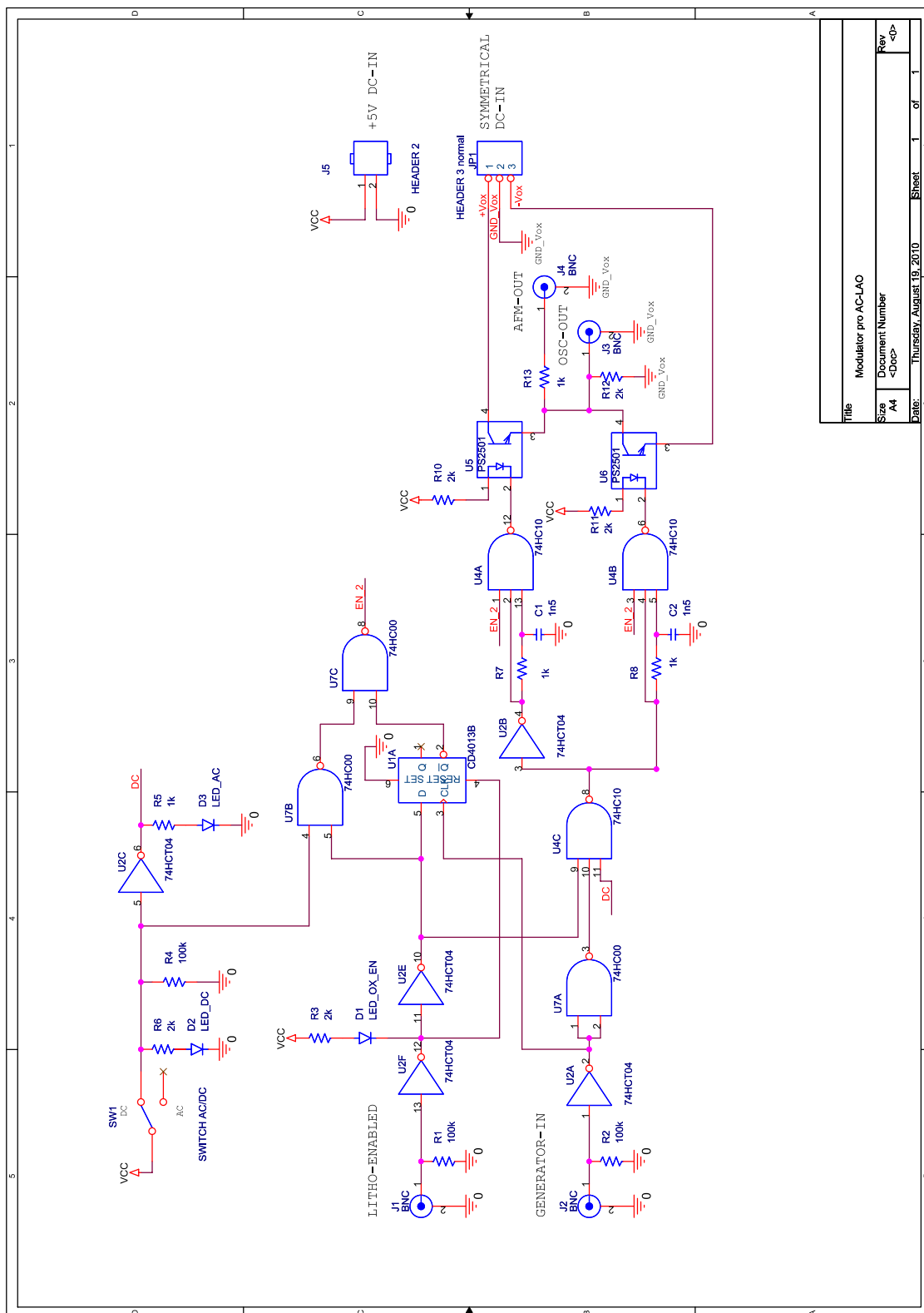
VÝSTUPY

Výstup LIT-OUT propojit se vstupem Input EXT-->SPM na SAM-01

Výstup OSC propojit s osciloskopem (pouze pro kontrolu signálu)



Obr. A. 1.: Pohled na čelní panel modulátoru pro LAO



Title	Modulator pro AC-LAO
Size	A4
Document Number	-Doc-
Date	Thursday, August 19, 2010
Sheet	1 of 1
Rev	40-

Obr. A. 2: Schéma zapojení modulátoru pro LAO