

PRENOS VZORCEV V ULTRAVISOKEM VAKUUMU S POMOČJO VAKUUMSKEGA KOVČKA

Tjaša Parkelj Potočnik, Erik Zupanič, Janez Kovač, Matjaž Spreitzer

ZNANSTVENI ČLANEK

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

S prenosom vzorcev med različnimi vakuumskimi sistemi pri pogojih ultravisokega vakuumu je mogoče preprečiti oksidacijo ter kontaminacijo občutljivih vzorcev ob kontaktu z zrakom ter zagotoviti kemijsko ter strukturno analizo površin in tankih plasti z nespremenjeno kemijsko sestavo ter atomsko strukturo. V prispevku je opisana prenosna vakuumška komora, t. i. vakuumski kovček, ki se uporablja za transport vzorcev med tremi ločenimi ultraviskovakuumskimi (UVV) sistemi: za pulzno lasersko nanašanje, nizkotemperaturno vrstično tunelsko mikroskopijo ter rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo. Dodatno so predstavljene nadgradnje naštetih gostiteljskih UVV-sistemov, ki omogočajo priklop vakuumškega kovčka, skupaj z opisom postopkov prenosa vzorcev ter primerom uporabe vakuumškega kovčka pri raziskavah integracije oksidnih materialov s silicijem.

Ključne besede: vakuumski kovček, PLD, STM, XPS

Transfer of samples in ultra-high vacuum by means of a vacuum suitcase

ABSTRACT

By transferring samples between different vacuum systems under ultra-high vacuum conditions, it is possible to prevent oxidation and contamination of sensitive samples upon contact with air and to provide chemical and structural analysis of surfaces and thin films with unchanged chemical composition and atomic structure. A simple portable vacuum chamber is described, i. e. a vacuum suitcase, used to transport samples between three separate ultra-high vacuum (UHV) systems: for pulsed laser deposition, low-temperature scanning tunneling microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Additionally, upgrades of the host UHV systems are presented, which enable the docking of the vacuum suitcase, together with a description of sample transfer procedures and an example of the use of the vacuum suitcase in research on the integration of oxide materials with silicon.

Keywords: portable vacuum suitcase, PLD, STM, XPS

1 UVOD

Za uspešne raziskave površin in tankih plasti je izredno pomembno, da njihovo shranjevanje ter analiza potekata pod pogoji ultravisokega vakuumu (UVV), saj je le tako mogoče zagotoviti, da lastnosti vzorcev ostanejo enake kot v trenutku po njihovi pripravi [1]. Takšne pogoje lahko zagotovimo s pomočjo UVV-sistemov, ki predstavljajo osnovno opremo večine tehnik za pripravo in analizo površin in tankih plasti, kot so npr.: epitaksija z molekularnim curkom (angl.: *molecular beam epitaxy*, MBE), pulzno lasersko nanašanje (*pulsed laser deposition*, PLD), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ter vrstična tunelska mikroskopija (*scanning tunneling microscopy*, STM). V mnogih laboratorijih po svetu dandanes uporabljajo enovite UVV-sisteme, ki združujejo več vakuumskih

komor z opremo naštetih tehnik in s tem omogočajo *in situ* pripravo ter analizo vzorcev. Kadar takšni kompleksni UVV-sistemi niso na voljo, pa si lahko pri prenosu vzorcev med posameznimi UVV-sistemi pomagamo s prenosno vakuumsko komoro ali t. i. vakuumskim kovčkom.

Vakuumski kovček je običajno majhna vakuumška komora z UVV-ventilom, prenosno palico z nosilcem za vzorce ter vakuumsko črpalko, ki s priklopom na baterijo omogoča aktivno črpanje in ohranjanje nizkih tlakov med prenosom vzorcev. Z vakuumskim kovčkom je mogoče prenašati vzorce med različnimi UVV-sistemi, ki se lahko nahajajo v različnih laboratorijih, celo na oddaljenih lokacijah. Pogosto se namreč vakuumške kovčke uporablja za prenos vzorcev iz laboratorija do raziskovalnih centrov, kjer se za analizo uporabljajo nevtroni ali pa sinhrotronska svetloba [2, 3]. Na trgu lahko najdemo tudi kar nekaj proizvajalcev komercialnih vakuumskih kovčkov različnih tipov (Ferrovac, CRYOSCAN, Henniker Scientific, EnviroTM ...), ne glede na izbiro opreme za prenos vzorcev pa je pred uporabo vakuumškega kovčka navadno treba tudi modificirati gostiteljske vakuumške sisteme, da lahko tak kovček sprejmejo.

2 In vacuo prenos vzorcev na Institutu »Jožef Stefan«

Na Institutu »Jožef Stefan« smo v sodelovanju z različnimi raziskovalnimi odseki vzpostavili mrežo za prenos vzorcev s pomočjo vakuumškega kovčka med tremi UVV sistemi različnih proizvajalcev: (i) sistemom za PLD z možnostjo meritev odbojnega uklona visokoenergijskih elektronov (*reflective high-energy electron diffraction*, RHEED) na Odseku za raziskave sodobnih materialov (K9), sistemom za nizkotemperaturno STM, ki se nahaja na Odseku za fiziko trdne snovi (F5), ter sistemom za XPS spektroskopijo na Odseku za tehnologijo površin (F4) [4]. Želeli smo vpeljati način prenosa vzorcev pri pogojih ultravisokega vakuumu, ki zagotavlja nekajurno avtonomno delovanje vakuumške črpalke, spremljanje tlaka med prenosom in med samim postopkom priklopa na druge UVV-sisteme, shranjevanje vsaj pet vzorcev ter zadosten razpon premikov nosilca za vzorce. Pripravili smo načrt za enostavni vakuumski kovček, ki so ga nato iz osnovnih vakuumskih komponent sestavili v podjetju Specs. Dodatno smo za omogočanje priklopa

vakuumskega kovčka izvedli manjše prilagoditve obstoječih UVV-sistemov ter uvedli postopek za prenos vzorcev z našto opremo.

2.1 Vakuumski kovček

Vakuumski kovček je sestavljen iz majhnega vakuumskega elementa iz nerjavnega jekla s temi odprtini – t. i. T-kosa. Ta združuje ionsko-getska črpalko (Gamma Vacuum, hitrost črpanja 35 L/s) s pripadajočo kontrolno enoto ter 12 V akumulatorsko baterijo kapacitete 8 Ah, ki omogoča avtonomno delovanje črpalke do 5 ur, mehanski vakuumski ventil s kovinskimi tesnili ter magnetno prenosno palico z možnostjo linearnih premikov in rotacije za 360° . Glavni sestavni deli kovčka so predstavljeni na **sliki 1a** in **1b**. Na konec prenosne palice je pritrjen nosilec, ki lahko sprejme do šest ploščic za vzorce z ušescem (tipa Omicron). Po tri ploščice je mogoče vstaviti v dve vrstici, pri čemer med vrsticama izbiramo z rotacijo prenosne palice za 180° (**slika 1c**). Ionsko-getska črpalka deluje tudi kot merilnik tlaka. Delovni tlak kovčka je $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Ob prvi uporabi in v primeru povišanega delovnega tlaka je treba kovček pregreti tako, da ga priključimo na črpalno postajo ali pa na primeren gostiteljski sistem s turbomolekularno črpalno in predčrpalno ter ga s pomočjo grelnih trakov segrevamo ≈ 24 ur pri temperaturi $130\text{--}150^\circ\text{C}$.

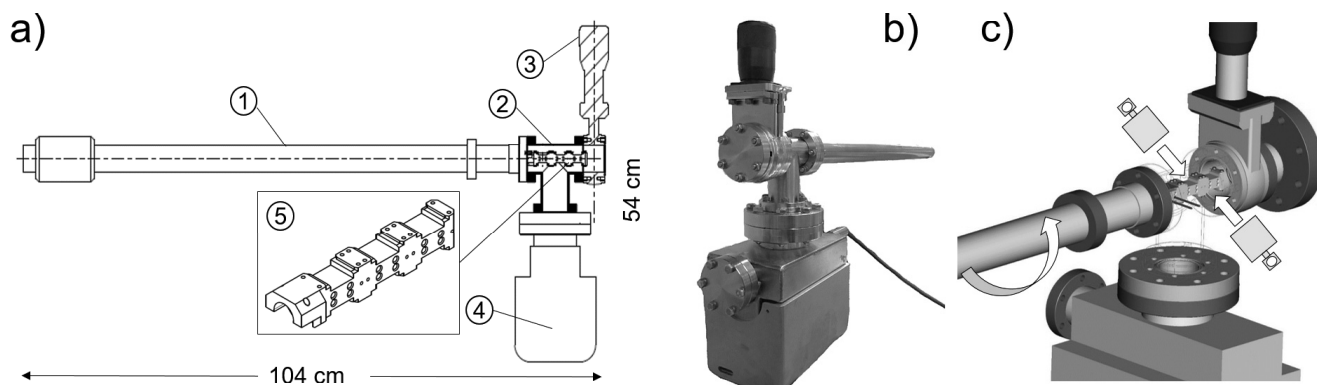
Za dodatno varnost smo kovček dodatno opremili s kovinsko mrežico, ki prekriva vhod v ionsko črpalko in s tem preprečuje morebitne padce vzorcev v črpalko. Posamezne reže v nosilcu za ploščice smo na enem koncu zavarovali tako, da smo pritrjili kratke kovinske trakove, ki preprečujejo zdrse ploščic iz nosilca v primeru rotacije prenosne palice. Dodali smo še ročaje, ki pomagajo pri prenosu kovčka. Za lažji transport vakuumskega kovčka je v prihodnosti predvidena tudi izdelava primernega vozička, saj kovček skupaj z elektroniko in baterijo tehta približno

24 kg. Glavni doprinos k teži prispeva ionsko-getska črpalka (18 kg), kar bi lahko bistveno zmanjšali z uporabo getske črpalke (*non-evaporable getter pump*, NEG pump), ki pa za razliko od ionsko-getske črpalke ne omogoča meritev tlaka. Kjer je mogoče, bi pri teži lahko prihranili tudi z uporabo aluminijastih vakuumskih delov namesto obstoječih težjih kosov, izdelanih iz nerjavnega jekla.

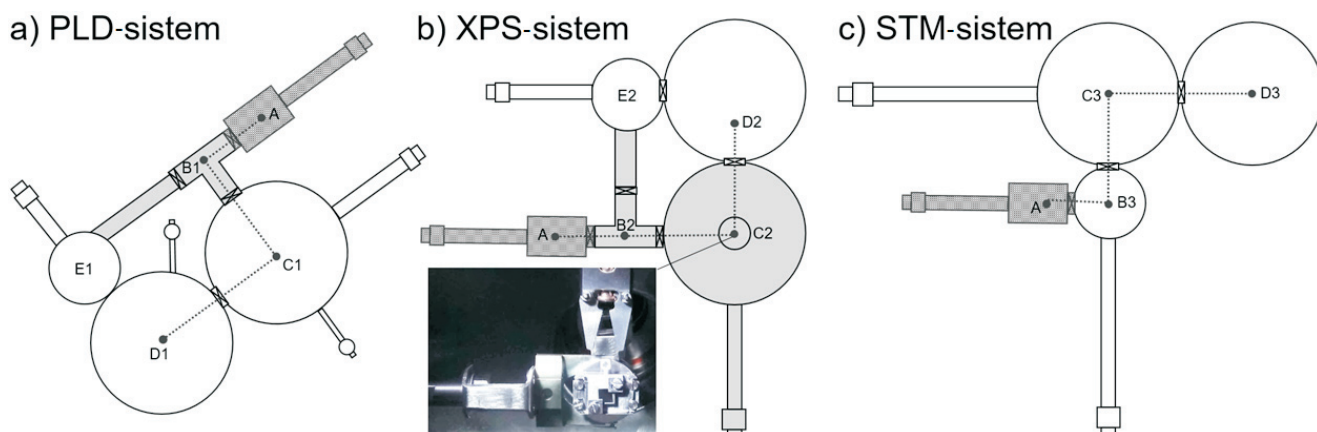
2.2 Nadgradnja gostiteljskih UVV-sistemov

Za uporabo vakuumskega kovčka so običajno potrebne manjše prilagoditve opreme gostiteljskih UVV-sistemov. Ti morajo biti opremljeni z vakuumsko (priklopno) komoro z dobro dostopno prirobnico dimenzije CF40, kamor kovček priklopimo, povezavo do vakuumskih črpalk (najbolje turbomolekularne črpalke z ustrezno predčrpalno, s katerima je mogoče doseči tlak pod $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) ter ustrezno postavitvijo (geometrijo) komponent, ki omogoča preprijemanje oz. vstavljanje ploščic z vzorci v nosilec. Poleg tega je treba poskrbeti za primerno konstrukcijo, ki omogoča podpiranje teže kovčka, manjšim odstopanjem v poravnavi kovčka s priklopno komoro pa se lahko ognemo z namestitvijo kovinskega meha med ti dve vakuumski enoti.

V primeru sistema za PLD je glavna komora, v kateri poteka nanašanje tankih plasti, povezana s komoro za shranjevanje vzorcev, ki omogoča tudi priklop vakuumskega kovčka, kot je prikazano na **sliki 2a**. Kovček lahko priklopimo na komoro za shranjevanje vzorcev preko T-kosa z okencem, ki je povezan s predkomoro PLD-sistema, preko katere lahko evakuiramo T-kos (priklopno komoro). Delovni tlak v UVV-območju lahko v priklopni komori dosežemo s pregrevanjem (≈ 12 ur na 130°C); s tem pospešimo izparevanje vode in ostalih plinov iz notranjih površin ter tako skrajšamo čas črpanja do končnega tlaka. Priporočljivo je, da ob odpiranju vakuumske komore namesto vlažnega zraka iz okolice



Slika 1: a) Shema vakuumskega kovčka z označenimi glavnimi deli ter dimenzijami: 1 – magnetna prenosna palica, 2 – T-kos, 3 – vakuumski ventil, 4 – ionsko-getska črpalka, 5 – nosilec za ploščice z vzorci; b) fotografija vakuumskega kovčka; c) prikaz možnosti za vstavitve ploščic z vzorci z rotacijo prenosne palice.



Slika 2: Sheme povezav vakuumskega kovčka z različnimi UVV-sistemi z označenimi glavnimi deli:

a) PLD-sistem: A – vakuumski kovček, B – priklonna komora, C1 – komora za shranjevanje, D1 – komora za PLD, E1 – predkomora PLD sistema

b) XPS-sistem: B2 – predkomora, C2 – komora za pripravo, D2 – komora XPS spektrometra, E2 – predkomora XPS spektrometra. Fotografija prikazuje vstavitve ploščice z vzorcem v adapter nameščen na prenosno palico s pomočjo vakuumske pincete.

c) STM-sistem: B3 – priklonna komora, ki je hkrati predkomora STM-sistema, C2 – komora za pripravo, D3 – komora za STM. S sivo barvo so označeni vakuumske kose, ki so bili dodani obstoječim UVV-sistemom.

vano vpustimo suh dušik in tako omejimo nabiranje vlage na notranjih površinah vakuumskih komponent.

V primeru XPS-sistema prenos ploščic iz vakuumskega kovčka v analizni instrument zahteva več korakov, ker je treba ploščico z vzorcem najprej premakniti v poseben adapter (dodatni nosilec) dimenzij, ki ustrezajo nosilcu znotraj glavne komore XPS-sistema. Da bi lahko izvedli opisano operacijo, smo zato poleg glavne komore namestili večjo pomožno vakuumsko komoro s pripadajočo prenosno palico in vakuumsko pinceto. Med pomožno komoro in kovček smo namestili še kovinski meh ter vakuumski T-kos, ki smo ga povezali s sistemom črpalk v predkomori XPS-spektrometra. Za podporo kovčku smo izdelali dodatni nosilec (mizico). Na **sliki 2b** je prikazana shema XPS-sistema s kovčkom ter fotografija, ki prikazuje premik ploščice z vzorcem v adapter (pomožni nosilec).

Za priklon kovčka v primeru STM-sistema nismo potrebovali dodatne opreme, saj že samo ogrodje STM-sistema predstavlja primerno podporo kovčku, ki ga je mogoče prikloniti neposredno na predkomoro STM-sistema (**slika 2c**).

3 POSTOPEK ZA PRENOS VZORCEV TER PRIMER UPORABE

Osnovni koraki za prenos vzorcev z vakuumskim kovčkom so enaki za vse možne kombinacije prenosov med dvema UVV-sistemoma:

1. Kovček pritrdimo na gostiteljski sistem A preko priklonne komore.
2. Evakuiramo priklonno vakuumsko komoro preko povezave do sistema črpalk.

3. Če je potrebno, s pomočjo pregrevanja priklonno komore pospešimo črpanje.
4. Ko dosežemo primeren tlak ($<5 \cdot 10^{-9}$ mbar) prenesemo vzorce iz sistema A' v vakuumski kovček.
5. Kovček zapremo z UVV-ventilom, fiksiramo prenosno palico ter v priklonno komoro vpustimo suh dušik.
6. Kovček z delujočo ionsko črpalko prenesemo in priklonimo na gostiteljski UVV sistem B'.
7. Priklonno komoro sistema B' izčrpamo in pregrejemo.
8. Ko se vzpostavi želeni tlak, vzorce iz kovčka prenesemo v UVV-sistem B'.

Koraki, potrebni za premikanje vzorcev med sistemi za PLD, XPS in STM s pomočjo vakuumskega kovčka na IJS, so nakazani na **sliki 2**. Ker premiki znotraj UVV-sistemov povzročajo razplinjevanje ter s tem kratkotrajno, a izrazito povišanje tlaka, je treba izvajati odpiranje in zapiranje ventilov ter premike prenosnih palic in vakuumskih pincet čim počasneje in previdno.

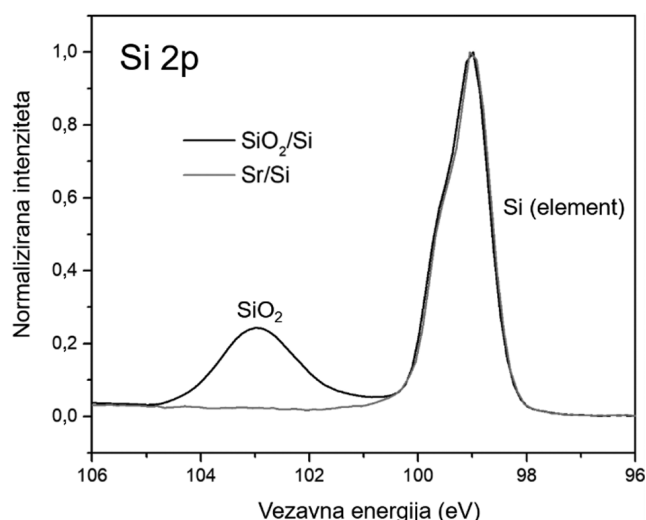
3.1 Prenos in analiza vzorcev, pripravljenih s tehniko PLD

Na Odseku za raziskave sodobnih materialov Instituta »Jožef Stefan« z uporabo tehnike PLD raziskujemo možnost integracije tankih plasti funkcionalnih oksidov s polprevodniki. Integracija tovrstnih oksidov, ki imajo lahko superprevodne, feroelektrične, termoelektrične ali piezoelektrične lastnosti, s polprevodniško tehnologijo je namreč izjemno pomembna in zaželena, ker bi lahko omogočila nadaljnji razvoj širokega spektra naprednih elektronskih komponent. V

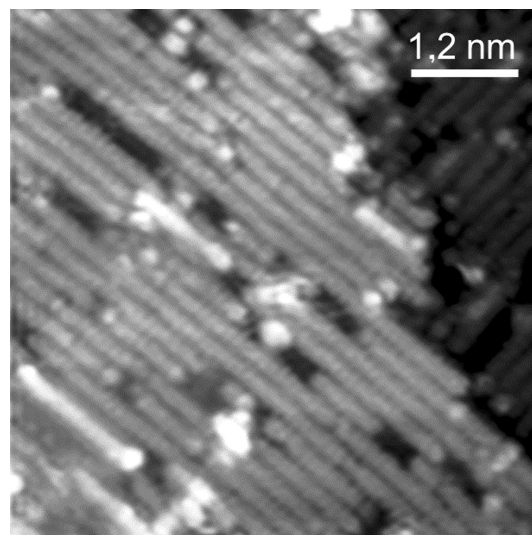
naši raziskovalni skupini smo se osredotočili na raziskavo postopka za pripravo epitaksialnih tankih plasti SrTiO₃ (STO) na površini silicija.

Pri pripravi vzorcev na čisto površino Si(001) najprej naneseemo polovico atomske plasti elementarnega stroncija, ki pasivira močno reaktivno površino silicija, čemur sledi nanos tankih plasti STO [5]. Da bi boljše razumeli mehanizme rasti plasti STO, je bilo pred njenim nanosom najprej treba karakterizirati strukturne in kemijske lastnosti površine Sr/Si s pomočjo tehnik STM ter XPS, ta oprema pa je integrirana v ločenih UVV-sistemih. Ker je površina silicija kljub zaščiti s stroncijem v kontaktu z zrakom izredno reaktivna, je bilo treba zagotoviti prenos vzorcev pri pogojih UVV, kar nam je omogočilo kemijsko analizo nespremenjene površine s tehniko XPS ter strukturno analizo čiste površine s tehniko STM z atomsko ločljivostjo [6].

Na **sliki 3** so prikazani rezultati meritev s tehniko XPS, ki prikazujejo Si 2p spektra, posneta na dveh vzorcih silicija. Prvi vzorec (črna barva) predstavlja kristal silicija, ki je bil izpostavljen zraku, zato je na njegovi površini prisotna tudi plast SiO₂, kar se kaže v prisotnosti vrha Si 2p pri vezavni energiji 103,0 eV, ki odgovarja spojini SiO₂. Poleg vrha pri energiji 103,0 eV je prisoten tudi vrh pri energiji 99,0 eV, ki odgovarja elementarnemu Si iz podlage pod oksidno plastjo. Ker je oksidna plast amorfna, jo je treba za zagotavljanje epitaksialno urejene rasti tankih plasti s tehniko PLD najprej odstraniti. Pri drugem vzorcu silicija (siva barva) pa smo s pomočjo pregrevanja znotraj UVV-sistema s površine najprej odstranili oksidno plast, nato pa površino silicija zaščitili s pomočjo nanosa stroncija. Nanos stroncija lahko površino silicija povsem zaščiti le za krajši čas pri pogojih UVV, vendar dovolj dolgo, da lahko



Slika 3: XPS spektra Si 2p za vzorec iz silicijeve podlage prekrite s plastjo SiO₂ (črna), ter za vzorec silicijeve podlage zaščiten s stroncijem (siva).



Slika 4: STM-slika prikazuje dve terasi površine Si(001), prekrite s polovico atomske plasti stroncijeve zaščitne plasti. Opazimo lahko tudi različne vrste defektov: črne vdolbine, ki predstavljajo atomske vrzeli, nize atomov stroncija v obliki svetlih izboklin ter nekaj nečistoč neenakomernih oblik, ki se ne urejajo glede na površino silicija. STM-slika je bila posneta pri pogojih: $T = 60$ K, $U = 2$ V, $I = 100$ pA [5].

kontrolirano naneseemo plast STO, kar je cilj naših raziskav. Zaščita pa ni dovolj dobra, da bi preprečila reakcijo površine silicija z zrakom. Prenos vzorca od sistema za PLD do sistema za XPS s pomočjo vakuumskega kovčka je bil uspešen, saj ni prišlo do ponovne oksidacije površine vzorca, kar je razvidno iz XPS-spektra Si 2p. Na podlagi te raziskave smo lahko potrdili, da je uporabljena metoda za deoksidacijo ter zaščito površine silicija ustrezna.

Priprava in ohranjanje čistih površin je še toliko pomembnejša v primeru analiz s tehniko STM in pogosto predstavlja predpogoj za uspešne meritve, predvsem kadar je zaželen atomsko ločljivost, saj nečistoče na površini vplivajo na kvaliteto konice, s katero slikamo in s tem na njeno stabilnost in ločljivost. Na **sliki 4** je prikazana STM-slika površine Sr/Si, na podlagi katere smo lahko v kombinaciji s slikami, oblikovanimi na podlagi izračunov gostotnih funkcionalov, določili atomsko strukturo površine Sr/Si ter identificirali površinske defekte [6].

4 SKLEPI

Na Institutu »Jožef Stefan« je bila vzpostavljena mreža za prenos vzorcev pri pogojih UVV med sistemi za PLD, XPS ter STM. V prispevku je opisan vakuumski kovček, ki omogoča shranjevanje ter prenos do šest vzorcev pri tlaku $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, avtonomno črpanje ter spremljanje tlaka med samim prenosom in s tem primerno okolje ter dober nadzor nad čistočo vzorcev. Modifikacija gostiteljskih sistemov omogoča priklop kovčka, uporabo adapterjev za ploščice z vzorci, kjer je to potrebno, ter črpanje in

pregrevanje priklopne komore in s tem transport vzorcev iz vakuumskega kovčka v gostiteljski sistem pri pogojih UVV. Opisan je primer uporabe, kjer smo s pomočjo prenosa vzorcev z vakuumskim kovčkom uspešno izvedli karakterizacijo izredno občutljivih vzorcev silicija in s tem določili atomsko strukturo ter kemijsko sestavo površin Sr/Si, ki se uporabljajo pri integraciji tankih plasti oksidnih materialov s silicijem. Na podlagi teh ugotovitev lahko zaključimo, da uporaba vakuumskega kovčka skupaj z modificirano opremo UVV-sistemov omogoča napredne analize občutljivih površin ter tankih plasti v primerih, ko priprava ter analiza vzorcev v enotnem vakuumskem sistemu ni mogoča.

Zahvala

Zahvaljujemo se Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo (J2-2510, J2-9237, P2-0091).

5 LITERATURA

- [1] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, Berlin Heidelberg, 1993, str. 6
- [2] A. Syed Mohd, S. Pütter, S. Mattauch, A. Koutsioubas, H. Schneider, A. Weber, T. Brückel, *Review of Scientific Instruments*, **87** (2016), 123909
- [3] Y. Watanabe, Y. F. Nishimura, R. Suzuki, H. Uehara, T. Nimura, A. Beniya, N. Isomura, K. Asakura, S. Takakusagi, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **34** (2016), 023201
- [4] J. Kovač, A. Zalar, *Vakuumist* **25** (2005), 19 - 24
- [5] D. Diaz-Fernandez, M. Spreitzer, T. Parkelj, D. Suvorov, *Applied Surface Science*, **455** (2018), 227
- [6] T. Parkelj Potočnik, E. Zupanič, W.Y. Tong, E. Bousquet, D. Diaz Fernandez, G. Koster, P. Ghosez, M. Spreitzer, *Applied Surface Science*, **471** (2019), 664