

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ



FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MODIFIKACE RŮSTU POLOVODIČOVÝCH NANOVLÁKEN MODIFICATION OF SEMICONDUCTOR NANOWIRE GROWTH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. TOMÁŠ PEJCHAL

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Tomáš Pejchal

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Modifikace růstu polovodičových nanovláken

v anglickém jazyce:

Modification of semiconductor nanowire growth

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Polovodičové nanostruktury (např. nanovlákná) jsou obvykle vytvářeny metodou VLS (vapor-liquid-solid) za pomoci kovového katalyzátoru. Cílem práce bude najít takové podmínky růstu, zaručující např. změnu morfologie, směru růstu atd.

Cíle diplomové práce:

1. Zaveďte standardní proces pro řízený růst nanovláken
2. Sledujte vliv změny podmínek (tlak, pasivace během růstu, teplota, změna materiálu katalyzátoru atd.) na výslednou morfologii

Seznam odborné literatury:

[1] Schmidt V. et al., Growth, thermodynamics and electrical properties of silicon nanowires, Chemical Reviews 110 (2010) 361-388.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 28.11.2013

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá růstem polovodičových nanovláken na substrátu Ge(111). Nanovlákná byla připravena metodou PVD (physical vapor deposition), jejich růst byl katalyzován Au koloidními nanočásticemi. V práci je popsán vliv změny depozičních podmínek na výslednou morfologii nanovláken. Je ukázáno, že preferenčním směrem růstu Ge nanovláken je směr $\langle 110 \rangle$. Byla pozorována i Ge vlákna orientace $\langle 111 \rangle$.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the growth of semiconductor nanowires on Ge(111) surface. The nanowires were prepared by means of PVD (physical vapor deposition). The growth was catalyzed by Au colloidal nanoparticles. An impact of different growth conditions on nanowire morphology is presented. It is demonstrated that Ge nanowires grow preferentially along $\langle 110 \rangle$ axis. Ge wires with $\langle 111 \rangle$ orientation were observed as well.

KLÍČOVÁ SLOVA

Germanium, nanovlákná, VLS růst, morfologie, fazety.

KEYWORDS

Germanium, nanowires, VLS growth, morphology, facet.

PEJCHAL, T. *Modifikace růstu polovodičových nanovláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Miroslava Kolíbal, Ph.D. a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Tomáš Pejchal

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za rady a podnětné diskuse při vedení mé diplomové práce. Děkuji firmě FEI za finanční podporu. Dále děkuji prof. Jaapovi van den Bergovi za vlídné přijetí na studijní stáži v Huddersfieldu a rozšíření mých fyzikálních obzorů. Děkuji také své rodině a přátelům za podporu při studiu i v osobním životě.

Tomáš Pejchal

OBSAH

1	Úvod	1
2	Teoretická část	3
2.1	Polovodičová nanovlákná – příprava, morfologie	3
2.2	Procesy na povrchu při růstu nanovláken	8
2.3	Nukleační teorie	17
3	Experimentální část	23
3.1	Schéma experimentu	23
3.2	Kalibrace depoziční rychlosti a teploty vzorku	24
3.3	Růst Ge nanovláken na Ge(111)	26
3.3.1	Depozice Au nanočástic z koloidního roztoku	26
3.3.2	Výchozí experiment	28
3.3.3	Vliv teploty na morfologii nanovláken	32
3.3.4	Vliv depoziční rychlosti na morfologii	36
3.3.5	Závislost morfologie na depozičním úhlu	39
3.3.6	Rychlost růstu nanovláken	43
3.4	Heterostrukтуры	47
4	Závěr	51

1 ÚVOD

Nanovláknem můžeme definovat jako kvazi-1D objekt, jehož dva rozměry jsou menší nebo rovny 100 nm, přičemž třetí rozměr – délka nanovláknem – tuto hraniční hodnotu překračuje. Uvedená formulace je všeobecně uznávaná a v literatuře se často již implicitně předpokládá.

Polovodičová nanovláknem se stala v posledních letech předmětem intenzivního výzkumu především pro své potenciální aplikace v oblasti nanoelektroniky, nanofotoniky a senzoriky [1–3]. Ty vycházejí z unikátních transportních a optických vlastností, které se liší od objemových především díky malým rozměrům nanovláknem a vysokému poměru počtu povrchových atomů vůči atomům v objemu.

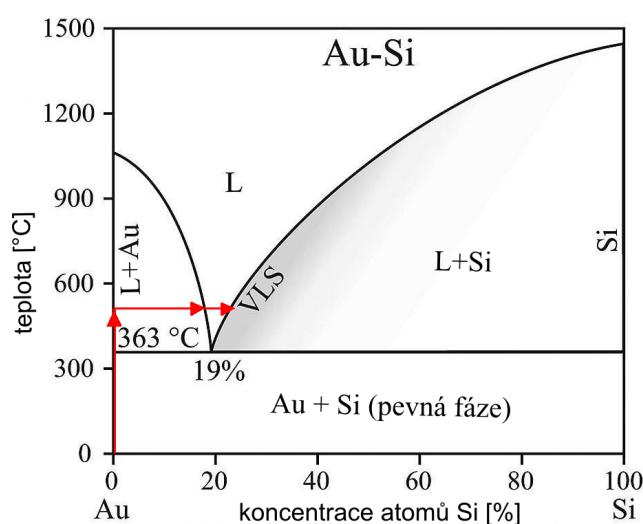
V budoucnu mohou nanovláknem sloužit jako stavební bloky součástek vyrobených metodou bottom-up. Jako příklad uveďme funkční tranzistor řízený polem, který již byl vyroben z jednotlivého Si nebo Ge nanovláknem, případně z Si–Ge heterostruktury [4]. Pro integraci do komplexnějších součástek je při růstu nanovláknem nutné reprodovovatelně řídit jejich rozměry, morfologii a pozici na vzorku. Zvláště důležitý je krystalografický směr růstu nanovláknem. Polovodičový průmysl využívá především substráty s orientací $\{100\}$, proto by bylo žádoucí, aby nanovláknem rostla preferenčně kolmo k tomuto povrchu, tedy ve směru $\langle 100 \rangle$. Tato orientace se ale vyskytuje velmi sporadicky [5]. Polovodičová nanovláknem preferují růst především ve směru $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$ (méně často i $\langle 112 \rangle$) nezávisle na orientaci substrátu [1, 3, 4, 6–9]. Cílem této diplomové práce je příprava polovodičových nanovláknem na substrátu Ge(111) a následná modifikace jejich morfologie pomocí změny depozičních parametrů. V kapitole 2 je uvedena rešerše přípravy polovodičových nanovláknem. Dále jsou představeny procesy probíhající na površích při růstu nanovláknem. V závěru kapitoly je podán stručný výklad nukleační teorie. Průběh experimentů popisuje kapitola 3. Jejím jádrem je příprava Ge nanovláknem při různých podmínkách depozice a sledování jejich morfologie. Závěr kapitoly se věnuje růstu Ge–Si heterostruktury typu core–shell. K analýze připravených struktur byl použit rastrovací elektronový mikroskop.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polovodičová nanovlákná – příprava, morfologie

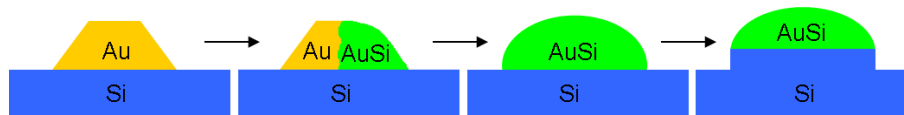
I přes rozmach v poslední dekádě má výzkum polovodičových 1D-struktur dlouhou historii – Si vlákna mikrometrových průměrů byla poprvé vytvořena už na přelomu 50. a 60. let 20. století, kam se také datuje první zmínka o konceptu vapor–liquid–solid růstu polovodičových nanovláken (zkráceně VLS, pára–kapalina–pevná látka, více např. v [1]).

I v současnosti je nejrozšířenější metodou přípravy polovodičových nanovláken VLS růst. Jeho princip lze jednoduše vysvětlit na zlatem katalyzovaném růstu Si nanovlákná na Si substrátu za použití prekurzorového plynu obsahujícího křemík. Na substrát můžeme zlaté částice nanést dvěma způsoby. (1) Vzorek ponoříme do koloidního roztoku Au nanočástic požadované velikosti, částice se pak uchytí na povrchu vzorku. (2) Ve vakuové komoře na vzorek napaříme Au vrstvu, která po zahřátí vytvoří ostrůvky. Obě metody se v praxi používají. Na Au–Si binárním fázovém diagramu (obr. 2.1) vidíme, že teplota tání slitiny křemíku a zlata závisí na jejím složení. Nejnižší teplota tání – tzv. eutektická teplota – je dosažena pro koncentraci Si atomů 19% a má hodnotu 363 °C. To je cca o 700 °C méně než pro čisté zlato a o 1000 °C méně oproti čistému křemíku. Proto při zahřátí zlaté částice



Obrázek 2.1: Binární fázový diagram systému Au–Si s vyznačenou eutektickou teplotou a koncentrací. L značí taveninu Au+Si. Červené šipky znázorňují vývoj Au nanočástice katalyzující VLS růst. Upraveno podle [1].

na Si substrátu nad eutektickou teplotu dojde k difuzi Si atomů do Au částice, což vede k vytvoření tekuté kapky Au–Si slitiny s koncentrací Si atomů kolem 20 % (na obrázku 2.1 znázorněno červenými šipkami). V přítomnosti prekursorového plynu obsahujícího křemík (např. silanu SiH_4 nebo disilanu Si_2H_6) slouží tato kapka jako preferenční místo disociace jeho molekul. Ty se termálně rozloží a atomy křemíku se začlení do tekuté kapky. Tím se zvyšuje koncentrace Si v kapce až do dosažení maximální hodnoty povolené fázovým diagramem (hranice mezi oblastmi L a L+Si na obr. 2.1). Při pokračování tohoto procesu se musí kapka zbavit přebytečných Si atomů. K tomu dochází nukleací pevné Si fáze na rozhraní kapaliny a pevné látky. Při stálé přítomnosti prekursorového plynu, a tedy při nepřetržitém začleňování Si atomů do kapky, dojde k růstu Si nanovlákn s tekutou Au–Si kapkou na vrcholu. Průměr nanovlákn je určen průměrem kapky. Tento proces je schematicky znázorněn na obrázku 2.2. Název VLS tedy popisuje cestu atomu z plynné fáze, přes tekutou kapku až po jeho začlenění do pevného nanovlákn, které epitaxně roste na substrátu.

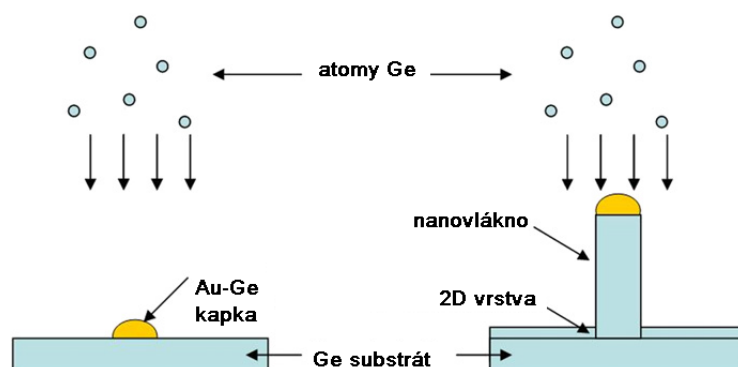


Obrázek 2.2: Schematické znázornění VLS růstu nanovláken. Při zahřátí substrátu nad eutektickou teplotu dochází k difuzi Si atomů do Au nanočástice. Postupně se celá částice změní v taveninu Au a Si. Při dalším začleňování atomů křemíku dochází ke krystalizaci pevné Si fáze na rozhraní kapaliny a pevné látky. Tento proces je ve fázovém diagramu na obr. 2.1 znázorněn červenými šipkami.

Významnou předností VLS růstu je jeho univerzálnost. Neomezuje se pouze na kombinaci Au–Si, lze použít různé katalyzátory (např. Ag, Al, In, Ga, Zn, Cu, Pt a další, viz [1]) i materiály pro růst nanovláken (kromě Si a Ge i polovodiče typu III-V a II-VI). O univerzálnosti této metody svědčí i široká škála rozměrů připravených struktur – např. je možné vyrobit Si vlákna s průměrem od jednotek nm až po stovky μm , což je úctyhodné rozpětí pěti řádů. Konkrétní velikost a morfologie vláken jsou řízeny nastavením růstových podmínek.

Výše popsané uspořádání, kdy se polovodič do systému začleňuje disociací molekul plynu, se nazývá CVD (chemical vapor deposition). Druhou skupinou metod je PVD (physical vapor deposition), kde je materiál dodáván ve formě jednotlivých atomů (příkladem je napařování materiálu). V případě PVD u VLS růstu hraje důležitou roli i difuze, neboť atomy jsou deponovány nejen na tekutou kapku, ale

na celý povrch vzorku. Na substrátu se tedy tvoří 2D vrstva deponovaného polovodiče, jak je pro případ germania znázorněno na obrázku 2.3. Vzhledem k malé pravděpodobnosti depozice Ge přímo na Au–Ge kapku (má malý povrch ve srovnání se substrátem) je potom rezervoárem Ge atomů povrch vzorku, odkud atomy difundují k nanovlákně a po jeho bočních stěnách až do tekuté kapky, ze které roste nanovlákně. Podrobnějšímu popisu difuze a jevů na povrchu vzorku se věnuje kapitola 2.2.



Obrázek 2.3: Příklad PVD metody růstu nanovláken. Polovodič je deponován ve formě atomů, které mohou difundovat po povrchu. Atomy, které se při difuzi začlení do Au–Ge kapky, přispívají k růstu nanovlákně. Ty ostatní tvoří 2D vrstvu na povrchu. Upraveno podle [6].

Obě zmíněné metody (PVD i CVD) mají své výhody a nevýhody, vymezující oblasti jejich použití. Výhodou CVD je vysoká rychlost růstu nanovláken ($\mu\text{m}/\text{min}$ až $\mu\text{m}/\text{s}$) a široká škála jejich délek i průměrů (byl popsán i růst Ge nanovláken o délce přesahující 1 mm katalyzovaný $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ částicemi [10]). Umožňuje tedy produkci velkého množství nanovláken v krátkém čase. Naopak nanovlákně připravená metodou PVD rostou výrazně pomaleji (typicky 1–10 nm/min), tato metoda je tedy vhodná pro studium základních fyzikálních procesů při růstu nanovláken. Výhodou oproti CVD je možnost precizně řídit podmínky růstu a tok částic dopadajících na vzorek (zvláště při použití metody MBE – molecular beam epitaxy). Pomocí depozice z více zdrojů (zapínaných postupně, resp. zároveň) lze připravit heterostrukтуры s velmi ostrým rozhraním, resp. kontrolovatelně dopovat nanovlákně dalšími prvky. Nevýhodou je průběžná depozice 2D vrstvy materiálu na substrát, což efektivně zkracuje délku vyrobených nanovláken.

Dalším významným rozdílem mezi CVD a PVD metodami je závislost rychlosti růstu nanovláken na jejich poloměru. Jak upozorňuje [8], při CVD rostou nanovlákně o větším poloměru rychleji. Naopak při PVD růstu je rychlost růstu nanovlákně nepřímo úměrná poloměru. To je způsobeno převažující difuzí atomů ze substrátu – obvod nanovlákně, který sbírá atomy z povrchu, se s rostoucím poloměrem zvětšuje

lineárně, kdežto plocha rozhraní, na kterém dochází k nukleaci, se zvětšuje kvadraticky. Z tohoto porovnání plyne pozorovaná závislost $\frac{1}{r}$. U obou metod se navíc uplatňuje vliv Gibbsova–Thompsonova jevu, který snižuje rychlost růstu nanovláken velmi malých poloměrů.

V oblasti růstu nanovláken je nejčastěji používaným a nejvíce prozkoumaným materiálem bezesporu křemík. Vzhledem k tomu, že polovodičový průmysl a současná elektronika jsou založeny na křemíku, je tato volba logická. Pozornost se ale začíná obracet i k dalším materiálům (GaAs, InAs, ZnSe) a také ke germaniu. To má ve srovnání s křemíkem některé výhodné vlastnosti a je také vhodné pro tvorbu heterostruktur s křemíkem. Germanium má oproti křemíku užší zakázaný pás (0,66 eV vs. 1,12 eV) a větší pohyblivost nosičů náboje ($3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ vs. $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pro elektrony, resp. $1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ vs. $450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pro díry)[11]. Díky těmto vlastnostem je Ge atraktivní pro aplikace v elektronice a IR detekci. Dále má Ge větší Bohrov poloměr excitonu („exciton Bohr radius“) než Si (24,3 nm vs. 4,9 nm)[6], takže kvantové efekty se projeví v nanovlákněch o větším průměru než v případě křemíku. Ge nanovlákná také rostou při nižších teplotách (v případě katalýzy Au částicemi).

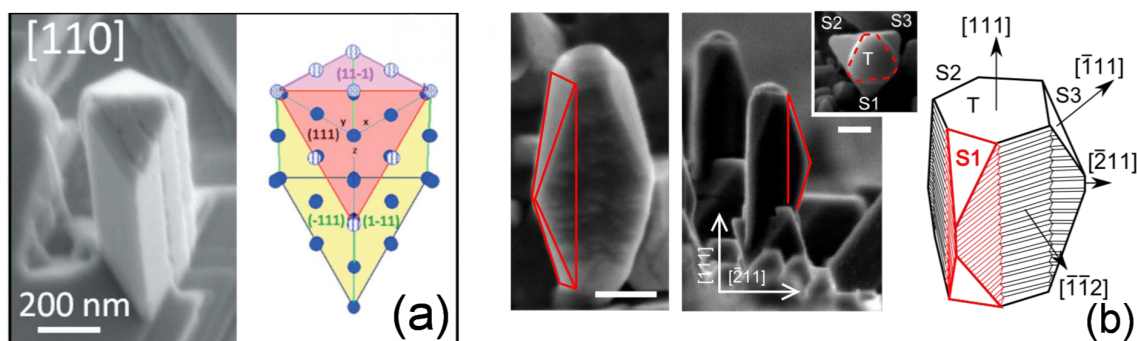
Ve své práci se zabývám VLS růstem polovodičových nanovláken metodou PVD. Proto se v následujících odstavcích budu věnovat řešení nanovláken připravených touto metodou. Růst polovodičových nanovláken je ovlivňován mnoha faktory. Už z principu VLS růstu vyplývá možnost zvolit si materiál substrátu, kovové kapky a deponovaného polovodiče. Nejjednodušším a nejčastějším případem je homoepitaxní růst nanovláken katalyzovaný Au částicemi – Si na Si substrátu [4, 5, 7–9, 12] nebo Ge na Ge substrátu [4, 6, 13, 14], ale např. i GaAs na GaAs waferu [15]. Je popsán i heteroepitaxní růst Ge nanovláken na Si substrátu [7, 16] a pro CVD metodu i Ge nanovláken na GaAs[3].

Ve většině experimentů se jako katalyzátor růstu používá zlato. Výhody a nevýhody dalších materiálů jsou popsány v [1]. Další možný směr výzkumu je ukázán v [10], kde jsou pro katalýzu CVD růstu použity $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ částice, čímž je dosaženo zvýšení rychlosti růstu nanovláken. Stejný efekt lze očekávat i pro PVD růst.

Z výše uvedených prací vyplývá, že polovodičová nanovlákná rostou v určitých preferenčních směrech bez ohledu na orientaci substrátu. Pro homoepitaxně připravená Si nanovlákná o průměru 5 – 20 nm je to směr $\langle 110 \rangle$ [4], pro větší průměry (70 – 200 nm) rostou nanovlákná ve směru $\langle 111 \rangle$ (viz např. [4, 7, 8, 12]) a to i pro různé rychlosti depozice a tlak v komoře v rozmezí HV až UHV. Irrera [5] jako jediný pozoruje růst Si nanovláken ve směru $\langle 100 \rangle$, který je pro volně stojící nanovlákná naprosto výjimečný. Nejčastěji pozorovaná nanovlákná $\langle 111 \rangle$ mají válcovitý tvar s ne příliš zřetelnými fazetami (podle [7] jsou boční stěny tvořeny šesti fazetami $\{112\}$, které jsou periodicky zvrásněné – tzv. saw-tooth faceting).

Při použití metody PVD platí, že na Ge substrátech je preferenčním směrem

růstu Ge nanovláken směr $\langle 110 \rangle$. Nanovlákná o této orientaci jsou pozorována na všech zkoumaných vzorcích [4, 6, 13, 14]. Zároveň se často na vzorcích vyskytují i výrazně kratší nanovlákná $\langle 111 \rangle$, jejichž typická šířka je 150 – 200 nm [4, 14].¹ Porret [6] zmiňuje kromě Ge nanovláken $\langle 110 \rangle$ i další ve směru $\langle 112 \rangle$, naopak žádné útvary s orientací $\langle 111 \rangle$ nepozoruje. Nanovlákná $\langle 110 \rangle$ mají kosočtvercový průřez, jejich boční stěny mají orientaci $\{111\}$. Vrchol nanovlákná (pod Au–Ge kapkou) je tvořen dvěma fazetami $\{111\}$ (viz obr. 2.4 a). Morfologie Ge nanovláken $\langle 111 \rangle$ je složitější – boční stěny jsou tvořeny fazetami typu $\{112\}$ a $\{111\}$ (viz obr. 2.4 b) [14].



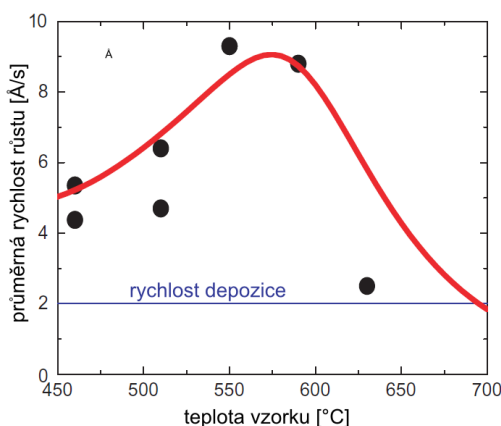
Obrázek 2.4: SEM obrázek a model Ge nanovlákná s orientací (a) $\langle 110 \rangle$ a (b) $\langle 111 \rangle$. Nanovlákná $\langle 110 \rangle$ je tvořeno výhradně hladkými fazetami $\{111\}$, na stěnách nanovlákná $\langle 111 \rangle$ se vyskytují i zvrásněné fazety $\{112\}$. Délka měřítka v (b) je 100 nm. Převzato z (a) [16], (b) [14].

I pro růst Ge nanovláken na Si substrátu je preferenčním směrem $\langle 110 \rangle$ [7, 16]. V druhé práci bylo pozorováno i malé množství nanovláken s orientací $\langle 112 \rangle$ (méně než 10 % z celkového počtu).

Klíčovým parametrem depozice je teplota substrátu. Jak ukazují výše zmíněné experimenty i teoretické difuzní modely [2, 17], růst nanovláken je možný pouze v určitém rozmezí teplot. Pro každou kombinaci materiálů jsou optimální teplota i šířka teplotního okna různé. Jak vysvětluje [17], pro nízké teploty je difuzní délka atomů adsorbovaných na povrchu příliš malá na to, aby dosáhly vrcholu nanovlákná a přispěly k jeho růstu. Naopak při vysokých teplotách se zvyšuje pravděpodobnost desorpce atomů ze vzorku, což opět snižuje rychlost růstu nanovlákná. Proto má závislost rychlosti růstu nanovlákná na teplotě jedno maximum pro určitou optimální teplotu (obrázek 2.5). Z experimentů vyplývá, že pro Ge je optimální teplota homoepitaxního růstu nanovláken 400–430 °C [4, 6, 13], pro Si se pohybuje v rozmezí 480–550 °C, nejčastěji 525 °C [8, 9, 12], pro GaAs 570 °C a pro InAs 400 °C (oboje

¹Podle definice uvedené v úvodu se tedy o nanovlákná v pravém slova smyslu nejedná. Maje toto na zřeteli, budu pro lepší přehlednost textu i dále tyto útvary označovat jako nanovlákná.

[2]). Při růstu Ge nanovláken na Si substrátu se publikované hodnoty optimální teploty liší – od 350 °C až po 450 °C [6, 7, 16, 18].



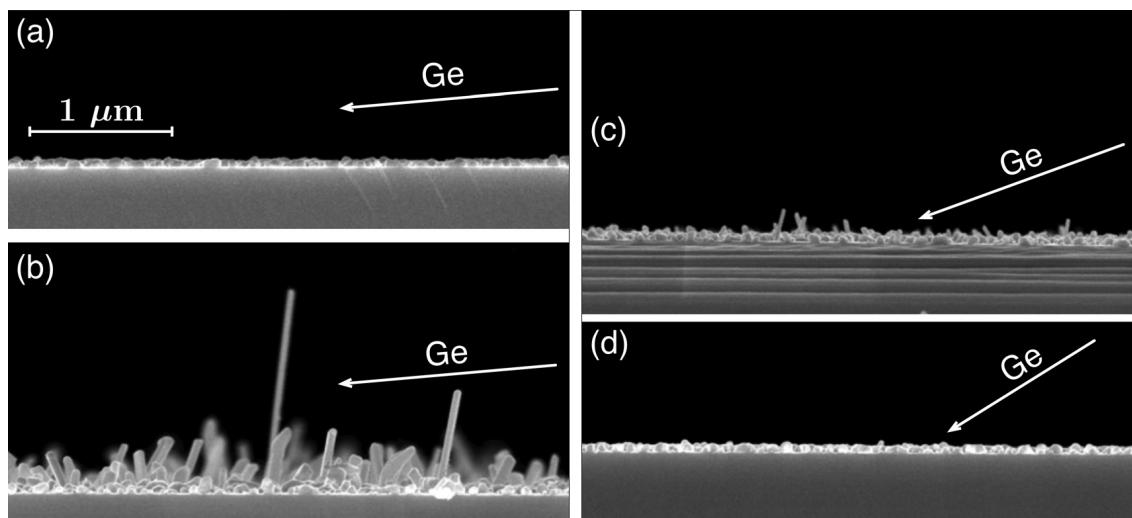
Obrázek 2.5: Experimentálně (černé body) a teoreticky (červená čára) získané závislosti délky GaAs nanovláken na teplotě vzorku při depozici. Nanovlákná rostou pouze v omezeném teplotním intervalu. Upraveno podle [17].

Dalším důležitým parametrem PVD depozice je úhel, pod kterým je na vzorek deponován materiál. Se zmenšujícím se úhlem mezi povrchem vzorku a směrem depozice se rychlost růstu výrazně zvyšuje ([18], obrázek 2.6). To je způsobeno tím, že velké množství atomů je pak deponováno přímo na boční stěny nanovláken. Do blízkosti kapky na vrcholu tedy difunduje větší množství materiálu, což urychluje růst nanovlákná. Tento proces je navíc podpořen faktem, že difuzní délka atomů na stěnách nanovláken je větší než na povrchu vzorku.

2.2 Procesy na povrchu při růstu nanovláken

K. W. Kolasinski v knize Surface science uvádí kapitolu věnovanou růstu nanostruktur slovy: „Život bez pnutí (dosl. „without stress“) by byl snadný. Totéž platí i pro růstové procesy v termodynamické rovnováze.“ ([19], s. 345) Právě procesům probíhajícím na povrchu vzorku při růstu za termodynamické rovnováhy i mimo ni se bude věnovat tato kapitola.

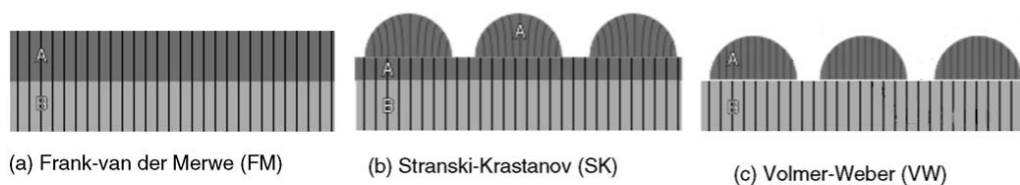
V termodynamické rovnováze mohou pro růst tenkých kapalných vrstev na pevném substrátu nastat dva případy: smáčivý (vytvoření jednolitě 2D vrstvy) a nesmáčivý (vznik 3D ostrůvků). Růst pevné fáze je komplikovanější – jsou pozorovány tři růstové módy, znázorněné na obrázku 2.7. Příčinou je deformace materiálu, která je způsobena rozdílnými mřížkovými parametry substrátu a deponované vrstvy.



Obrázek 2.6: Závislost délky nanovláken na depozičním úhlu – SEM snímky průřezu vzorkem. (a) Ge vrstva nadeponovaná přímo na Si substrát bez přítomnosti zlata pro úhel 85° . Na další vzorky byla nanесena 5 nm vrstva Au, následovala depozice Ge pod úhlem (b) 85° , (c) 73° a (d) 58° . Šipky znázorňují směr depozice Ge atomů. Převzato z [18].

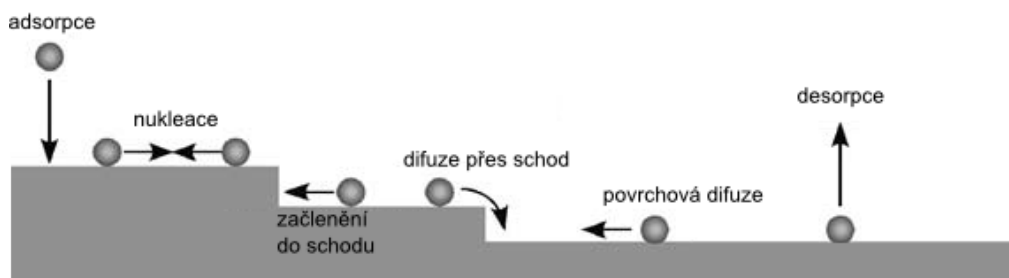
- *Frankův–van der Merweův mód (FM)* – růst vrstva po vrstvě:
Vyžaduje malý rozdíl mřížkových konstant ($< 1,5\%$). Interakce mezi atomy depozitu navzájem a mezi depozitem a substrátem je srovnatelná. Dojde k vytvoření hladké vrstvy.
- *Stranskiho–Krastanovův mód (SK)* – růst vrstva + ostrůvky:
Nastává při větším rozdílu mřížkových konstant. Nejprve dochází k růstu vrstvy (tzv. wetting layer) o tloušťce 1–4 atomových rovin. Po dosažení kritické tloušťky už není růst deformované vrstvy výhodný a dochází k vytvoření 3D ostrůvků s méně deformovanou krystalovou strukturou. Interakce mezi atomy depozitu a substrátu je silná, ale v deponované vrstvě dochází k významné deformaci.
- *Volmerův–Weberův mód (VW)* – růst 3D ostrůvků:
Deponovaná vrstva nesmáčí substrát. Vazba mezi deponovanými atomy je silnější než mezi depozitem a substrátem. Rozdíl mřížkových parametrů je příliš velký na to, aby byl kompenzován změnami struktury jako u předchozích módů.

Všechny tři zmíněné růstové módy byly při termodynamické rovnováze pozorovány. Změnou teploty a tlaku ale můžeme systém vychýlit z termodynamické



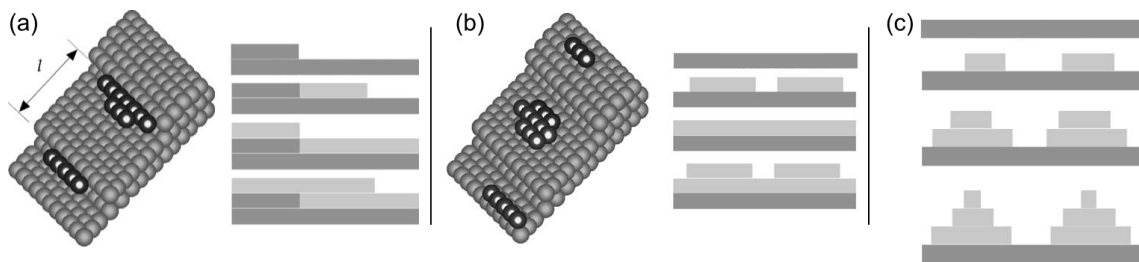
Obrázek 2.7: Termodynamicky řízené růstové módy při depozici pevné fáze na substrát. (a) Frankův–van der Merveův mód. (b) Stranskiho–Krastanovův mód. (c) Volmerův–Weberův mód. Převzato z [19].

rovnováhy do režimu, kdy morfologii deponovaných útvarů určuje souhra nerovnovážných procesů na povrchu. Ty jsou řízené spíše kinetickými, než termodynamickými parametry. Teplota substrátu ovlivňuje povrchovou difuzi navázaných atomů a rychlost desorpce; tlak plynné fáze určuje tok částic dopadajících na povrch, a je tedy svázán s adsorpcí a nukleací. To, zda je růst řízen kineticky nebo termodynamicky, tedy záleží na konkrétních experimentálních podmínkách. Procesy odehrávající se na povrchu jsou znázorněny na obrázku 2.8. Při kineticky řízeném růstu je to právě poměr mezi rychlostmi těchto procesů (adsorpce, povrchová difuze, nukleace, začlenění atomu do schodu, difuze přes schod, desorpce), který určuje růstový mód a výslednou morfologii.



Obrázek 2.8: Povrchové procesy hrající roli při růstu nanostruktur. Upraveno podle [19].

Jako příklad procesu řízeného kineticky uvedme homoepitaxní růst. Za podmínek termodynamické rovnováhy by došlo k růstu vrstva po vrstvě (FM mód) díky nulovému rozdílu mřížkových parametrů. Přesto se v praxi setkáme se třemi odlišnými – nerovnovážnými – růstovými módy (viz obrázek 2.9). V podmínkách blízkých rovnováze se pozoruje tzv. step-flow růst. Při něm je povrchová difuze natolik rychlá, že všechny atomy dosáhnou schodu ještě dříve, než dojde k nukleaci na jednotlivých terasách povrchu (obr. 2.9 a). Daleko od rovnováhy naopak dochází k rychlé nukleaci ostrůvků. Pak mohou nastat dva případy, lišící se možnostmi přesunu atomů mezi vrstvami. Buď dochází k růstu dalších ostrůvků až po dokončení celé vrstvy (obr. 2.9 b),



Obrázek 2.9: Nerovnovážné růstové módy. (a) Step-flow růst. (b) Vrstevnatý růst. (c) Vícevrstevný růst. Převzato z [19].

nebo dochází k nukleaci dalších ostrůvků na nedokončené vrstvě (vícevrstevný růst, obr. 2.9 c). První dva případy lze od sebe odlišit pozorováním intenzity difrakčních maxim, získaných metodou RHEED (reflection high energy electron diffraction): V případě step-flow růstu jejich intenzita neosciluje, protože k nukleaci dochází pouze na schodech a drsnost povrchu se nemění. Naopak u vrstevnatého růstu intenzita difrakčních maxim osciluje se změnou drsnosti při růstu vrstvy. Nicméně po depozici většího množství vrstev v nerovnovážném systému vždy převládá růst ostrůvků a dojde ke zdrsňení povrchu.

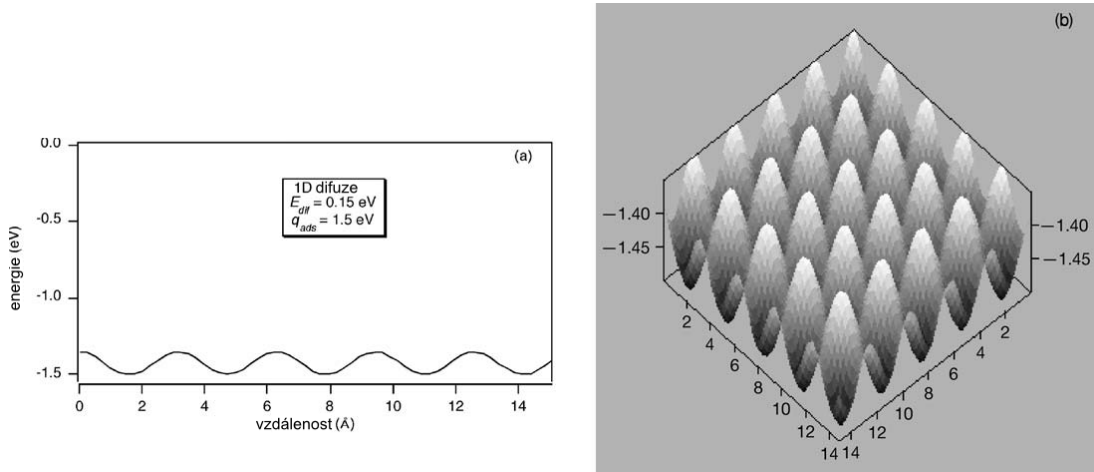
V další části se budu věnovat představení základních konceptů tří důležitých povrchových dějů – difuze, adsorpce a desorpce. Úzce spolu souvisejí a jejich popis se v mnohém podobá.

Vazebná energie adsorbované částice závisí na její poloze na vzorku. To znamená, že se na vzorku vyskytují různá vazebná místa oddělená energiovou bariérou, jak ukazuje obrázek 2.10. Aby se částice mohla pohybovat po vzorku, tj. difundovat, musí tuto bariéru překonat. Obrázek 2.10 (a) tedy znázorňuje 1D potenciál, ve kterém se částice pohybuje. Výška bariéry pak určuje aktivační energii difuze E_{dif} . 2D potenciál je zobrazen na obrázku 2.10 (b). Difuze je tedy aktivovaný proces (musíme dodat energii, aby proces proběhl). Pro znázorněný potenciál lze difuzi popsat rovnicí

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_{\text{dif}}}{RT} \right), \quad (2.1)$$

kde D je difuzní koeficient, D_0 je konstanta, R molární plynová konstanta a T termodynamická teplota.

Rovnice 2.1 není zcela obecná: Při velmi nízkých teplotách a pro lehké adsorbanty (např. vodík) mohou převážet kvantové efekty a difuze je pak teplotně nezávislá [19]. Naopak v limitě $RT \gg E_{\text{dif}}$ se může částice pohybovat volně podél povrchu, je vázána jen ve směru z , kolmém na vzorek. Tento stav je znám jako dvou-dimenzionální plyn. Difuzní koeficient můžeme interpretovat pomocí frekvence



Obrázek 2.10: Potenciální energie adsorbované částice v závislosti na pozici na vzorku v případě (a) 1D a (b) 2D. Předpokládáme ideální povrch bez defektů. Upraveno podle [19].

přeskoku ν , střední kvadratické délky přeskoku d a dimenze difuze b :

$$D = \frac{\nu d^2}{2b} \quad (2.2)$$

Pro 1D difuzi je $b = 1$ (obrázek 2.10 a), pro difuzi v rovině $b = 2$ (2.10 b).

Střední kvadratická délka λ (dále nazývaná difuzní délkou), kterou urazí difundující částice za čas t , je dána jako

$$\lambda = \sqrt{2Dt} \quad (1D), \quad (2.3)$$

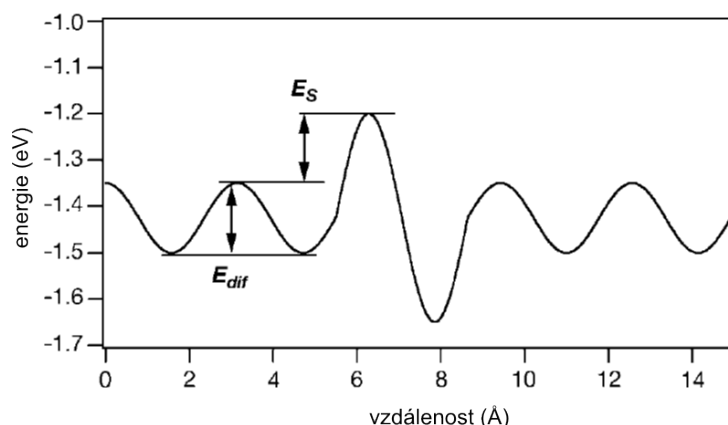
$$\lambda = \sqrt{4Dt} \quad (2D). \quad (2.4)$$

Výše uvedené úvahy platí pro dokonalý, hladký povrch. Defekty ale mají na difuzi velký vliv, mohou ji urychlovat i brzdít. Typickým povrchovým defektem je schod. Vazebný potenciál schodu se od hladkého povrchu liší, jak ukazuje obrázek 2.11. Difuze přes schod směrem dolů vyžaduje vyšší aktivační energii než povrchová difuze. Tento rozdíl je znám jako Ehrlichova–Schwoebelova bariéra, E_S . Z obrázku 2.11 je patrné, že aktivační energie difuze přes schod směrem nahoru je ještě větší než pro difuzi směrem dolů. Difuzi přes schod směrem nahoru tedy lze zanedbat. Spodní strana schodu slouží jako preferenční místo nukleace.

Jak souvisí difuzní délka s tokem F částic dopadajících na vzorek při depozici? Uvažujme 1D případ popsáný rovnicí 2.3. Čas t můžeme vyjádřit jako průměrný čas mezi dopady dvou částic na konkrétní místo:

$$t = \sigma_0 / F, \quad (2.5)$$

kde σ_0 je plošná hustota povrchových atomů.



Obrázek 2.11: Přítomnost schodu na povrchu mění aktivační energii difuze. Při difuzi ze schodu dolů musí částice navíc překonat Ehrlichovu–Schwoebelovu bariéru E_S . Povšimněme si silnější vazby ve spodní části schodu. Upraveno podle [19].

Po dosazení rovnice 2.5 do 2.3 dostáváme

$$\lambda = \sqrt{\frac{2D_0\sigma_0}{F} \exp\left(-\frac{E_{\text{dif}}}{RT}\right)}. \quad (2.6)$$

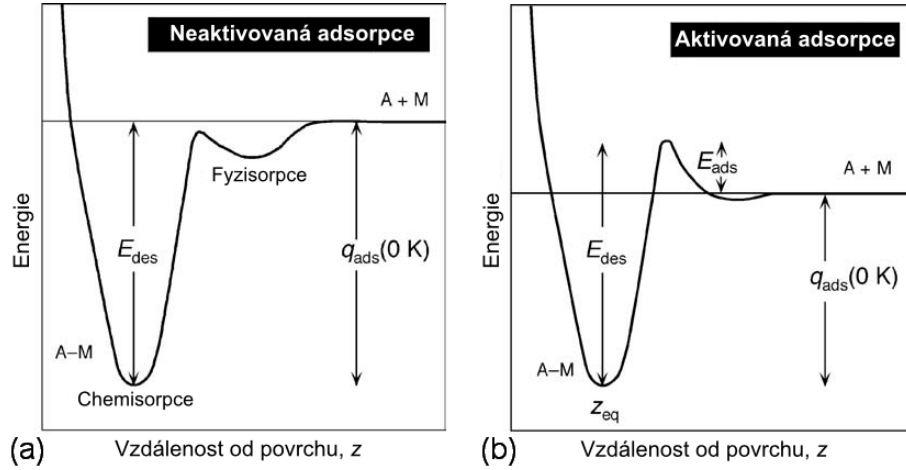
Difuzní délka atomů na povrchu vzorku se tedy snižuje s tokem dopadajících částic a zvyšuje se s teplotou (neuvažujeme-li desorpci).

Adsorpce je proces, při kterém se atom nebo molekula plynné fáze přiblíží k povrchu natolik, že se mezi částicí a povrchem vytvoří vazba. Rozeznáváme dva druhy adsorpce:

- fyzisorpce – slabá adsorpce, při které je částice přitahována k povrchu van der Waalsovou silou,
- chemisorpce – silná interakce, kdy překryv elektronových orbitalů částice a povrchu vede ke vzniku chemické vazby.

Adsorpce, na rozdíl od difuze nebo desorpce, může být aktivovaná i neaktivovaná. Proces neaktivované adsorpce je znázorněn na obrázku 2.12 (a), aktivované na obrázku 2.12 (b). Oba případy obsahují fyzisorpční minimum. To je mělké než chemisorpční a nachází se ve větší vzdálenosti od povrchu. To odpovídá slabší vazbě. Jestliže je částice zachycena ve fyzisorpční jámě, vždy musí překonat určitou energiovou bariéru, aby se dostala do chemisorbovaného stavu.

Z obrázku 2.12 vyplývá i definice adsorpčního tepla q_{ads} a aktivační energie desorpce E_{des} . Veličina q_{ads} je teplo uvolněné při adsorpci, je rovno rozdílu energie volné a adsorbované částice. E_{des} je výška energiové bariéry, kterou částice musí



Obrázek 2.12: Průběh potenciální energie v závislosti na vzdálenosti od povrchu pro (a) neaktivovanou adsorpci, (b) aktivovanou adsorpci. E_{ads} , E_{des} – aktivační energie adsorpce, resp. desorpce. q_{ads} – teplo uvolněné při adsorpci. z_{eq} – délka vazby mezi povrchem a adsorbovanou částicí. Upraveno podle [19].

překonát při desorpci z povrchu. Aktivační energie adsorpce E_{ads} je v případě neaktivované adsorbce rovna nule, pro aktivovanou adsorpci nabývá nenulové hodnoty. Definujme ještě pokrytí θ jako podíl plošných hustot adsorbovaných částic a povrchových atomů ($\theta = \sigma/\sigma_0$).

Klasickým modelem popisujícím adsorpci je tzv. Langmuirův model adsorpce, ze kterého budu vycházet v následující části textu. Tok částic F dopadajících na vzorek (a tedy potenciálních kandidátů adsorpce) v závislosti na tlaku plynu p vyjadřuje Hertzova–Knudsenova rovnice:

$$F = \frac{p}{(2\pi mk_{\text{B}}T)^{1/2}} = \frac{N_{\text{A}} p}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (2.7)$$

kde k_{B} je Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota plynu, m je hmotnost jedné molekuly plynu, M molární hmotnost, R molární plynová konstanta a N_{A} je Avogadrova konstanta.

Důležitým parametrem adsorpčního modelu je koeficient ulpění s , definovaný jako pravděpodobnost, že molekula po srážce s povrchem na tomto povrchu ulpí.

Pro případ nedisociativní adsorpce platí

$$s = s_0 (1 - \theta), \quad (2.8)$$

kde s_0 je počáteční koeficient ulpění při nulovém pokrytí (nemusí nezbytně být 1). Koeficient ulpění se s rostoucím pokrytím snižuje. Při dopadu molekuly na volné

vazebné místo má koeficient ulpění hodnotu s_0 , při dopadu na zaplněné místo je podle modelu nulový.

Dále povolme možnost, že adsorpce může být aktivovaný proces. Rychlost adsorpce (neboli časová změna počtu adsorbovaných částic) je potom určena součinem toku dopadajících částic, koeficientu ulpění a pravděpodobnosti překonání energiové bariéry adsorpce:

$$r_{\text{ads}} = F s \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right) = \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} s_0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right). \quad (2.9)$$

Tento výsledek můžeme jednoduše upravit i pro disociativní adsorpci. Předpokládejme, že pro disociaci molekuly jsou potřeba dvě sousedící volná místa. Pak koeficient ulpění je úměrný pravděpodobnosti nalezení takového volného páru a můžeme psát

$$s = s_0 (1 - \theta)^2. \quad (2.10)$$

Pro rychlost disociativní adsorpce potom platí

$$r_{\text{ads}} = \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} s_0 (1 - \theta)^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right). \quad (2.11)$$

Odchyly od výše odvozeného ideálního chování jsou častější a výraznější u disociativní adsorpce – koeficient ulpění často závisí na orientaci molekuly při dopadu. Výrazný vliv na koeficient ulpění mají také defekty na povrchu.

Rychlostí desorpce r_{des} budeme označovat změnu pokrytí povrchu θ v závislosti na čase. Desorpci n -tého řádu popisuje Polanyiho–Wignerova rovnice

$$r_{\text{des}} = -\frac{\partial \theta}{\partial t} = A_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right), \quad (2.12)$$

kde A_n je pro dané n konstanta, E_{des} je aktivační energie desorpce (viz obr.2.12) a T teplota substrátu. Rychlost desorpce zavedená tímto způsobem má jednotky ML/s. Záměnou relativního pokrytí θ za absolutní $\sigma = \sigma_0 \theta$ ji vyjádříme jako počet částic na jednotku plochy a jednotku času.

Nejjednodušším případem je desorpce nultého řádu, kdy rychlost desorpce nezávisí na pokrytí:

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} = A_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right). \quad (2.13)$$

Příkladem desorpce nultého řádu je vypařování nebo desorpce z fáze, která má konstantní pokrytí (např. když dochází k doplňování desorbovaných atomů z objemu materiálu – např. desorpce H_2 z $\text{Ag}(111)$ [19]).

Procesem prvního řádu je atomární nebo neasociativní desorpce. Rychlost desorpce vyjádříme jako

$$r_{\text{des}} = \theta k_{\text{des}} = A\theta \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right). \quad (2.14)$$

Adsorpci a desorpci lze považovat za vratné procesy. Pro adsorpci a desorpci prvního řádu můžeme vyjádřit dobu života τ částice adsorbované na povrchu pomocí Frenkelovy rovnice:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right). \quad (2.15)$$

Tato rovnice ukazuje, že doba života adsorbované částice je konečná a závisí na aktivační energii desorpce a teplotě substrátu. To je důležité např. v katalytické chemii – i pro vysoké teploty zůstává doba života adsorbované částice konečná (ve smyslu ne nekonečně krátká) a může tedy dojít k chemické reakci.

V případě rekombinační desorpce (např. pro adsorbované atomy vodíku, které desorbují jako molekula H_2) se uplatní procesy druhého řádu:

$$r_{\text{des}} = \theta^2 k_{\text{des}}. \quad (2.16)$$

Nastíněný popis desorpce je poměrně názorný, ale také velmi zjednodušený. Ukazuje se, že i laterální interakce mezi adsorbovanými atomy může hrát důležitou roli, zvláště při vysokých pokrytích. Toto působení ovlivňuje rychlost desorpce prostřednictvím A a E_{des} , které budou závislé na pokrytí:

$$k_{\text{des}} = A(\theta) \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}(\theta)}{RT}\right). \quad (2.17)$$

Metodou používanou ke kvantitativnímu určení těchto vlivů je např. teplotně programovaná desorpce (TPD).

Dalším faktem, který svědčí o větší komplexnosti popsaných kinetických procesů, je pozorování neceločíselného řádu desorpce (např. 1,4–1,7 pro desorpci H_2 ze Si(111) při pokrytí $< 0,2$ ML [19]).

Na závěr této podkapitoly si dovolím přidat jednu upřesňující poznámku. V dostupné literatuře se často bez předchozího upozornění zaměňují výrazy $\exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{RT}\right)$ a $\exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{k_{\text{B}}T}\right)$, což může čtenáře mást. Tyto výrazy jsou opravdu ekvivalentní, záleží pouze na jednotkách, ve kterých je vyjádřena aktivační energie daného procesu E_{a} . V prvním případě se jedná o aktivační energii na 1 mol látky, v druhém případě je E_{a} vyjádřením aktivační energie jedné částice (atomu, molekuly).

2.3 Nukleační teorie

Důležitý vliv na morfologii nanovláknů má prvotní fáze jeho růstu – tj. nukleace zárodku, ze kterého pak nanovlákn roste. V následující kapitole proto stručně představím tzv. nukleační teorii. Následně se pokusím určit, zda lze na základě této teorie předpovídat směr růstu nanovláken. Ten je totiž důležitý pro potenciální aplikace a má vliv na fyzikální vlastnosti nanovláken.

Pro termodynamický systém tvořený jedinou fází obecně platí, že nukleace jiné fáze není preferovaná: Ke kondenzaci páry dojde až při překročení tlaku nasycených par. Podobně pro tuhnutí kapaliny, ve které nejsou přítomna nukleační centra nebo heterogenní rozhraní, je třeba danou kapalinu podchladit. Tato neochota k nukleaci je způsobena nutností kompenzovat zvýšení povrchové energie při vzniku malých ostrůvků jiné fáze.

Pro popis systému v termodynamické rovnováze použijeme Gibbsovu energii G ,

$$G = H - TS, \quad (2.18)$$

kde H je entalpie systému, T značí termodynamickou teplotu a S entropii. Změna Gibbsovy energie ΔG pak udává, zda pro danou teplotu, tlak a počet částic bude reakce probíhat samovolně ($\Delta G < 0$), či nikoliv ($\Delta G > 0$).

Nukleace zárodků (resp. připojování materiálu k již existujícím malým zárodkům) je podle změny Gibbsovy energie nevýhodná až do určité kritické velikosti r_c . Jakmile zárodek překročí tento kritický rozměr, je naopak další růst energeticky výhodný. Formulace vztahu mezi kritickou velikostí nukleačních center a změnou Gibbsovy energie je základem klasické nukleační teorie (podrobněji viz [19]).

Jako příklad uveďme změnu Gibbsovy energie při vzniku kulového zárodku o poloměru r složeného z N atomů (resp. molekul):

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma. \quad (2.19)$$

Veličina $\Delta\mu$ značí změnu chemického potenciálu v důsledku začlenění jednoho atomu do zárodku, γ povrchovou energii na jednotku plochy. První člen pravé strany rovnice tedy vyjadřuje změnu chemického potenciálu v důsledku fázové transformace N atomů do ostrůvku tvaru koule, jehož povrchovou energii udává druhý člen.

Počet atomů v ostrůvku a jeho poloměr jsou svázány vztahem

$$N = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{N_A \rho}{M} = \frac{4}{3} \pi r^3 \bar{\rho}, \quad (2.20)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, ρ hustota, M molární hmotnost a $\bar{\rho}$ takzvaná číselná hustota. Dosadíme-li rovnici 2.20 do 2.19 a hledáme-li extrém funkce ΔG , dostaneme hodnotu kritického poloměru ostrůvku, resp. kritického počtu atomů:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\bar{\rho}\Delta\mu}, \quad (2.21)$$

$$N_c = \frac{32\pi\gamma^3}{3\bar{\rho}^2\Delta\mu^3}. \quad (2.22)$$

Ostrůvek s poloměrem r_c je tedy nejmenší strukturou, pro kterou je pravděpodobnost růstu větší než pravděpodobnost rozpadu. Dosazením r_c a N_c do rovnice 2.19 získáme energiovou bariéru nukleace

$$\Delta_{\max}G = \frac{4\pi r_c^2\gamma}{3} = \frac{16\pi\gamma^3}{\bar{\rho}^2\Delta\mu^2}. \quad (2.23)$$

Za předpokladu, že nepůsobí žádné další energiové bariéry bránící nukleaci, můžeme $\Delta_{\max}G$ prohlásit za aktivační energii nukleace E_{act} . Rychlost nukleace potom exponenciálně klesá s velikostí aktivační energie E_{act} .²

Protože růst nanovláken a jejich nukleace probíhá ve vakuové komoře, tlak p plynné fáze deponovaných atomů není roven tlaku nasycených par p_{eq} . Tlak plynné fáze ve vakuové komoře je úměrný počtu částic dopadajících na jednotkovou plochu vzorku a v případě PVD je řízen nastavením efúzní cely. Vztah mezi tlakem p a tokem F částic dopadajících na vzorek vyjadřuje Hertzova-Knudsenova rovnice 2.7. Vidíme, že tlak p je přímo úměrný toku částic, tzn. i depoziční rychlosti.

Při VLS růstu vede nerovnováha mezi p a p_{eq} k začleňování atomů plynné fáze do tekuté kapky. Tím se zvyšuje koncentrace C deponovaného materiálu v kapce a může překročit i rovnovážnou koncentraci C_{eq} . Rozdíl koncentrací C a C_{eq} je příčinou změny chemického potenciálu při fázovém přechodu kapalina – pevná látka a je tedy hnacím motorem nukleace:

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{C}{C_{\text{eq}}} \right). \quad (2.24)$$

Poměr $\frac{C}{C_{\text{eq}}}$ se nazývá supersaturace a dále jej budu značit ζ . Zde je třeba upozornit na nejednotnost názvosloví – někteří autoři jako supersaturaci označují celý výraz $\Delta\mu$.

Je důležité zdůraznit, že vztah mezi tokem F částic dopadajících na vzorek a koncentrací C polovodiče v tekuté kapce na vrcholu nanovlákná není tak jednoznačný, jako v případě lineární závislosti F a p (rovnice 2.7). Při vyšším toku se zvyšuje pravděpodobnost nukleace deponovaných částic přímo na substrátu, ještě před dosažením rostoucího nanovlákná. Zvýšením F se tedy sníží difuzní délka atomů na povrchu vzorku λ_s (viz rovnice 2.6), což vede ke snížení jejich koncentrace v kapce, a tedy ke snížení supersaturace. Ke stejným závěrům dochází i Porret [6], který uvádí

²Důležitou roli zde může hrát i substrát, na němž ostrůvky nukleují – na polovodičových substrátech dochází pod rostoucím ostrůvkem k povrchové rekonstrukci. Energii potřebnou k rekonstrukci pak musíme započítat do rovnice 2.19, což vede ke změně kritického poloměru. Nicméně pro zjednodušení následujících kvalitativních úvah nebudeme tento vliv uvažovat.

závislost $\lambda_s \sim F^{-\Theta}$, kde Θ je koeficient nabývající hodnot mezi $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{6}$ v závislosti na podmínkách růstu.

Skutečnost, že tlak nasycených par nad povrchem kapky je větší než nad rovinným povrchem, je známa jako Gibbsův–Thompsonův jev. Podobně i rovnovážná koncentrace C_{eq} se mění s poloměrem kapky r :

$$C_{eq} = C_{eq,\infty} \cdot \exp\left(\frac{2\gamma V_M}{rRT}\right), \quad (2.25)$$

kde V_M označuje objem jednoho molu látky a $C_{eq,\infty}$ rovnovážnou koncentraci materiálu pro případ rovinného rozhraní. Hodnota supersaturace je tedy funkcí poloměru křivosti kapky a v důsledku tedy i průměru připraveného nanovlákná.

Při experimentech popsáných v kapitole 3 dosahoval poloměr křivosti kapky, katalyzující VLS růst nanovláken, hodnoty cca 100 nm. Pro tento poloměr má korekce způsobená Gibbs-Thompsonovým jevem velikost řádově jednotky procent a není proto nutné ji započítávat.

Dosadíme-li vztah 2.24 do rovnice 2.23, dostáváme závislost energiové bariéry nukleace na supersaturaci:

$$\Delta_{\max} G = \frac{16\pi\gamma^3 V_M^2}{3(RT \ln \zeta)^2}. \quad (2.26)$$

Nukleace kulových ostrůvků je názorný modelový příklad, v praxi se však setkáme spíše s nukleací krystalků s preferencí určitých fazet. To vede ke změně energiové bilance, nicméně postup úvah je totožný.

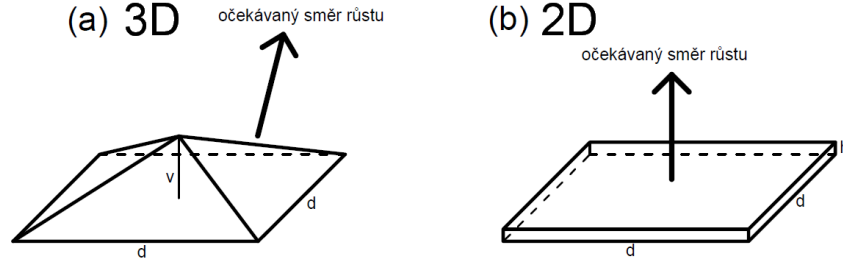
V případě růstu nanovláken metodou VLS je vhodné rozlišit dvě geometrie nukleacních center:

- 3D – Nukleační centrum na rozhraní kapaliny a pevné látky má tvar ostrůvku, jehož výška není zanedbatelná vzhledem k ostatním rozměrům.
- 2D – Nukleační centrum má plochý tvar s malou výškou, jedná se spíše o růst vrstva po vrstvě.

Zabývejme se nyní otázkou, zda lze směr růstu nanovláken odvodit z nukleacní teorie a do jaké míry tyto předpovědi souhlasí s experimentem. Ve 2D případě dojde na rozhraní kapky a pevné látky k nukleaci vrstvy. K růstu další vrstvy dochází až po pokrytí celého rozhraní pod kapkou vrstvou předchozí. Nanovlákná by tedy měla růst kolmo k substrátu. Naopak pro 3D nukleaci lze očekávat růst v jiném než kolmém směru, protože nukleační centrum je tvořeno fazetami, které nejsou rovnoběžné s rovinou substrátu.

Jako zástupce 3D nukleace jsem zvolil pravidelný čtyřboký jehlan, jehož tvar odpovídá útvarům pozorovaným při růstu Ge nanovláken na substrátu Ge(100).

Jeho stěny jsou tvořeny fazetami s krystalografickou orientací $\{111\}$ (obr. 2.13 a). Kolíbal [13] uvádí, že pod Au–Ge kapkou se nejprve utvoří takovýto útvar, který se postupně zvětšuje. Když jej kapka už nemůže obsáhnout celý, přesune se tak, aby smáčela dvě z jeho $\{111\}$ stěn. Osa těchto dvou stěn míří do směru $\langle 110 \rangle$, kterým následně roste pozorované nanovláknko. Z druhého páru stěn (nesmáčeného kapkou) vzniknou boční stěny nanovláknka. Popsaný útvar budu porovnávat s pravidelným čtyřbokým hranolem malé výšky h (2D případ, obr. 2.13 b).



Obrázek 2.13: Příklad trojrozměrných a dvojrozměrných nukleačních center uvažovaných v dalším výpočtu s naznačeným směrem růstu nanovlákn. (a) 3D ostrůvky tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu byly pozorovány při růstu Ge nanovlákn na Ge(100) [13]. Stěny jsou tvořeny fazetami $\{111\}$, výška $v = d/\sqrt{2}$. Nanovláknko následně roste ze dvou sousedních fazet. (b) Plochý 2D útvar, $h \ll d$. Horní fazeta je rovnoběžná se substrátem.

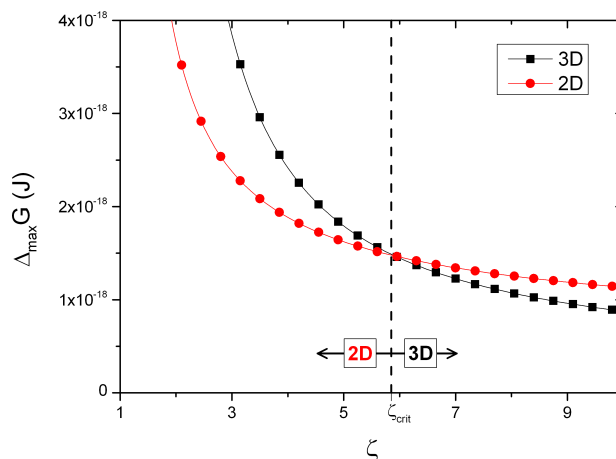
Postupem uvedeným výše vypočítáme energiovou bariéru pro 2D i 3D nukleaci jako funkci supersaturace.³ Pro jejich poměr dostáváme

$$\frac{\Delta_{\max} G_{3D}}{\Delta_{\max} G_{2D}} = \frac{\frac{8}{3} (2\sqrt{3} - 1)^3 \frac{\gamma^3 V_M^2}{(RT \ln \zeta)^2}}{4h \frac{\gamma^2 V_M}{RT \ln \zeta}} = \frac{(2\sqrt{3} - 1)^3}{3} \frac{\gamma V_M}{h RT \ln \zeta}. \quad (2.27)$$

Pro kvalitativní porovnání nehraje konkrétní tvar nukleačních center velkou roli – vede pouze ke změně číselných koeficientů. Uvažujeme-li příklad polokoule (3D) a disku výšky h (2D), má koeficient u posledního členu hodnotu $\frac{1}{3}$.

Porovnání 2D a 3D členu z rovnice 2.27 je ukázáno na obrázku 2.14. Konkrétní dosazené hodnoty jsou $\gamma = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [20], $h = 3 \text{ Å}$ (výška jedné atomové vrstvy). Pro supersaturaci nad určitou kritickou hodnotou ζ_{crit} je energeticky výhodnější 3D nukleace, pro supersaturaci v intervalu $(1, \zeta_{\text{crit}})$ je výhodnější 2D růst.

³Zde se dopouštíme dalších zjednodušení: Pro daný materiál neuvažujeme závislost povrchové energie na orientaci fazet. Do energiové bilance dále nezapočítáváme ani energii hran. Tato zjednodušení jsou obhajitelná, uvažíme-li, že při nukleaci se jedná o shluky malého množství atomů, kde jednoduchá geometrie a makroskopické veličiny (jako např. povrchové napětí) přestávají mít smysl.



Obrázek 2.14: Porovnání aktivační energie nukleace v závislosti na supersaturaci pro trojrozměrná (černě) a dvojrozměrná (červeně) nukleační centra. Existuje kritická hodnota supersaturace ζ_{crit} , při které se mění preferovaný tvar nukleačních center. Při hodnotě vyšší než ζ_{crit} je energeticky výhodnější 3D nukleace.

Z tohoto výsledku vyplývá, že směr růstu nanovláken by mohl být řízen změnou supersaturace, tedy změnou depoziční rychlosti efúzní cely. To za předpokladu, že proces nukleace je řízen termodynamicky a nikoli kineticky (tj. při dostatečné mobilitě atomů) a že při 2D nukleaci dochází k růstu nanovláknů kolmo k substrátu a pro 3D nukleaci ve směru jiném než kolmém.

Nicméně experimenty uvedené v kapitole 3.3 ve shodě s [13] a [14] podávají přesvědčivé důkazy, že nukleační teorie pro určení směru růstu polovodičových nanovláken není vhodná a výše uvedeným způsobem ji nelze použít tak, aby se shodovala s experimentem. Ukazuje se, že Ge nanovláknů rostou v určitých preferenčních směrech nezávisle na orientaci substrátu. Kolíbal v [13] a [14] sledoval růst Ge nanovláken na Ge(111) a Ge(100). Na obou substrátech pozoroval nanovláknů rostoucí ve směru $\langle 110 \rangle$ při malé depoziční rychlosti (tj. při malé supersaturaci) a $\langle 111 \rangle$ při vysoké rychlosti depozice. Tento výsledek je v rozporu s představenou nukleační teorií. Podle té by např. na substrátu Ge(100) měla pro nízkou supersaturaci růst vlákna $\langle 100 \rangle$, která vůbec nebyla pozorována. Je zajímavé, že v práci [14] byl směr růstu nanovláken měněn i v průběhu růstu, a to změnou depoziční rychlosti. Změna supersaturace tedy ovlivňuje směr růstu nanovláken, ale jiným způsobem, než předpovídá nukleační teorie.

Obrázek 2.14 lze ovšem interpretovat i jinak. Všimněme si, že hodnota kritické nukleace ζ_{crit} nabývá vysoké hodnoty (cca 6). Skutečné hodnoty supersaturace

v kapce ale nemohou být tak vysoké, nabývají mnohem nižších hodnot (ne více než 1,5 [21]). Právě nemožnost výraznějšího zvýšení supersaturace je principem VLS růstu nanovláken. Pro všechny zmíněné experimenty se tedy podle obrázku 2.14 pohybujeme v oblasti 2D nukleace, a tudíž nanovlákná (nehledě na jejich směr) rostou vrstva po vrstvě. To potvrzuje i in-situ TEM video VLS růstu Si nanovláken, na kterém je vidět postupný růst jednotlivých atomových vrstev [22]. V tomto smyslu je nukleační teorie platná.

Výsledný směr růstu nanovláken ale záleží na jiných faktorech. Důležitou (ne-li klíčovou) roli hrají dva činitele: (a) minimalizace celkové povrchové energie nanovlákná, (b) stabilita kapky na vrcholu nanovlákná.

Boční i horní stěny nanovláken jsou tvořeny fazetami. Jejich orientace je taková, aby celková povrchová energie nanovlákná byla minimální. Z výrazné preference fazet $\{111\}$ při růstu Ge nanovláken usuzují, že povrchová energie $\gamma_{\{111\}}$ této krystalové roviny musí být menší než ostatních krystalových rovin. Přesto se v literatuře uvádí, že pro germanium by měly být povrchové energie rovin $\{111\}$, $\{110\}$ a $\{113\}$ prakticky totožné ($\approx 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) a rovina $\{110\}$ by měla mít povrchovou energii jen mírně vyšší ($1,14 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) [20]. Fazety s orientací $\{110\}$ ani $\{113\}$ jsem v rámci této práce nepozoroval na žádném ze vzorků.

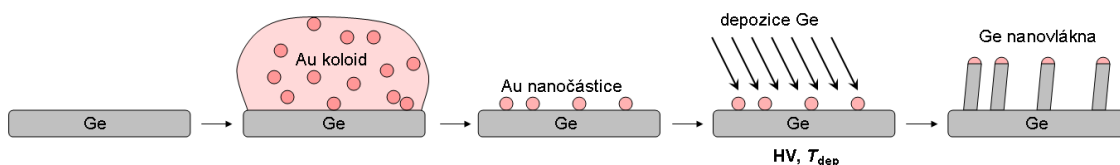
Směr růstu nanovlákná určuje i to, které fazety (a případně kolik) jsou smáčeny kapkou na vrcholu nanovlákná. Na těchto fazetách pak dochází k vlastnímu růstu. Například u vláken $\langle 110 \rangle$ je hranice mezi kapkou a pevnou fází tvořena dvěma fazetami $\{111\}$ [13]. Kapka není vždy na vrcholu vlákna statická, ale může docházet i k periodickému smáčení a ústupu z určitých fazet, jak bylo pozorováno [14]. To vede jednak k přípravě nanovláken o složitější morfologii a jednak k vysvětlení ohybu nanovláken v průběhu růstu (tzv. kinking). Co způsobuje nestabilitu kapky a jak tento proces souvisí s depozičními podmínkami (např. s rychlostí depozice) je předmětem výzkumu (jednoduchý teoretický model představen v [23]). Už nyní je však možné říci, že tento jev úzce souvisí s morfologií připravovaných nanovláken.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem diplomové práce je systematická příprava polovodičových nanovláken metodou VLS se zaměřením na germanium a dále sledování vlivu depozičních parametrů (tlak, teplota aj.) na výslednou morfologii nanovláken. Práce v mnohém navazuje na výzkum Ge nanovláken vedený Ing. M. Kolíbalem, Ph.D.[13, 14] Všechny experimenty byly provedeny v laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

3.1 Schéma experimentu

Výchozím experimentem je PVD VLS růst polovodičových nanovláken katalyzovaný zlatými nanočásticemi. Ve všech experimentech sloužil jako substrát Ge wafer, na který jsem z koloidního roztoku nanesl Au nanočástice o průměru 40 nm. Takto připravený vzorek byl vložen do vakuové komory. Po jeho zahřátí na požadovanou teplotu T_{dep} proběhla depozice polovodiče (Ge, resp. Si) z efúzní cely při různém nastavení depozičních parametrů. Následně byl vzorek ex-situ analyzován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Průběh experimentu je schematicky znázorněn na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schéma experimentu – homoepitaxní VLS růst Ge nanovláken. Germanium znázorněno šedou barvou, zlato růžovou.

Důležitými parametry depozice, jejichž vliv na výslednou morfologii nanovláken budu sledovat, jsou:

- délka depozice Au nanočástic z koloidního roztoku a jejich velikost
- délka depozice Ge a depoziční rychlost
- depoziční úhel (tj. úhel mezi normálou vzorku a směrem depozice)
- teplota vzorku
- tlak v komoře při depozici

Rozsah tlaků při depozici se pohyboval v rozmezí $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ Pa. K ohřevu vzorku bylo použito PBN topné tělísko, jehož teplota závisí na procházejícím elektrickém proudu. Pro depozici Ge byla použita efúzní cela, ve které je kalíšek s materiálem zahříván odporovým drátem. Oproti tomu v Si efúzní cele probíhal ohřev pomocí dopadu elektronů („electron bombardment“) – žhavené vlákno emituje elektrony, které jsou urychlovány směrem ke kalíšku s materiálem, kterému při dopadu předají svoji energii, a tím ho zahřejí. Kalibraci depoziční rychlosti efúzních cel a teploty vzorku se věnuje následující kapitola.

3.2 Kalibrace depoziční rychlosti a teploty vzorku

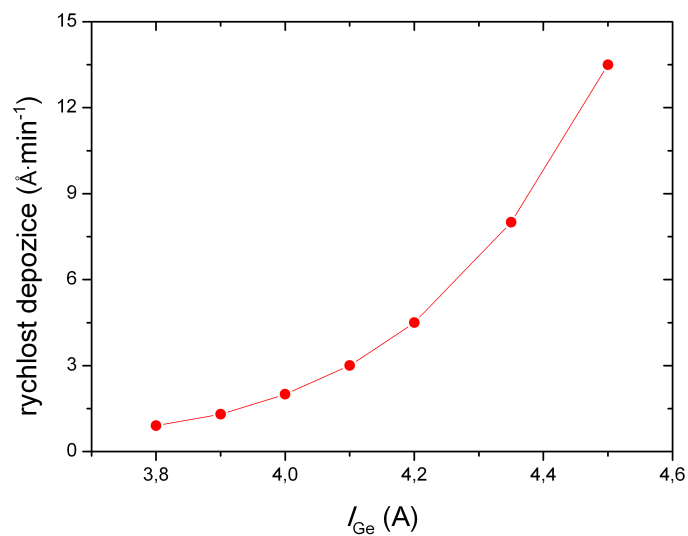
Depoziční rychlost (tj. množství materiálu dopadajícího na jednotkovou plochu vzorku za jednotku času), je určena nastavením efúzní cely a dále úhlem mezi vzorkem a směrem depozice. Ge efúzní cela je řízena proudem I_{Ge} , který prochází odporovým drátem zahřívajícím deponovaný materiál. Úhel depozice lze měnit pootočením manipulátoru se vzorkem.

Aparatura byla již dříve sestavena a používána Ing. Miroslavem Kolíbalem, Ph.D., který proměřil závislost depoziční rychlosti na proudu I_{Ge} pro depoziční úhel 60° . Uspořádání aparatury se nezměnilo, proto ve své práci používám tuto kalibraci, uvedenou na obrázku 3.2. Kalibrační hodnoty odpovídají rychlosti depozice tenké souvislé vrstvy. Lze z nich spočítat depoziční rychlost i pro jiné úhly depozice (viz kapitola 3.3.5). Kalibraci Si efúzní cely jsem převzal z [24], depozici křemíku se věnuje kapitola 3.4.

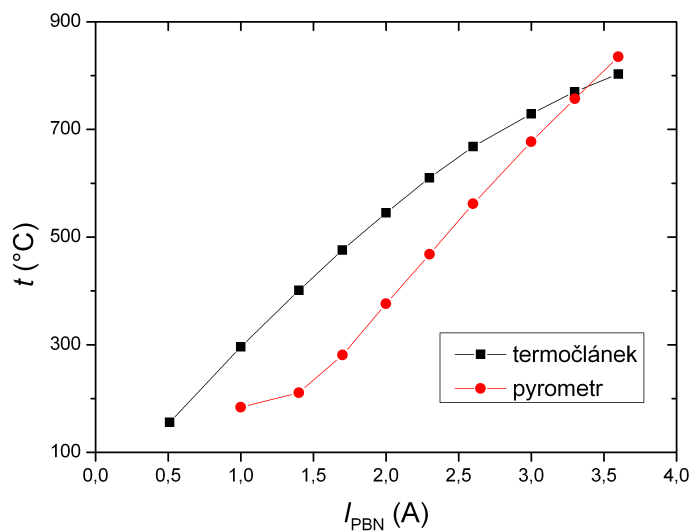
Nyní se zabývejme kalibrací teploty vzorku. Při depozici je vzorek zahříván topným PBN tělískem. Teplota PBN je určena žhavicím proudem I_{PBN} , který jím prochází. Protože vzorek a PBN tělísko jsou v přímém kontaktu, po určitém čase se jejich teploty vyrovnají. Kalibrací teploty tedy budu chápat proměření závislosti teploty vzorku na žhavicím proudu I_{PBN} .

K měření teploty vzorku jsem použil dvou nezávislých metod – termočlánek typu K připevněný ke vzorku a pyrometr. Naměřené závislosti pro Si wafer jsou ukázány na obrázku 3.3. Provedl jsem i měření teploty Ge vzorku (pouze za použití termočláneku), výsledky se shodovaly se závislostí pro křemík. Z toho vyplývá, že materiál vzorku nemá zásadní vliv na jeho teplotu (při shodném žhavení PBN tělíska).

Kalibrační křivky pro termočlánek a pyrometr se značně liší. Za přesnější považuji teplotu termočláneku – odpovídá to zkušenostem pracovníků ÚFI a navíc měřicí rozsah použitého pyrometru začíná okolo teploty 400°C , takže při nízkých teplotách neměří přesně. Tomu odpovídá i přibližování kalibračních křivek pro vyšší teploty. V dalších experimentech se tedy budu řídit kalibrační křivkou pro termočlánek.



Obrázek 3.2: Kalibrace rychlosti depozice Ge efúzní cely pro depoziční úhel 60° . I_{Ge} – žhavení efúzní cely (proud procházející odporovým drátem). Naměřil Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.



Obrázek 3.3: Kalibrace teploty v závislosti na proudu ohřívajícím PBN topné tělísko. Data byla současně měřena termočlánekem (černě) a pyrometrem (červeně).

Teplotu naměřenou termočlánkem budu udávat v jednotkách °C, avšak vzhledem k nepřesnostem měření a k možnému nedokonalému kontaktu mezi termočlánkem a vzorkem (termočlánek byl ke vzorku pouze mechanicky přitlačen) odhaduji přesnost určení teploty na ± 10 °C. Pro porovnání vzorků je důležitý vzájemný rozdíl jejich depozičních teplot (viz kapitola 3.3.3). Dále proto budu teplotu určenou z kalibrační křivky zaokrouhlovat na jednotky °C, přestože přesnost jejího určení je nižší.

3.3 Růst Ge nanovláken na Ge(111)

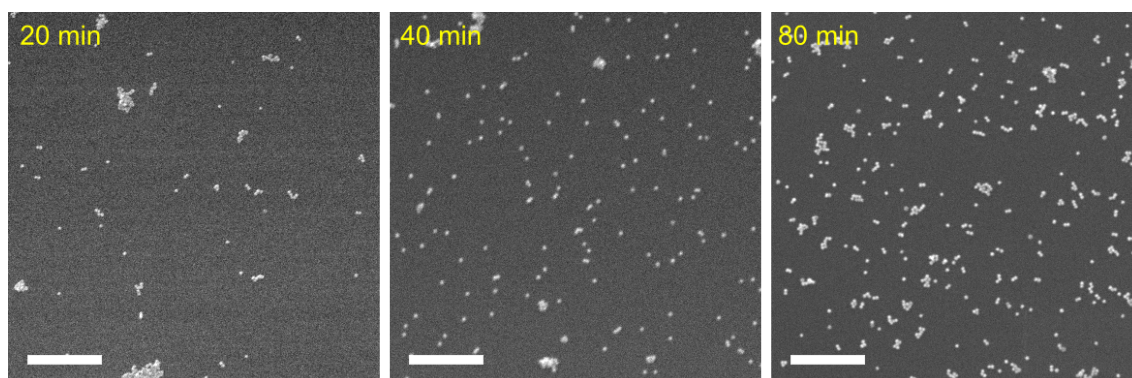
Stěžejním tématem experimentální části diplomové práce je VLS růst Ge nanovláken na substrátu Ge(111). Právě tomuto tématu se věnuje následující kapitola. První část se zabývá přípravou vzorku a depozicí Au nanočástic z koloidního roztoku. V dalších podkapitolách je zkoumán vliv depozičních parametrů na morfologii připravených nanovláken.

V následujících experimentech byl použit galliem dopovaný substrát Ge(111). Při vystavení atmosférickým podmínkám se na vzorku vytvoří vrstva oxidů GeO_x , která může být amorfni, a není tedy vhodným podkladem pro epitaxní růst nanovláken [11]. Existují dva způsoby, jak se oxidové vrstvy zbavit – je rozpustná ve vodě a lze ji rozložit tepelně. Stačí tedy vzorek ve vakuové komoře zahřát na teplotu vyšší než cca 300 °C, oxidy germania desorbují a povrch je tvořen čistým germaniem [25]. Protože růst nanovláken probíhá při teplotách 400 °C a vyšších, není nutná žádná speciální příprava vzorku před založením do vakuové komory.

3.3.1 Depozice Au nanočástic z koloidního roztoku

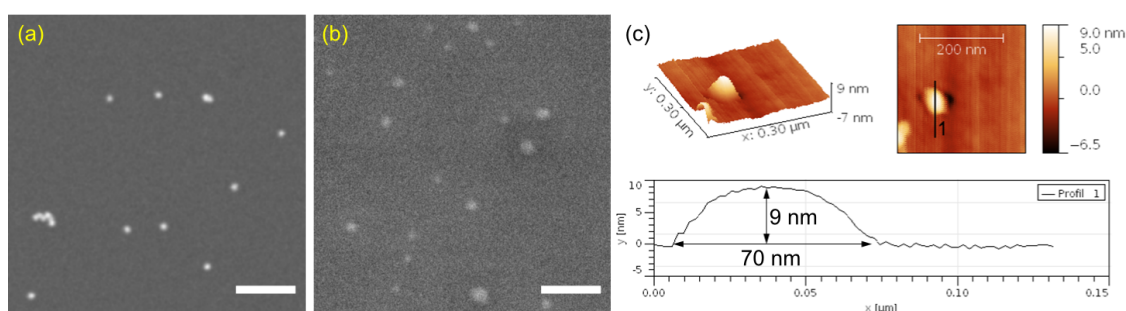
Prvním krokem experimentu je depozice Au částic na Ge substrát (viz schéma na obrázku 3.1). Použil jsem komerčně dostupný koloidní roztok Au nanočástic o průměru 40 nm. Do koloidního roztoku jsem vždy přidal kyselinu chlorovodíkovou, která zajistí lepší přilnavost nanočástic ke vzorku, a to v poměru $1,2 \mu\text{l}$ 5% HCl ku $450 \mu\text{l}$ koloidního roztoku (přilnavostí Au koloidních nanočástic na povrchu polovodiče v závislosti na pH se zabývá [26]).

Výsledná koncentrace Au nanočástic na povrchu vzorku závisí na čase, po který je vzorek ponořen v koloidním roztoku. Jak je ukázáno na obrázku 3.4, čím delší čas, tím vyšší je koncentrace. Při vyšších koncentracích mají částice tendenci se shlukovat. Agregace nanočástic byla nicméně pozorována na všech vzorcích. I různá místa téhož vzorku se vzájemně lišila jak koncentrací, tak množstvím a velikostí shluků. Vždy se ale na vzorku vyskytovaly i jednotlivé nanočástice. Obecně lze říci, že s delším časem koncentrace nanočástic rostla.



Obrázek 3.4: Koncentrace Au nanočástic na Ge(111) pro různou dobu působení koloidního roztoku. S časem se koncentrace zvětšuje. Délka měřítka 1 μm .

Druhým krokem experimentu je přesun vzorku do vakuové komory a zahřátí na teplotu depozice. Abych zjistil, jak se po zahřátí změní tvar Au nanočástic, provedl jsem tento krok a analyzoval vzorek pomocí SEM a AFM (obrázek 3.5). Částice z koloidního roztoku jsem deponoval 30 min, poté jsem vzorek jsem zahříval 65 min na 490 °C (stejně jako před depozicí Ge v dalších experimentech). Po zahřátí a následném ochlazení (obr. 3.5 b, c) došlo ke změně tvaru nanočástic – z původní koule se stala spíše kulová úseč. Částice po roztavení smáčí povrch vzorku, její průměr se zvětší, výška se sníží. AFM profil reprezentativní částice je ukázán na obrázku 3.5 (c). Částice, které byly už před zahřátím agregované, se spojily do útvarů o větším průměru (v závislosti na počtu agregovaných částic). Z analýzy pořízených snímků a profilů jednotlivých částic vyplývá, že průměr Au nanočástic po zahřátí dosahuje hodnot 60–200 nm, s maximem mezi 80 a 120 nm. S rostoucím poloměrem



Obrázek 3.5: SEM snímky Au nanočástic na Ge substrátu (a) před zahřátím, (b) po zahřátí na teplotu depozice. Zahříváním dochází k rozšíření průměru a snížení výšky zlatých nanočástic. Agregované částice se spojí v jednu větší. Oba snímky pořízeny při pokojové teplotě, délka měřítka 500 nm. (c) AFM profil vybrané Au částice.

se zvětšuje i výška částic tak, aby zůstal zachován poměr výšky a průměru v rozmezí 0,06–0,15 pro malé částice (průměr do 100 nm) a 0,15–0,22 pro větší částice (o průměru 100–200 nm).

Průměr těchto částic nám dává první odhad očekávaného průměru nanovláken. Musíme ale mít na paměti, že tvar Au částic v kapalném stavu (jako je tomu při růstu nanovláken) se může lišit od pevného stavu za pokojové teploty, při které byla provedena zmíněná měření.

Průměr nanovláken lze jistě ovlivnit použitím koloidních částic jiných (menších) rozměrů. Nicméně díky Ostwaldovu zrání, které je příčinou agregace, budou výsledné kapalně Au kuličky větší než nanosené koloidní nanočástice, a průměr nanovláken se tedy výrazněji nezmenší. K tomu by došlo pouze tehdy, kdyby koncentrace koloidních nanočástic byla natolik malá, že by jejich vzájemná vzdálenost přesahovala difuzní délku Au atomů. Pak by se v okolí koloidních částic vyskytovalo malé množství materiálu, který by mohly pohltit, a tím zvětšit svoji velikost. Očekávaným výsledkem by tedy byly kapalně Au ostrůvky, jejichž velikost by odpovídala původním koloidním nanočásticím. Tyto Au kapky by následně katalyzovaly růst nanovláken o menším průměru, než v případě vysoké koncentrace koloidních částic.

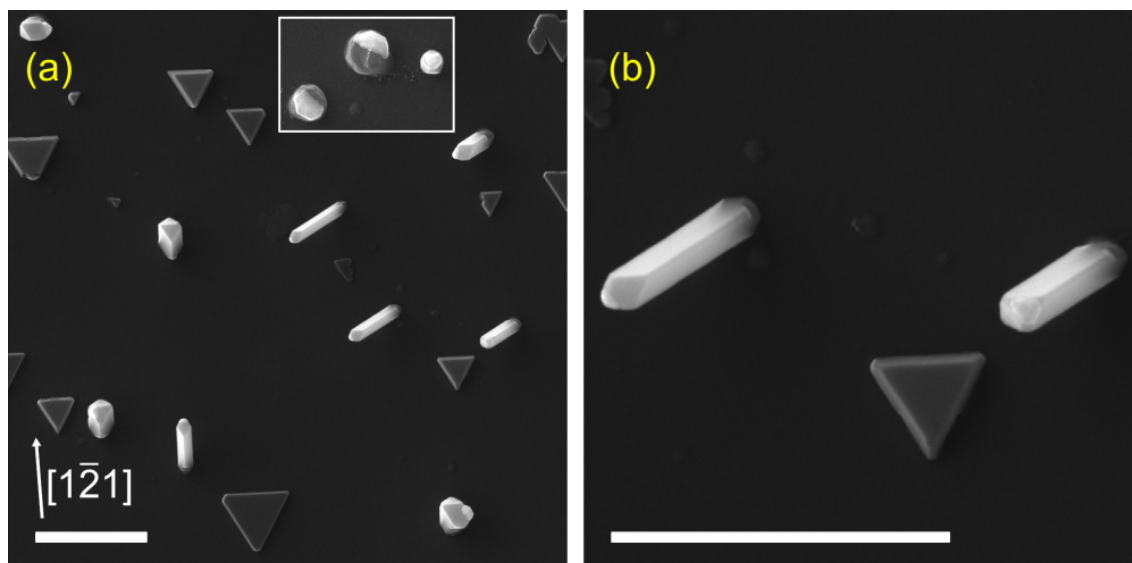
3.3.2 Výchozí experiment

Třetím krokem experimentu (po nanesení Au částic a zahřátí vzorku) je už vlastní depozice germania. Probíhala ve vakuové komoře za podmínek vysokého vakua (HV) – tlak při depozici dosahoval hodnot $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ Pa. Vzorek byl při depozici udržován na konstantní teplotě pomocí PBN topného tělíska.

Nyní představím výchozí experiment, který mi bude sloužit jako reference pro srovnání s dalšími vzorky. Parametry depozice jsou shrnuty v tabulce 3.1. Snímky vzorku z elektronového rastrovacího mikroskopu jsou představeny na obrázku 3.6.

Tabulka 3.1: Depoziční parametry výchozího experimentu. Pro depozici Au částic uvádím jejich průměr a dobu ponoření vzorku do koloidního roztoku. Pro depozici Ge je zaznamenán depoziční úhel, délka depozice, depoziční rychlost a odpovídající tloušťka vrstvy (v tomto pořadí). Tlak v komoře v průběhu depozice germania mírně klesal – hodnota v tabulce odpovídá začátku depozice.

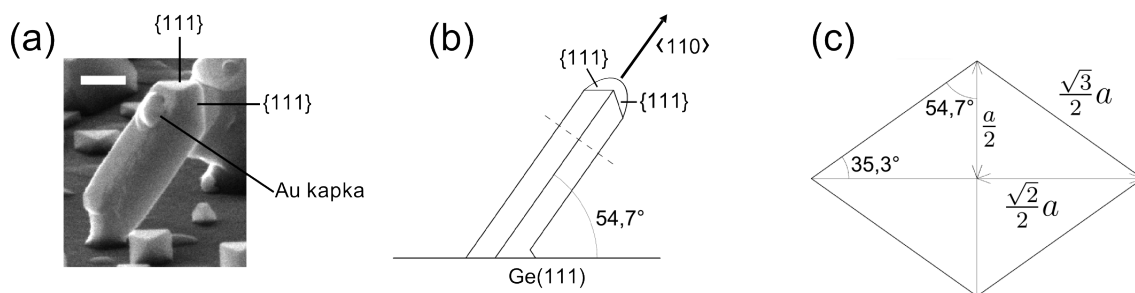
Depozice Au nanočástic	ϕ 40 nm, 30 min
Depozice Ge	60°, 90 min, $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$, 405 Å
Teplota vzorku	506 °C
Tlak	$8 \cdot 10^{-5}$ Pa



Obrázek 3.6: SEM snímky Ge nanovláken na substrátu Ge(111) – pohled shora. Nanovlákná rostou v krystalografických směrech $\langle 110 \rangle$. Mezi nanovlákný se vyskytují dva typy útvarů – ploché Ge trojúhelníčky kopírující orientaci substrátu a kulové ostrůvky s připojenou Au–Ge kapkou (výřez v obrázku (a)). Délka měřítka $1 \mu\text{m}$ (měřítko platí i pro vložený obrázek).

Po depozici germania při uvedených parametrech se na vzorku vytvořily různé typy útvarů. Na celém vzorku se vyskytovaly ploché trojúhelníkové Ge ostrůvky, jejichž orientace odpovídá substrátu Ge(111) – viz obrázek 3.6. Tyto ostrůvky mají různou velikost. Většina má tvar trojúhelníku s ostrými vrcholy, některé přecházejí spíše do tvaru šestiúhelníku nebo neúplného trojúhelníku. To vše při zachování symetrie kopírující substrát. Tyto trojúhelníkové ostrůvky se vyskytují v místech, kde nebyly přítomné Au částice. V nepřítomnosti zlata tedy deponované Ge atomy nukleují preferenčně to takovýchto útvarů. To odpovídá i výsledkům mé bakalářské práce [27].

Dále se na vzorku hojně vyskytují Ge útvary kulového tvaru s Au kapkou na povrchu (viz vložený obrázek v 3.6 a) a typickým průměrem 200 – 400 nm. Růst těchto útvarů je katalyzován přítomností zlata. Z velikosti připojené zlaté kapky lze vyvodit, že tyto útvary vznikají v místech, kde se nacházely větší shluky Au nanočástic a zlatá kapka byla příliš velká pro růst nanovlákná. Podobné útvary menších velikostí (100 – 200 nm) se na vzorku vyskytují také – zlatá kapka sice katalyzuje růst v jednom směru, ale je stále v kontaktu i se substrátem. Útvar zůstává kulový nebo se „plazí“ po povrchu. Tyto útvary – „nepovedená nanovlákná plazící se po povrchu“ – předpovídá i model [23].

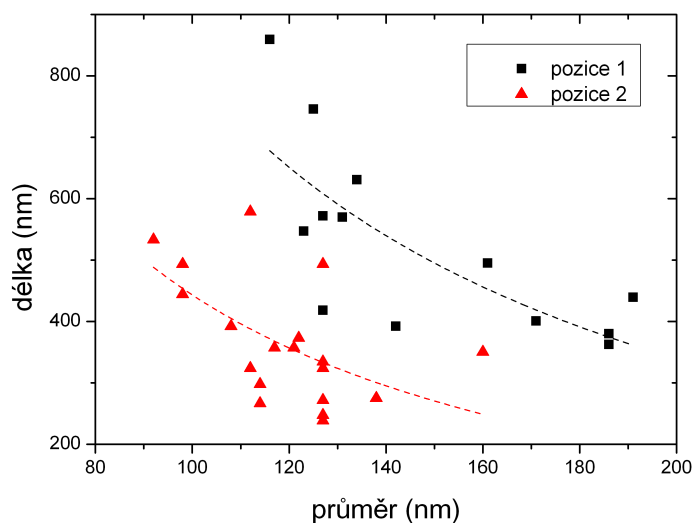


Obrázek 3.7: Morfologie Ge nanovlákná rostoucího ve směru $\langle 110 \rangle$. (a) SEM snímek pořízený pod náklonem 75° . Délka měřítka 200 nm. (b) Schematický náčrt – boční pohled. Všechny čtyři boční stěny nanovlákná mají orientaci $\{111\}$. Vrchol je tvořen dvěma fazetami $\{111\}$ tvaru rovnostranného trojúhelníka. Úhel mezi osou nanovlákná a povrchem je $54,7^\circ$. Pata nanovlákná je tvořena piedestalem, rostoucím původně ve směru $\langle 110 \rangle$. (c) Geometrie průřezu nanovlákná. Rovina řezu naznačena v (b) přerušovanou čarou.

Na vzorku byla pozorována i očekávaná nanovlákná (obr. 3.6). Jejich koncentrace na různých místech vzorku ovšem nebyla konstantní, někde se nanovlákná nevyskytovala vůbec. Nutno podotknout, že i koncentrace a velikost výše zmíněných útvarů se na různých místech vzorku lišila, patrně v závislosti na lokálních depozičních podmínkách (koncentrace Au nanočástic a jejich případné shluky, lokální teplota, možné defekty substrátu, mírně jiný tok Ge atomů v závislosti na namíření na Ge celu). V následujícím textu budu při analýze nanovláken vždy vybírat ta místa vzorku, kde je jejich koncentrace nejvyšší.

Z analýzy SEM snímků vyplývá, že pozorovaná nanovlákná rostou výhradně ve třech směrech. Při pohledu shora svírají nanovlákná mezi sebou vždy úhel 120° (na obrázku 3.6(a) lze vidět dva ze tří směrů růstu nanovláken). Z bočních pohledů je patrné, že úhel mezi osou nanovlákná a rovinou substrátu je cca 55° (ilustrační obrázek viz 3.7(a) – pořízeno na jiném vzorku). Pozorovaná nanovlákná tedy rostou v krystalografickém směru $\langle 110 \rangle$, což souhlasí i s dostupnou literaturou (viz kapitola 2.1).

Přestože průměr a délka jednotlivých nanovláken se liší, jejich tvar je prakticky shodný a je znázorněn na obrázku 3.7(b). Každé nanovlákná má čtyři boční stěny s orientací $\{111\}$. Průřez nanovlákná $\langle 110 \rangle$ má tvar kosočtverce, jeho geometrie je ukázána na obrázku 3.7(c). Vrchol nanovlákná není kolmý ke směru růstu, ale je tvořen dvěma fazetami $\{111\}$ tvaru rovnostranného trojúhelníka. Ty vzájemně svírají úhel 109° a jsou symetrické vůči ose nanovlákná. Jedna z nich je rovnoběžná s rovinou substrátu. Při růstu nanovlákná tekutá kapka současně smáčí tyto dvě



Obrázek 3.8: Závislost délky nanovláken na jejich průměru pro dvě různá místa na vzorku. Délka nanovláken s průměrem klesá. Přerušované čáry znázorňují předpokládanou závislost $\frac{1}{r}$ (viz kap. 2.1). Rozdíl mezi naměřenými daty je pravděpodobně způsobem odlišnými lokálními podmínkami v různých částech vzorku. Černá data odpovídají obrázku 3.6.

horní fazety, a tak dochází k růstu ve směru $\langle 110 \rangle$. Po zchlazení dojde ke ztuhnutí kapky, při kterém se zmenší její objem. To je způsobeno precipitací Ge atomů na rozhraní kapky a nanovlákná. Tuhá kapka je pak tvořena pouze atomy zlata a může zůstat na kterékoli z těchto fazet. Oba případy lze vidět na obrázku 3.6 (b) (kapka je příliš malá na to, aby zůstala na obou fazetách). Nanovláknko může kapku ztratit i v průběhu růstu (viz např. obr. 3.7 a). Tím dochází k zastavení růstu a v důsledku k širší distribuci délek nanovláken pro dané parametry depozice.

Při daných parametrech depozice byla pozorována nanovláknka různých délek a průměrů. U představeného vzorku se jejich délka pohybovala mezi 240 a 860 nm, průměr mezi 90 a 190 nm. Průměr nanovláken tedy dobře odpovídá průměru Au kapky (60–200 nm) – viz kapitola 3.3.1. Rozsah délek a průměrů se na různých místech vzorku mírně lišil (v závislosti na lokálních podmínkách). Pro každé konkrétní místo vzorku ale platí, že s menším poloměrem se délka nanovláknka zvětšuje. To odpovídá dřívějším PVD experimentům, jak bylo uvedeno v kapitole 2.1. Graf závislosti délek nanovláken na jejich průměru pro dvě různá místa na vzorku je znázorněna na obrázku 3.8.

3.3.3 Vliv teploty na morfologii nanovláken

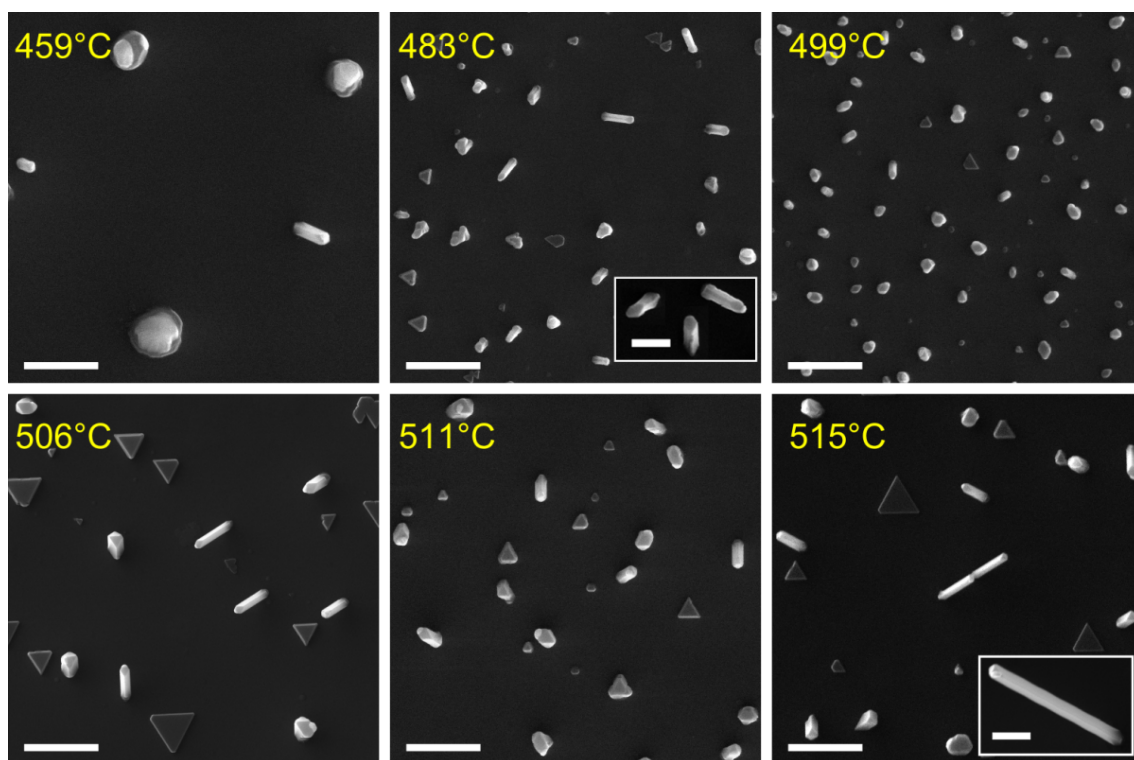
Jak jsem již uvedl v kapitole 2.1, jedním z klíčových parametrů depozice je teplota substrátu. Experimenty i difuzní modely ukazují, že nanovlákná mohou růst pouze v omezeném rozsahu teplot. Při nízkých teplotách je difuzní délka atomů adsorbovaných na povrchu příliš malá na to, aby dosáhly vrcholu nanovlákná a přispěly k jeho růstu. Naopak pro vysoké teploty se zvyšuje pravděpodobnost desorpce atomů ze vzorku, což opět snižuje rychlost růstu nanovlákná. Závislost rychlosti růstu nanovlákná na teplotě má tedy jedno maximum pro určitou optimální teplotu (viz obr. 2.5). Ta má pro homoepitaxní růst Ge nanovláken dosahovat hodnot 400–430 °C [4, 6, 13].

Nicméně nanovlákná představená v předchozí kapitole (výchozí experiment) byla připravena za vyšší teploty, konkrétně 506 °C. Proto se nyní zaměřím na vliv teploty substrátu s cílem nalézt minimální, maximální a optimální teplotu růstu nanovláken.

V následující sérii experimentů byly parametry depozice stejné jako pro referenční vzorek z kapitoly 3.3.2. Měnil jsem pouze teplotu substrátu. Pro jednotlivé vzorky se mírně lišil i tlak depozice ($8 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ Pa, pro teplotu 511 °C dosahoval $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Vliv tlaku na změnu morfologie nanovláken nebyl pozorován.

SEM snímky vzorků připravených za různých teplot jsou představeny na obrázcích 3.9 a 3.10. Růst nanovláken byl pozorován v rozsahu teplot 459–515 °C. Všechna nanovlákná rostla ve směru $\langle 110 \rangle$, jejich morfologie je tedy shodná s nanovláknými představenými v kapitole 3.3.2. Při teplotě 529 °C se už nanovlákná na vzorku nevykytovala. Pozorovaná šířka teplotního okna pro růst Ge nanovláken je 56 °C. Tento výsledek se velmi přesně shoduje s článkem [6], kde se pro růst Ge nanovláken na Ge(111) udává šířka teplotního okna 55 °C. Liší se ovšem konkrétní hodnoty teplot, v článku je to 375–430 °C. Naměřené teplotní okno je tedy stejně široké, ale posunuté o 85 °C.

Co je příčinou tohoto rozdílu? Jistá odchylka může být způsobena odlišnými parametry depozice, ale to určitě nevysvětluje celý rozdíl. Vzhledem ke shodě v šířce teplotního okna se nabízí vysvětlení, že sice relativní změnu teploty měřím přesně, ale referenční bod je posunutý do vyšších teplot o cca 85 °C. Tomu by odpovídala i publikovaná literatura, ve které se optimální teplota růstu Ge nanovláken (neplést s celým teplotním oknem) udává v rozmezí 400–430 °C. Kalibraci teploty se věnovala kapitola 3.3.3. Zde jen připomeňme, že teplota byla měřena dvěma nezávislými metodami, ale výsledky pro pyrometr byly vyloučeny jako nespolehlivé. Nicméně pyrometr opravdu ukazoval nižší teplotu, než v případě měření termočlánkem. Špatný kontakt mezi termočlánkem a vzorkem můžeme vyloučit, ten by naměřenou teplotu naopak snižoval. Bylo by vhodné provést nezávislé měření teploty vzorku a podle něj zkalibrovat termočlánek. To ovšem z časových důvodů nebylo možné. Prozatím

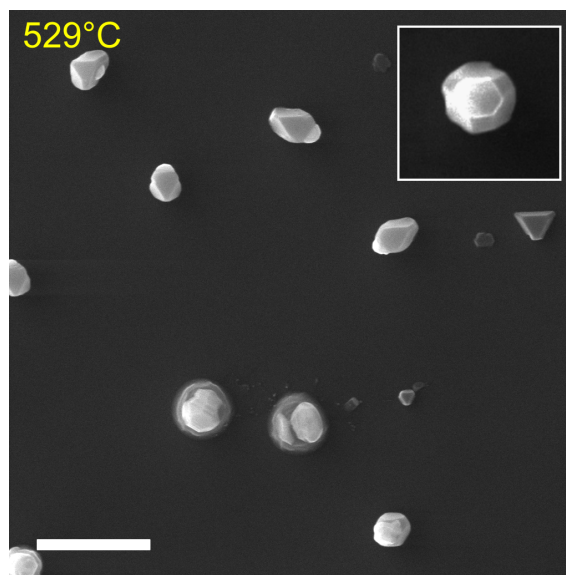


Obrázek 3.9: SEM snímky Ge nanovláken na substrátu Ge(111) pro různé teploty vzorku při depozici. Všechna nanovlákná rostou ve směru $\langle 110 \rangle$. Teplota depozice ovlivňuje délku nanovláken, ta rostou pouze v rozmezí 459 – 515 °C. Při teplotách nižších než 499 °C se vyskytují nanovlákná s defekty, příp. se zužují (výřez v obr. 483 °C). Při teplotě 515 °C výjimečně rostou i výrazně delší nanovlákná (viz výřez). Délka měřítko 1 μm , ve výřezech 300 nm.

musí stačit upozornění, že teplota uváděná v této práci může být systematicky vyšší o 85 °C oproti skutečné. Pro naplnění cílů práce je nicméně důležitější relativní srovnání depozičních parametrů a z nich vyplývající změna morfologie nanovláken. Proto i nadále budu pracovat s teplotní kalibrací pro termočlánky z kapitoly 3.3.3.

Nyní už přistupme k popisu jednotlivých vzorků představených na obrázku 3.9. Budu je označovat podle teploty při depozici. Předem upozorňuji, že ne vždy se nanovlákná vyskytovala na celém vzorku se stejnou koncentrací. Na různých místech vzorku se lišila i jejich délka a průměr (viz např. obr. 3.8). Proto budu pro vzájemné srovnání vybírat ta místa vzorku, kde je koncentrace nanovláken největší a kde jejich délka a průměr jsou reprezentativní pro daný vzorek (tzn. vyskytují se nejčastěji).

Na vzorku 459 °C se nanovlákná vyskytovala zcela výjimečně. Na povrchu převažují ostatní útvary – kulové ostrůvky s Au–Ge kapkou, ploché Ge trojúhelníčky a útvary „plazící se“ po povrchu. Dále se na vzorku nachází i oblasti s malými Ge



Obrázek 3.10: SEM obrázek vzorku připraveného při depoziční teplotě 529 °C. Na vzorku se nevyskytují žádná nanovlákná. Nově se zde objevují Au ostrůvky s fazetami na povrchu pokryté vrstvou germania a Ge ostrůvky trojčetné symetrie s Au–Ge kapkou na vrcholu (výřez). Délka měřítka 1 μm (měřítko platí i pro vložený obrázek).

ostrůvky (o průměru desítek nm), které byly v hojnější míře pozorovány při ještě nižších teplotách depozice. Teplotu 459 °C tedy budu považovat za minimální, při které dochází k růstu nanovláken.

Při teplotě 483 °C se už nanovlákná vyskytují na celém vzorku a jejich koncentrace je vyšší. Jejich průměr dosahoval 80 až 140 nm, délka 240 až 700 nm. Velká část nanovláken ale vykazovala defekty a odchylky od ideálního tvaru – viz vložený obrázek v 3.9. Některá nanovlákná se zužovala, jiná měla zvrásněné boční stěny nebo nerovné hrany, další vykazovala šestiúhelníkový průřez namísto kosočtvercového. Teplota 483 °C je tedy dostatečná pro růst nanovláken obecně, je však stále příliš nízká pro dosažení pravidelného tvaru představeného na obrázku 3.7.

Vzorek 499 °C vykazuje zvláštní chování. Nanovlákná se opět vyskytovala rovnoměrně na celém vzorku, jsou ale nápadně kratší (max. délka 300 nm). Jejich průměr se pohybuje mezi 90 a 120 nm. Na vzorku se vyskytuje velké množství kulových ostrůvků s Au–Ge kapkou na povrchu.

Vzorek 506 °C je referenčním vzorkem, byl tedy podrobněji analyzován v kapitole 3.3.2. Stěny nanovláken jsou rovné, bez defektů. Délka nanovláken byla 240 – 860 nm, průměr 90 – 190 nm.

Teplota 511 °C – nanovlákná na celém vzorku, průměr 140 – 165 nm, délka 270 – 490 nm. Bez defektů. Nanovlákná jsou kratší než u předchozího vzorku.

Teplota 515°C je nejvyšší, při které rostla nanovlákná. Ta jsou opět bez defektů. Délka většiny nanovláken dosahovala 300–830 nm, průměr 90–195 nm. Výjimečně byla pozorována i výrazně delší nanovlákná (viz vložený obrázek – délka 1910 nm, průměr 115 nm).

Na vzorku 529°C (obrázek 3.10) žádná nanovlákná pozorována nebyla. Tato teplota je tedy pro jejich růst příliš vysoká. Na povrchu se kromě výše zmíněných kulových a trojúhelníkových ostrůvků vyskytovaly dva další typy útvarů. Prvním jsou Au krystalky s fazetami na povrchu, pokryté tenkou vrstvou germania. Podobné útvary se vyskytovaly i na vzorcích připravených za nižší teploty (viz např. obr. 3.9, 459°C), tam ale nikdy nebyl přechod mezi fazetami tak ostrý a zřetelný. Mimo teplotní okno pro růst nanovláken jsou tedy tyto Au dómy (ať už fazetované nebo ne) poměrně časté. Druhým typem útvarů jsou ostrůvky s trojčetnou symetrií a Au–Ge kapkou na vrcholu (vložený obrázek v 3.10). Boční stěny jsou tvořeny dvěma typy fazet. Tvar těchto ostrůvků připomíná nanovlákná rostoucí ve směru $\langle 111 \rangle$ [14], ale v tomto případě výška ostrůvků nepřesahuje jejich průměr. O nanovlákná se tedy nejedná. Při vyšší depoziční rychlosti a delším růstu (viz kapitola 3.3.6, obrázek 3.16) se výška těchto útvarů zvětšuje, přičemž směr růstu zůstává $\langle 111 \rangle$.

Z porovnání vzorků na obrázku 3.9 vyplývá, že délka připravených nanovláken se s teplotou nemění monotónně, ani nemá jeden výrazný extrém. Naopak vidíme kolísání délky – u vzorků 499°C a 511°C jsou nanovlákná kratší než pro 483°C , 506°C a 515°C . Při zopakování experimentů jsem došel ke srovnatelným výsledkům – závislost délky nanovláken na teplotě nemá výrazné maximum. Představené chování neodpovídá modelu popsanému v kapitole 2.1. Co je příčinou tohoto rozporu, zůstává otázkou. Z žádného fyzikálního principu nevyplývá, že by uvedená závislost měla mít více lokálních maxim. Obecně však platí, že pro teploty 506°C a vyšší mají nanovlákná pravidelný tvar bez defektů a nezuzují se. Nejdelší nanovlákná byla připravena při teplotě 506°C , mírně kratší při 515°C .¹

Z výše uvedeného vyplývá, že růst Ge nanovláken na Ge(111) probíhá při teplotě substrátu $459–515^{\circ}\text{C}$. Všechna nanovlákná mají orientaci $\langle 110 \rangle$. Optimální teplota substrátu při depozici je cca 506°C . To je důvodem, proč byl jako referenční vzorek v kapitole 3.3.2 vybrán a popsán právě vzorek 506°C . Tento vzorek bude použit jako reference i v dalších kapitolách, kde bude depozice probíhat při zjištěné optimální teplotě 506°C a měněny budou jiné depoziční parametry.

¹Provedl jsem i podobnou sérii experimentů pro nižší depoziční rychlost ($3\text{ Å}\cdot\text{min}^{-1}$) a jinou pozici vzorku vůči efúzní cele. Za těchto podmínek rostla nejdelší nanovlákná pro teploty okolo 510°C , což potvrzuje optimální teplotu depozice v rozmezí $506–515^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Vliv depoziční rychlosti na morfologii

Důležitým parametrem depozice, který může zásadně ovlivnit morfologii útvarů na vzorku, je depoziční rychlost. Ta je řízena nastavením efúzní cely a natočením vzorku vůči směru dopadajících částic. Jak bylo popsáno v kapitole 2, zvýšením depoziční rychlosti se sice zvýší množství částic dopadajících na vzorek, zároveň se ale sníží jejich difuzní délka díky větší pravděpodobnosti nukleace (rovnice 2.6). Tyto dva faktory vzájemně působí proti sobě, výsledný vliv na morfologii nanovláken tedy může být komplikovaný.

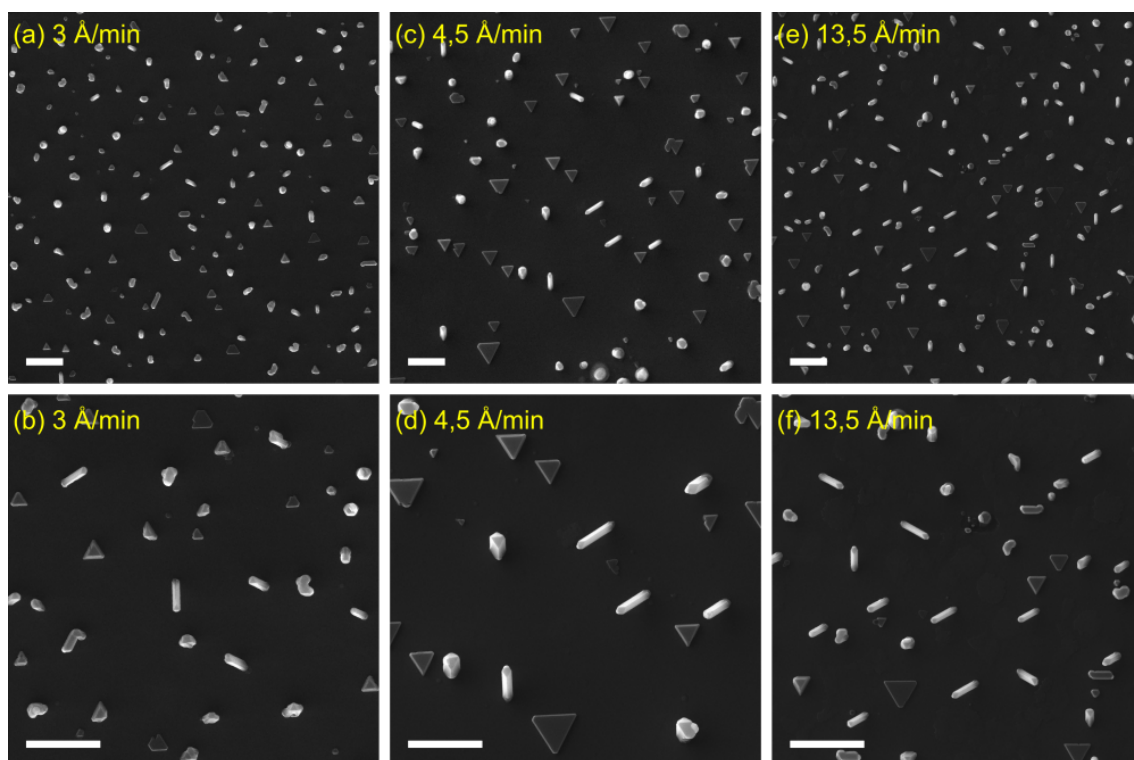
Budu porovnávat tři vzorky, připravené při různé depoziční rychlosti – $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$, $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ a $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Doba depozice byla upravena tak, aby celkové množství nadeponovaného germania bylo pro všechny vzorky stejné – odpovídá vrstvě o tloušťce 405 Å . Depozice probíhala při optimální teplotě získané v předchozí kapitole, tj. 506°C . Ostatní depoziční parametry zůstaly stejné jako v předchozích experimentech.

Na všech vzorcích se vyskytují útvary pozorované ve výše popsáných experimentech. Nanovlákná opět rostou výhradně ve směru $\langle 110 \rangle$. Liší se ale jejich velikost a koncentrace na vzorku. Ke vzájemnému porovnání slouží obrázek 3.11 a tabulka 3.2. Je patrné, že nejvyšší koncentrace nanovláken i ostrůvků mezi nimi je dosažena pro nejvyšší rychlost depozice. To je ve shodě s teorií – při větší rychlosti depozice na vzorek dopadá více částic a zvyšuje se tedy pravděpodobnost „srážky“ a vytvoření nukleačního zárodku. Nejnižší koncentrace byla překvapivě pozorována pro střední depoziční rychlost. Závislost koncentrace nanovláken na depoziční rychlosti tedy není monotónní.

Jistou výjimečnost vzorku se střední rychlostí depozice potvrzuje i porovnání rozměrů nanovláken. Obrázek 3.12 názorně ukazuje, že rozsah délek i průměrů se pro nejvyšší a nejnižší depoziční rychlost téměř shoduje (při nejvyšší rychlosti jsou nanovlákná mírně delší a užší). Zato prostřední vzorek se nápadně odlišuje větším průměrem i délkou nanovláken (až 860 nm). Menší koncentrace zde odpovídá větším rozměrům nanovláken.

Jestliže je naším cílem co nejvyšší koncentrace nanovláken, měli bychom volit depoziční rychlost $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Pokud preferujeme délku nanovláken, vybereme si rychlost depozice $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Protože difuzní délka atomů závisí jak na teplotě, tak na depoziční rychlosti (viz kapitola 2.2), je možné, že pro rychlost $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ existuje jiná optimální teplota, při které by nanovlákná rostla delší. Nicméně pro depoziční rychlosti 3 a $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ zůstává optimální teplota depozice stejná.

Jak bylo uvedeno, koncentrace a délka nanovláken závisí kromě koncentrace Au částic (což je důležitý faktor) i na rychlosti nukleace (resp. počtu nukleačních zárodků) a souvisí s difuzní délkou atomů Ge. Získané výsledky naznačují, že de-

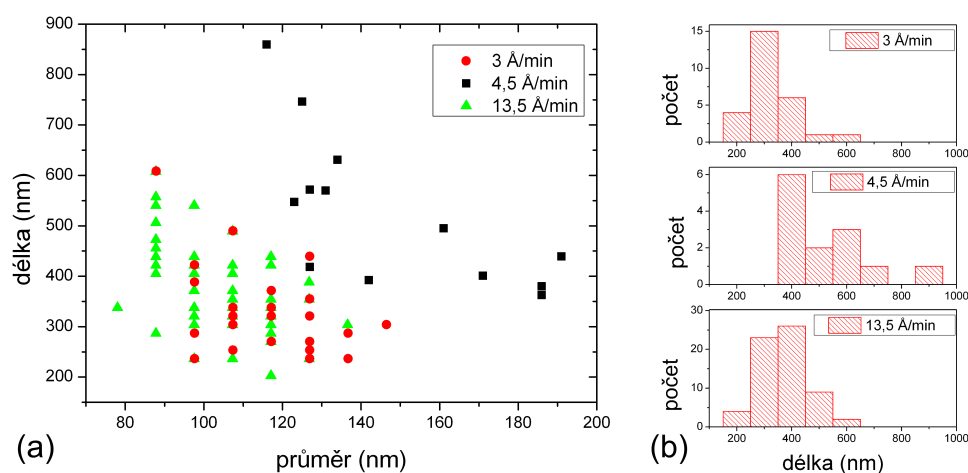


Obrázek 3.11: Porovnání SEM snímků Ge nanovláken pro depoziční rychlost $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ (a, b), $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ (c, d) a $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ (e, f). Na všechny vzorky bylo naneseno stejné množství Ge, odpovídající vrstvě o tloušťce 405 Å . Horní řada slouží pro porovnání koncentrace nanovláken, spodní pro porovnání jejich morfologie. Délka měřítka $1 \mu\text{m}$.

poziční rychlost $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ je příliš nízká pro růst nanovláken – jejich délka je ve srovnání s ostatními vzorky nejmenší. Pro malé depoziční rychlosti by difuzní délka deponovaných atomů neměla být výrazně omezena nukleací Ge ostrůvků na povrchu, a proto by se podle rovnice 2.6 měla pro nižší rychlosti depozice zvětšovat. Výsledkem by byla nejdelší nanovláčka pro nejnižší depoziční rychlosti. Takové chování není pro rychlost $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ pozorováno. Jak jsem poznamenal v úvodu k této kapitole, s nižší rychlostí depozice se zároveň snižuje celkové množství atomů na povrchu. Je možné,

Tabulka 3.2: Přehled parametrů Ge nanovláken připravených při různé depoziční rychlosti.

Rychlost depozice	Koncentrace	Rozsah délek	Rozsah průměrů
$3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$	$0,32 \mu\text{m}^{-2}$	240 – 610 nm	90 – 150 nm
$4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$	$0,15 \mu\text{m}^{-2}$	360 – 860 nm	120 – 190 nm
$13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$	$0,68 \mu\text{m}^{-2}$	200 – 610 nm	80 – 140 nm



Obrázek 3.12: (a) Závislost délky připravených nanovláken na jejich průměru pro různé depoziční rychlosti. Celkové množství deponovaného germania je u všech vzorků stejné. Při depoziční rychlosti $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ dosahuje délka nanovláken i jejich průměr nápadně vyšších hodnot. (b) Histogram délek nanovláken pro jednotlivé depoziční rychlosti. Analyzovaná oblast vzorků odpovídá horní řadě snímků na obrázku 3.11.

že při depoziční rychlosti $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ je už koncentrace Ge atomů příliš nízká, do Au–Ge kapky se jich začleňuje malé množství a supersaturace kapky nedosahuje hodnot potřebných k nukleaci a následnému růstu nanovláken. Z těchto úvah vyplývá, že podobně jako existuje optimální teplota růstu nanovláken, existuje i optimální depoziční rychlost, při které je rychlost růstu nanovláken nejvyšší. Znovu ale musím zdůraznit, že významný vliv na koncentraci (i délku) nanovláken má koncentrace Au nanočástic deponovaných z koloidního roztoku. Tu lze řídit délkou ponoření vzorku do roztoku, i tak se ale na různých místech vzorku koncentrace lišila a často docházelo k agregaci částic.

Očekávaným závislostem z kapitoly 2.2, kdy délka nanovláken s depoziční rychlostí klesá a koncentrace ostrůvků na povrchu roste, odpovídají vzorky připravené při rychlostech $4,5$ a $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Proto jsou tyto depoziční rychlosti pro růst Ge nanovláken vhodnější než $3 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$.

Vzorek připravený při depoziční rychlosti $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ dále použiji v kapitole 3.3.6, která se bude věnovat závislosti délky nanovláken na době deposice.

3.3.5 Závislost morfologie na depozičním úhlu

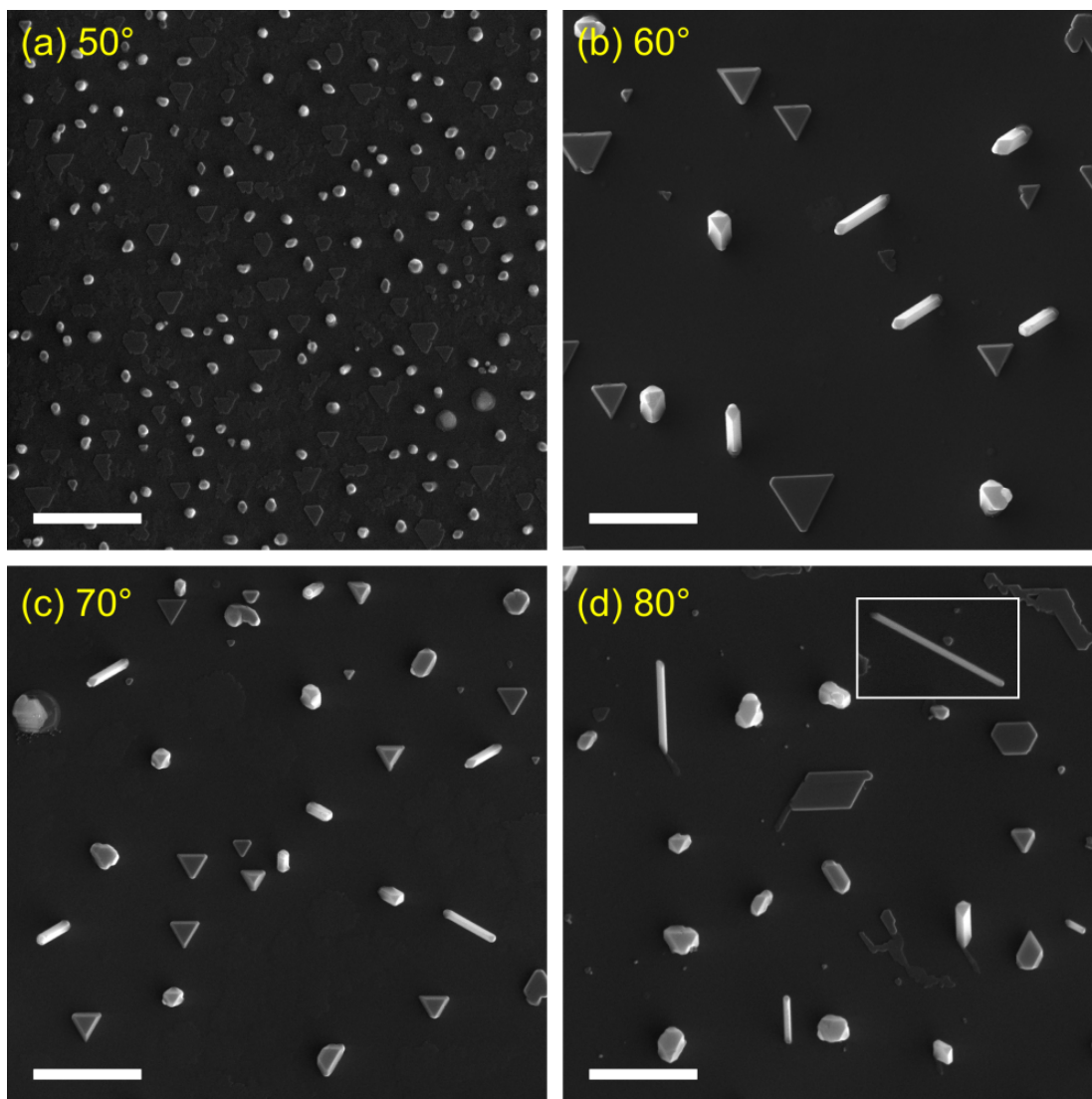
Dalším z parametrů, které lze při přípravě nanovláken měnit, je depoziční úhel. Tak označuji úhel mezi normálou vzorku a směrem deponovaných částic. Se zvětšujícím se úhlem se zvyšuje i rychlost růstu nanovláken ([18], viz obrázek 2.6). To je způsobeno větším množstvím atomů deponovaných přímo na boční stěny nanovláken. Atomy pak mohou snadněji difundovat až k vrcholu nanovlákná, začlenit se do tekuté kapky a podílet se tak na růstu nanovlákná. V uvedené práci byl pro růst nanovláken použit Si substrát, obecný princip by však měl platit i pro růst nanovláken na Ge. V této kapitole tedy budu sledovat změny morfologie Ge nanovláken v závislosti na depozičním úhlu.

Ve všech předchozích experimentech byl zvolen depoziční úhel 60° . Vzorky představené v této kapitole byly připraveny pro depoziční úhly 50° , 60° , 70° a 80° . Při změně depozičního úhlu se přirozeně změní i tok částic dopadajících na vzorek. Abych sledoval vliv pouze jednoho parametru depozice, pro každý depoziční úhel jsem upravil zhavení efúzní cely tak, aby výsledný tok částic dopadajících na jednotkovou plochu vzorku (resp. depoziční rychlost) byl konstantní. Ostatní parametry depozice se shodují s výchozím experimentem (viz kapitola 3.3.2) – délka depozice 90 min, odpovídající tloušťka nadeponované vrstvy $405 \text{ \AA}$, teplota vzorku při depozici 506°C , tlak při depozici v rozmezí $8 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$.

SEM snímky připravených vzorků jsou uvedeny na obrázku 3.13. Nejprve stručně popíši každý vzorek samostatně, pak se budu věnovat jejich srovnání.

Na vzorku připraveném při depozičním úhlu 50° (obr. 3.13 (a)) se nanovlákná nevyskytovala. Některé útvary na povrchu připomínaly svým tvarem zárodky nanovláken, jejich délka ovšem nepřesahovala 100 nm. Dále se na povrchu vyskytovaly kulové ostrůvky popsané v předchozích kapitolách a také ploché trojúhelníkové útvary. Ty mají roztřepené hrany, většina z nich nemá pravidelný tvar plného trojúhelníku. Koncentrace útvarů na povrchu je v porovnání s ostatními vzorky velmi vysoká. To odpovídá zjištění, že při depozičním úhlu 50° nanovlákná nerostou – převažuje depozice materiálu přímo na povrch, kde atomy nukleují do malých ostrůvků. Tím se ukazuje, že hlavní podíl na růstu nanovláken mají atomy dopadající na boční stěny, po kterých difundují k Au–Ge kapce.

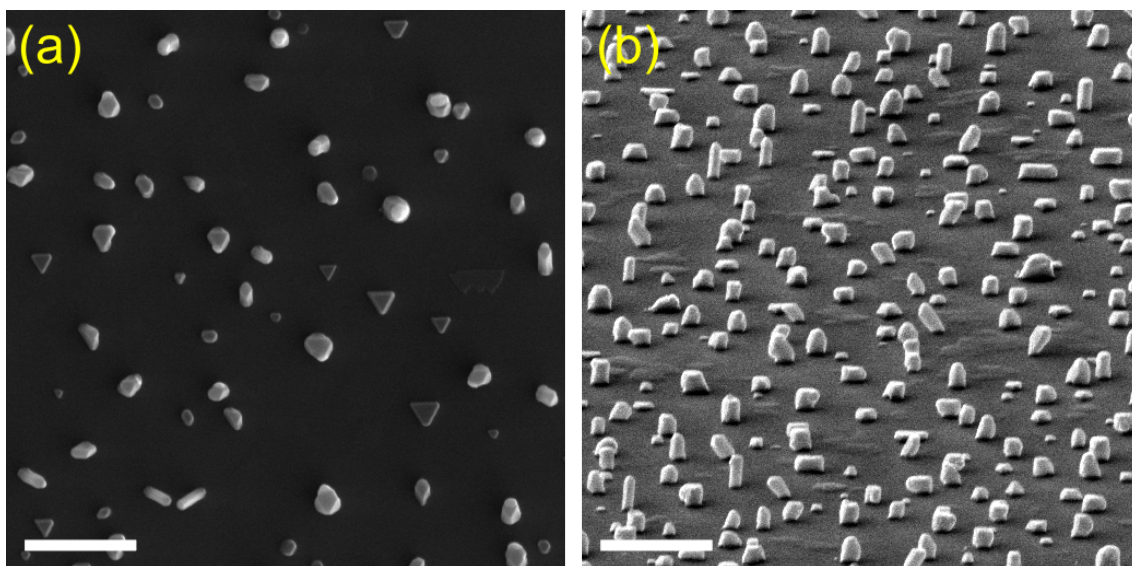
Vzorek připravený při úhlu depozice 60° je výchozím experimentem, jeho morfologie byla popsána v kapitole 3.3.2. Na tomto vzorku již nanovlákná rostou. Převážná část trojúhelníkových útvarů má pravidelný tvar. Koncentrace útvarů na povrchu je výrazně nižší než v případě úhlu 50° . Pozorovaná nanovlákná dosahovala délky 240–860 nm a průměru 90–190 nm.



Obrázek 3.13: Porovnání SEM snímků vzorků v závislosti na depozičním úhlu. Nanovlákná rostou při depozičním úhlu 60° a větším. Délka měřítky $1\ \mu\text{m}$ (platí i pro výřez).

Při depozici pod úhlem 70° se morfologie útvarů na povrchu podobala vzorku 60° . Opět zde byla pozorována $\langle 110 \rangle$ nanovlákná, v tomto případě s délkou $180 - 850\ \text{nm}$ a průměrem $80 - 140\ \text{nm}$.

Vzorek 80° se od ostatních lišil. Na povrchu vzorku se převážně vyskytovala nanovlákná o délce $220 - 380\ \text{nm}$ a průměru $90 - 130\ \text{nm}$ (obrázek 3.14). Ovšem v blízkosti hrany vzorku, která byla nejbližší efúzní cele, byla pozorována dlouhá a úzká nanovlákná (viz obrázek 3.13 (d)). Délka nanovláken u hrany dosahuje $250 - 1820\ \text{nm}$, průměr $50 - 175\ \text{nm}$. Takto dlouhá nanovlákná se na jiných místech vzorku nevyskytovala. Morfologie vzorku v blízkosti hrany připomíná předchozí vzorky (připravené při depozičním úhlu 60° a 70°).



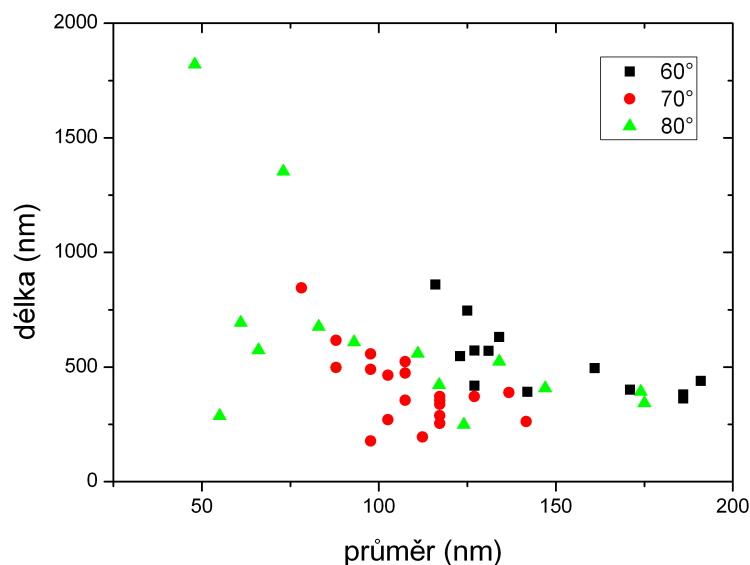
Obrázek 3.14: Nanovlákna rostoucí na vzorku 80° (střed vzorku, nikoli hrana).
(a) Pohled shora, (b) pod náklonem 76° . Délka měřítka $1\ \mu\text{m}$.

Proč se na vzorku 80° vyskytovaly dvě různé oblasti? Manipulátor zajišťující rotaci vzorku (a tedy změnu depozičního úhlu) je ovládán ručně a není navržen pro přesné odměřování úhlů. Přesnost nastavení depozičního úhlu odhaduji na $\pm 5^\circ$. Vzájemný rozdíl mezi depozičními úhly lze ovšem nastavit přesněji ($\pm 1^\circ$). Za rozdíl mezi použitými depozičními úhly lze tedy brát poměrně přesně 10° . Je ale možné, že pro vzorek označený 80° byl depoziční úhel vyšší, k bližší hraně vzorku se nadeponovalo větší množství materiálu, a tak mohlo dojít k „odstínění“ vzdálenější části vzorku. O stejnou hodnotu by pak byly posunuty i ostatní depoziční úhly.

Nepřesné nastavení depozičního úhlu je možným zdrojem chyb i v tom smyslu, že při úpravě žhavení efúzní cely (pro zachování konstantní depoziční rychlosti) byly ve výpočtu předpokládány úhly 50° , 60° , 70° a 80° , a tudíž mohla být použita mírně jiná depoziční rychlost.

Pro největší depoziční úhly nabývá na důležitosti i nastavení vzorku do středu depoziční komory. Protože se při velkém úhlu viditelný průřez vzorku zmenšuje, případné špatné nastavení vůči efúzní cele by se projevilo mnohem více než pro nižší úhly depozice.

Všechna nanovlákna připravená při depozičních úhlech 60° , 70° i 80° mají orientaci $\langle 110 \rangle$. Na ni nemá depoziční úhel vliv. Koncentrace nanovláken i ostatních útvarů na povrchu je pro všechny vzorky srovnatelná, což odpovídá jednotné depoziční rychlosti $4,5\ \text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$. Náznorné porovnání průměrů a délek připravených nanovláken je uvedeno v grafu na obrázku 3.15. Z obrázků 3.13 a 3.15 jasně vyplývá, že změna depozičního úhlu neovlivňuje výrazně délku připravených nanovláken. Při



Obrázek 3.15: Závislost délky nanovláken na jejich průměru pro různé depoziční úhly.

úhlu 80° bylo pozorováno několik výrazně delších nanovláken, většina má ale délku srovnatelnou s ostatními vzorky. Výsledky práce [18], představené v kapitole 2.1 na obrázku 2.6, se tedy zopakovat nepodařilo.

Za povšimnutí stojí zmenšování průměru nanovláken s rostoucím úhlem depozice. Lze tak připravit nanovláčka s průměrem menším než 80 nm, čehož nebylo dosaženo v žádném z předchozích experimentů. Průměr nanovláčka je primárně určen velikostí a koncentrací koloidních Au částic, teplotou vzorku a délkou zahřívání (poslední dvě jmenované ovlivňují Ostwaldovo zrání Au částic). Velikost částic, teplota i doba zahřívání byly pro všechny tři experimenty shodné. Též i délka ponoření substrátu do koloidního roztoku. Jak už jsem se ale zmínil dříve, koncentrace koloidních částic je i na různých částech téhož vzorku rozdílná, a může tedy být příčinou pozorovaného chování. Jistou roli může hrát i lokální teplota na konkrétním místě vzorku. Jak bylo ukázáno na obrázku 3.8, rozsah průměrů nanovláken se na různých místech vzorku může lišit. Přesto je pozorovaný trend snižování průměru nanovláken s depozičním úhlem velmi zajímavý a zasloužil by podrobnější studium, které by určilo příčinu takového chování. Pro úplnost dodejme, že podobný výsledek dosud nebyl publikován.

3.3.6 Rychlost růstu nanovláken

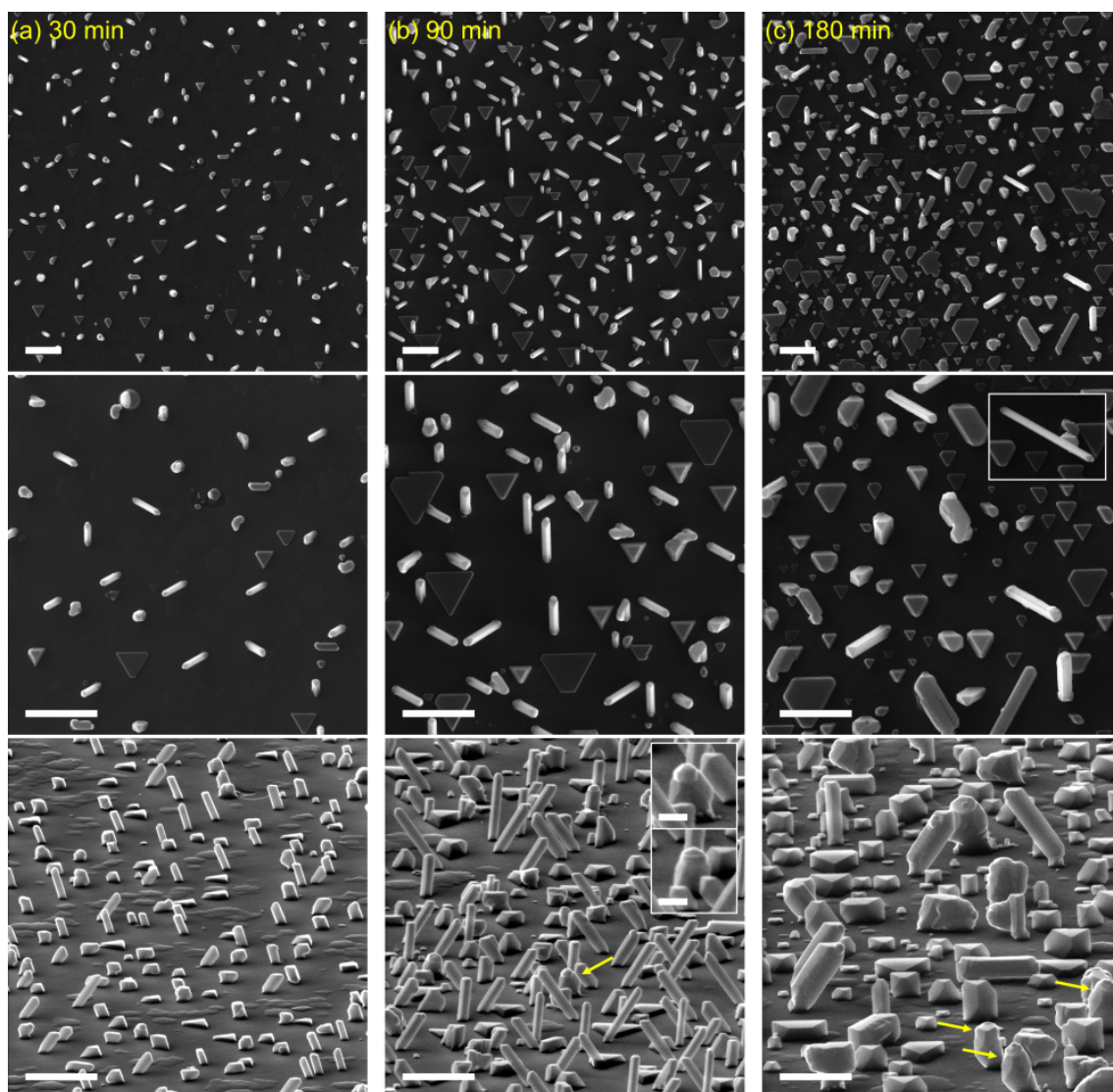
Je logické předpokládat, že délka nanovláken se bude s dobou depozice zvětšovat. Takové chování skutečně bylo při PVD VLS růstu nanovláken pozorováno. Kramer [4] uvádí, že s delším časem depozice se nanovlákná prodlužují, rozdělení jejich průměrů se však nemění. Schubert [8] a Zakharov [12] pozorovali lineární závislost délky na době depozice. K jiným výsledkům dochází Irrera a Pecora [5], [16], kteří po počáteční fázi prodlužování nanovláken pozorují saturaci jejich délky, takže s pokračující depozicí se již nanovlákná neprodlužují.

Právě vlivu doby depozice na délku nanovláken se věnuje tato kapitola. Zvolil jsem nejvyšší možnou depoziční rychlost $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$, měnil jsem dobu depozice (30, 90 a 180 min). Celkové množství nadeponovaného germania tedy odpovídalo vrstvě o tloušťce 405 Å, 1215 Å a 2430 Å (v tomto pořadí). Ostatní parametry se shodovaly s výchozím experimentem z kapitoly 3.3.2. SEM snímky těchto tří vzorků jsou porovnány na obrázku 3.16.

Morfologie vzorku *30 min* odpovídá výše představeným experimentům. Na povrchu se vyskytují nanovlákná s orientací $\langle 110 \rangle$ a mezi nimi různé typy ostrůvků. Tyto ostrůvky jsou ploché, jak je patrné ze SEM snímků pořízených pod náklonem 76° (obrázek 3.16, spodní řada). Délka připravených nanovláken se pohybuje od 200 nm do 600 nm, průměr od 80 do 140 nm.

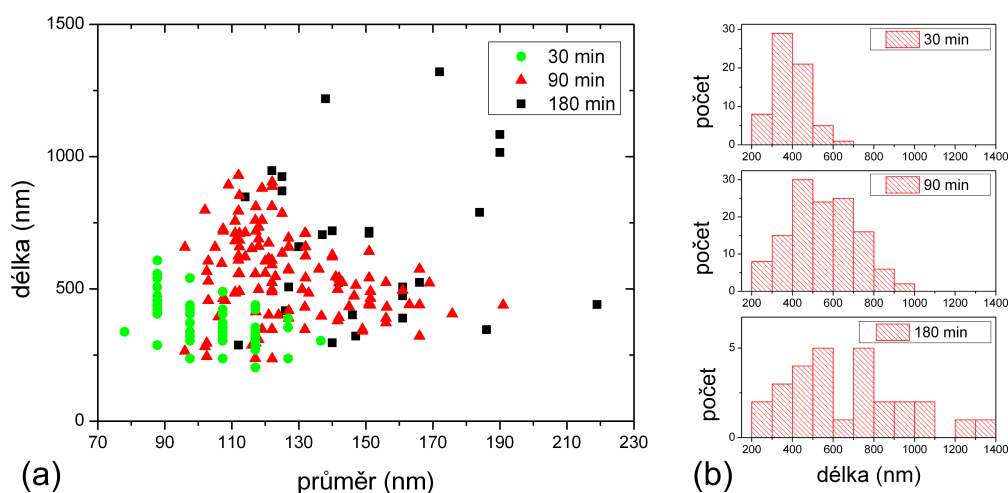
Při trojnásobné době depozice – *90 min* – se zvětšila koncentrace i výška Ge ostrůvků mezi nanovlákný, převládají trojúhelníkové útvary. Nanovlákná $\langle 110 \rangle$ mají jasně definovanou morfologii bez defektů, jejich délka i průměr se oproti depozici *30 min* zvětšily (délka 240–930 nm, průměr 100–180 nm). Porovnání rozměrů nanovláken pro uvedené depoziční časy je uvedeno na obrázku 3.17 (bude diskutováno níže). Dále se na vzorku objevily i útvary rostoucí ve směru $\langle 111 \rangle$ (kolmo k povrchu), viz výřez v obrázku 3.16 (b). Jejich průměr je 200–300 nm, boční stěny jsou tvořeny fazetami a na vrcholu se nachází Au–Ge kapka. Rozhraní mezi kapkou a vláknem je tvořeno jednou rovinou $\{111\}$ šestiúhelníkového tvaru, která je rovnoběžná se substrátem. Morfologie těchto útvarů (a zvláště tvar fazet bočních stěn) nápadně připomíná Ge nanovlákná $\langle 111 \rangle$ připravená Kolíbalem [14] – představena na obrázku 2.4 (b). Pokud by se jednalo o stejné útvary, pak by boční stěny pozorovaných vláken byly tvořeny fazetami $\{111\}$ a $\{112\}$. Připravené útvary ale mají menší poměr výšky a průměru než v [14]. I to je motivací k prodloužení doby depozice u následujícího vzorku.

Na vzorku *180 min* je ještě výraznější prostorový charakter ostrůvků mezi nanovlákný. Jejich koncentrace je ještě větší než na vzorku *90 min*, pokrývají značnou část povrchu. Téměř výhradně se jedná o útvary s trojúhelníkovou symetrií, které již nejsou ploché a často mají tvar trojbokého komolého jehlanu. Velká část depo-



Obrázek 3.16: Porovnání SEM snímků Ge nanovláken pro dobu depozice (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 180 min. Depoziční rychlost byla pro všechny vzorky $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Spodní řada snímků byla pořízena pod náklonem 76° . Délka měřítka $1 \mu\text{m}$ (platí i pro výřez v obrázku (c)). Délka měřítka ve výřezu (b) je 200 nm . Žluté šipky a výřez v obrázku (b) znázorňují útvary rostoucí ve směru $\langle 111 \rangle$. Všechna ostatní nanovláčka mají orientaci $\langle 110 \rangle$.

novaného germania se tedy musí ukládat právě do těchto ostrůvků a nepřispívá tak k růstu nanovláken. Nicméně i zde platí, že celkově se délka i průměr nanovláken $\langle 110 \rangle$ oproti kratší depozici zvětšily (viz obr. 3.17). I na tomto vzorku se vyskytují $\langle 111 \rangle$ útvary (na obr. 3.16 zvýrazněny šipkami). Jejich délka a průměr se s délkou depozice zvětšují, tvar zůstává stejný. V průběhu růstu mohou ztratit Au–Ge kapku,



Obrázek 3.17: (a) Závislost délky nanovláken na jejich průměru pro různou dobu depozice. Depoziční rychlost $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Při delší depozici se maximální i průměrná délka nanovláken posouvá do vyšších hodnot, stejně tak i jejich průměr. (b) Histogram délek nanovláken v závislosti na době depozice. Analyzovaná oblast vzorků odpovídá horní řadě snímků na obrázku 3.16.

čímž se jejich růst zastaví (případ jednoho z vláken na obr. 3.16(c)). Jejich délka dosahuje 420–480 nm (oproti 300 nm při 90min depozici). Průměr těchto útvarů je cca 300–420 nm. Spojení substrátu a vlákna je tvořeno nepravidelným piedestalem, směr $\langle 111 \rangle$ získává vlákno až následně. Koncentrace těchto útvarů je ale daleko menší než koncentrace $\langle 110 \rangle$ nanovláken.

Většina pozorovaných nanovláken má orientaci $\langle 110 \rangle$. Na vzorku se vykytovaly dva typy nanovláken s touto orientací: Prvním typem jsou pravidelná nanovlákná bez defektů, jejichž morfologie je popsána v kapitole 3.3.2. Druhou skupinou jsou nanovlákná s odchylkami od dané morfologie – rozšiřující se směrem k vrcholu, s roztřepenými hranami nebo s šestiúhelníkovým průřezem namísto kosočtvercového. Nedokonalost druhé skupiny nanovláken je pravděpodobně způsobena nekatalyzovaným růstem, kdy se atomy germania deponují nebo difundují na boční stěnu nanovlákná, do které se začlení, aniž by dosáhly Au–Ge kapky na vrcholu. Oba typy $\langle 110 \rangle$ nanovláken jsou na vzorku přítomny současně (i na obrázku 3.16 c). Rozdíl tedy není způsoben různými podmínkami na různých místech vzorku.

Pro nanovlákná $\langle 110 \rangle$ je typické, že vyrůstají z piedestalu orientovaného ve směru $\langle 111 \rangle$. Ke změně směru růstu na $\langle 110 \rangle$ dochází až v průběhu růstu, což bylo pozorováno např. v [13]. Jak ukazuje obrázek 3.16 (c) dole, piedestal může být užší než samotné nanovlákná, aniž by to ovlivnilo morfologii nanovlákná.

Typický rozsah délek $\langle 110 \rangle$ nanovláken na vzorku *180 min* je 290 – 1320 nm, jejich průměr se pohybuje mezi 110 a 220 nm (viz obrázek 3.16 (c)). Na vzorku se místy vyskytovala i výrazně delší nanovlákná – ve výřezu uvedeného obrázku je zobrazeno nanovlákná, jehož délka dosahuje 2420 nm a průměr 100 nm.

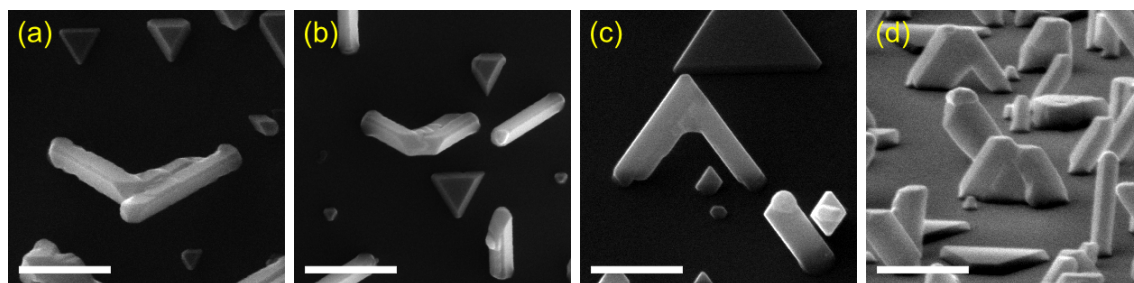
Porovnání délek a průměrů nanovláken připravených při různých depozičních časech 30, 90 a 180 min je uvedeno na obrázku 3.17. Analyzovaná oblast odpovídá horní řadě snímků z obrázku 3.16. S prodlužující se dobou depozice se rozptýl délek i průměrů zvětšuje. Na základě naměřených dat lze konstatovat, že při delší depozici se maximální i typická délka nanovláken zvětšuje. Stejný závěr platí i pro jejich průměr.

Distribuce délek na vzorcích *90 min* a *180 min* je ale velmi široká, na vzorku se vždy vyskytují i krátká nanovlákná. Proto je obtížné určit (též i definovat) typickou rychlost růstu nanovláken. Pro určení konkrétního tvaru závislosti délky nanovláken na době depozice by bylo potřeba analyzovat větší množství vzorků a dosáhnout užšího rozdělení délek nanovláken. Z naměřených dat lze pouze kvalitativně vyvodit, že s delší dobou depozice se nanovlákná prodlužují a že i pro depozici trvající 180 min je rychlost růstu nanovláken stále kladná. Zjištění, že i pro velké množství deponovaného Ge (180 min $\sim$ 243 nm Ge) se nanovlákná stále prodlužují, je důležité pro výrobu Ge nanovláken mikrometrových délek. Ta pak mohou být oddělena od vzorku a použita k analýze jejich elektrických a optických vlastností (např. v závislosti na směru růstu), což je nezbytný krok pro jejich využití v potenciálních aplikacích.

Možným důvodem zvětšování průměru nanovláken a rozšiřování distribuce jejich délek je Ostwaldovo zrání Au nanočástic. To se projeví už před začátkem depozice germania, kdy je vzorek zahříván a větší částice rostou na úkor menších. Tento proces ale pokračuje i při vlastním růstu nanovláken. Jak je patrné z výše uvedených SEM snímků, nanovlákná může tímto způsobem ztratit kapku z vrcholu, čímž se zastaví jeho růst. Při pokračující depozici je pak nanovlákná překryta 2D vrstvou rostoucí na povrchu vzorku, příp. se zmenší jeho pozorovatelná délka o tloušťku vrstvy. Toto je důvodem, proč na vzorcích nejsou pozorována nanovlákná nejmenších průměrů (40 – 80 nm). Ta přijdou o svou Au–Ge kapku nejdříve a zarostou do deponované 2D vrstvy. Atomy zlata ze ztracené kapky se připojí k jiné, již existující, čímž zvětší její průměr, a tedy i průměr nanovlákná, jehož růst je touto kapkou katalyzován. S prodlužující se dobou depozice se Ostwaldovo zrání projeví výrazněji díky delšímu zahřívání – systém má delší čas na to, aby se co nejvíce přiblížil stavu s co nejmenší energií, tedy aby se vytvářelo malé množství co největších částic. Každé nanovlákná může Au–Ge kapku ztratit po dosažení jiné délky nezávisle na okolí, což je důvodem rozšíření distribuce pozorovaných délek. Velká část nanovláken si kapku udrží a pokračuje v růstu, proto se průměrná i maximální délka s dobou depozice zvětšují.

Takto vznikají i nanovlákná mikrometrových délek, jejichž koncentrace je ovšem malá ve srovnání s nanovláknny typických rozměrů.

Důsledkem velké koncentrace $\langle 110 \rangle$ nanovláken na vzorcích představených v této kapitole je možnost spojení nanovláken v průběhu růstu. Příklady srůstu nanovláken jsou uvedeny na obrázku 3.18. Při kontaktu ztratí nanovlákná Au–Ge kapky ze svých vrcholů, takže nepokračují v katalyzovaném růstu. Místo toho dojde k rozšiřování fazet na bočních stěnách. Tímto způsobem se může vyplnit celý prostor mezi nanovláknny až do té míry, že dojde k vytvoření plné stěny, ohraničené původními nanovláknny. Tyto útvary nemají jasně danou morfologii a na vzorku se vytváří náhodně. Nemají proto pro další výzkum praktické využití. Jedná se spíše o zajímavost na okraj a potvrzení rozmanitosti útvarů, které mohou při epitaxním růstu vzniknout.

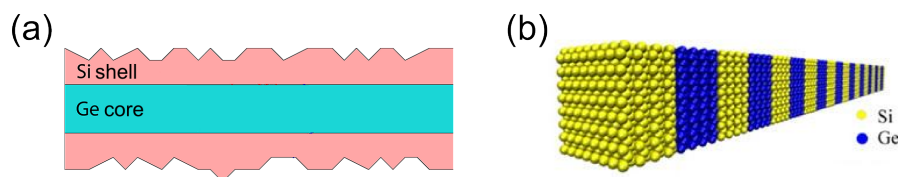


Obrázek 3.18: Při srůstu ztratí nanovlákná Au–Ge kapku z vrcholu a prostor mezi nimi začne zarůstat. SEM snímky pořízené (a, b) shora, (c) pod náklonem 35° , (d) pod náklonem 76° . Délka měřítka 500 nm.

3.4 Heterostruktury

V současné době se výzkum polovodičových nanostruktur zaměřuje nejen na objekty vyrobené z jednoho materiálu (např. Si, Ge, GaAs), ale čím dál více i na struktury připravené kombinací různých polovodičů, tzv. heterostruktury. Teorie i experimenty ukazují, že elektronické, tepelné či transportní vlastnosti polovodičových heterostruktur lze řídit právě kombinací různých materiálů, jejich vzájemným poměrem či odlišnou morfologií. Jako příklad uveďme řízení šířky zakázaného pásu v Si–Ge nebo Si–III–V heterostrukturách [1] nebo jejich lepší termoelektrické vlastnosti ve srovnání s objemovým materiálem [28]. Významnou výhodou je možnost integrace heterostruktur obsahujících křemík do současných polovodičových technologií, které jsou založeny právě na křemíku.

Heterostrukturní polovodičová nanovlákná se dělí do dvou hlavních kategorií – na radiální (nazývaná core–shell) a axiální, schematicky znázorněno na obrázku 3.19.

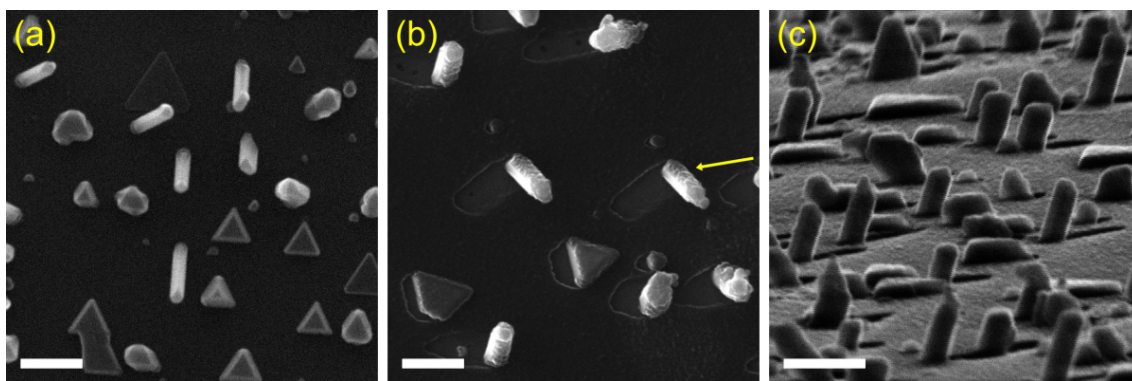


Obrázek 3.19: Heterostrukturní polovodičová nanovlákná (a) radiální (neboli core–shell), (b) axiální. Upraveno podle [28, 29].

V rámci diplomové práce jsem provedl experiment zaměřený na přípravu Ge–Si heterostruktur. Cílem bylo připravit Ge nanovlákná na substrátu Ge(111), na tuto strukturu následně deponovat Si a pozorovat změny morfologie nanovláken.

První část experimentu – růst Ge nanovláken – probíhala podobně jako v kapitole 3.3. Jako katalyzátor pro VLS růst jsem použil koloidní roztok Au nanočástic o průměru 40 nm, do kterého jsem ponořil substrát Ge(111) na dobu 20 min. Poté jsem vzorek přemístil do vakuové komory. Depozice Ge probíhala 90 min při depozičním úhlu 60° , rychlosti depozice $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplotě vzorku 506°C . Odpovídající tloušťka souvislé vrstvy Ge je při těchto podmínkách 405 Å . Tlak při depozici dosahoval hodnoty cca $2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Podle očekávání na vzorku vyrostla Ge nanovlákná s orientací $\langle 110 \rangle$, jejichž příprava a morfologie je podrobně popsána v kapitole 3.3. SEM snímek je na obrázku 3.20 (a). Délka připravených nanovláken dosahovala 290–750 nm, jejich průměr 100–160 nm. Tento vzorek bude sloužit jako referenční pro další krok experimentu, kdy na Ge(111) bude nejprve deponováno germanium a následně křemík (bez vyjmutí vzorku z vakuové aparatury mezi depozicemi).

Příprava druhého vzorku probíhala stejně, jak bylo popsáno v předchozím odstavci. Obě efúzní cely byly nainstalovány v téže vakuové komoře. Po skončení depozice Ge byl vzorek ponechán na depoziční teplotě 506°C a byl natočen směrem k Si efúzní cele tak, aby depoziční úhel měl opět hodnotu 60° . Následně proběhla depozice křemíku. Délka depozice i depoziční rychlost byly stejné jako pro germanium, tj. 90 min při rychlosti $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Výsledná morfologie vzorku je vidět na obrázku 3.20 (b, c). Na vzorku jsou jasně patrná nanovlákná orientace $\langle 110 \rangle$ a ploché trojúhelníkové útvary. Z obrázku 3.20 vyplývá, že to jsou ty samé objekty, které se na vzorku vyskytovaly už před depozicí Si. Je totiž jasně vidět „stín“, který se vytváří za těmito útvary, protože Si se deponuje na ně a nikoli na povrch za nimi. Jádru těchto útvarů je tedy tvořeno germaniem, po depozici Si je „obaleno“ křemíkem. Nová Si nanovlákná na vzorku nebyla pozorována. Ostré rozhraní mezi „stínem“ a místy, kam se přímo deponoval křemík, naznačuje krátkou difúzní délku atomů Si na germaniu – řádově maximálně desítky nanometrů. I to je patrně důvodem, proč nedochází k pokračování axiálního růstu katalyzovaného kapkou na vrcholu



Obrázek 3.20: SEM snímky nanovláken připravených depozicí (a) germania (pohled shora), (b,c) germania a následně křemíku (pohled shora a boční pohled). Šipkou je naznačen směr toku Si atomů při depozici. Délka měřítka 500 nm.

nanovlákná – difuzní délka Si atomů je příliš malá, aby umožnila dostatečný tok atomů do kapky. Délka nanovláken dosahuje 350–980 nm, průměr 170–210 nm.

Obecné rysy morfologie připravených Ge–Si nanovláken se shodují s morfologií Ge nanovláken – zůstává orientace $\langle 110 \rangle$ a také např. vrchol tvořený dvěma fázetami $\{111\}$ (viz obr. 3.20 (c)). Boční stěny nanovláken ale nejsou tvořeny hladkými fázetami, naopak vykazují značnou drsnost. Zdrsnění povrchu při tvorbě Ge-core–Si-shell nanovláken popisuje i [1], zdůvodňuje jej rozdílem mřížkových konstant křemíku a germania.

Tvrzení, že připravená nanovlákná jsou skutečně typu core–shell, podporuje i srovnání délek a průměrů Ge a Ge–Si nanovláken (viz rozdíl mezi obrázky 3.20 (a) a (b)). Délka nanovláken před depozicí Si a po ní se příliš neliší. Po depozici křemíku se ale výrazně zvětšil průměr nanovláken – z rozpětí 100–160 nm na 170–210 nm. Pro definitivní potvrzení core–shell uspořádání by ale bylo potřeba ověřit, že Si je nadeponován okolo celého Ge nanovlákná, tj. že je přítomen i na odvrácené straně, kde neprobíhá přímá depozice. Různou tloušťku vrstvy Si na Ge nanovlákně lze vyřešit rotací vzorku při depozici.

Na závěr této kapitoly lze konstatovat, že se mi podařilo připravit Ge–Si heterostrukturní vlákna s drsným povrchem, pravděpodobně typu core–shell. Možným pokračováním výzkumu může být analýza jejich termoelektrických vlastností, které by se měly zlepšovat právě díky drsnosti Si povrchu [28].

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá epitaxním VLS růstem Ge nanovláken na substrátu Ge(111) za podmínek vysokého vakua. Nanovlákná byla připravena metodou PVD, jejich růst byl katalyzován Au koloidními nanočásticemi. Hlavním tématem práce byl výzkum vlivu depozičních parametrů na morfologii nanovláken. K analýze vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

V teoretické části práce byl nejprve představen koncept VLS růstu polovodičových nanovláken a používané materiály. Následovala rešerše publikovaných experimentálních výsledků se zaměřením na křemík a germanium. Stručně byla popsána morfologie připravených nanovláken a také předpokládaný vliv depozičních parametrů na jejich růst. Další část se věnovala růstovým módům a procesům probíhajícím na povrchu vzorku při růstu nanovláken – difuzi, adsorpci a desorpci. V závěru teoretické části byla představena nukleační teorie. Z jejího srovnání s publikovanými experimenty vyplývá, že směr růstu nanovláken nelze na základě této teorie odvodit. Nicméně v souladu s experimenty předpovídá růst nanovláken vrstva po vrstvě.

Experimentální část se skládá z několika podkapitol. Na úvod jsou představeny jednotlivé kroky experimentu a kalibrace Ge efúzní cely a teploty vzorku.

Důležitý vliv na výslednou morfologii nanovláken má koncentrace Au nanočástic katalyzujících jejich růst. Ta se s rostoucím časem působení koloidního roztoku na vzorek zvyšuje. Po zahřátí na teplotu depozice se změní tvar nanočástic – původně kulové částice začnou smáčet povrch vzorku, zvětší se jejich průměr a sníží se výška.

Další část se již věnuje růstu Ge nanovláken na substrátu Ge(111). Nejprve byly nalezeny podmínky, při kterých dochází k růstu nanovláken. Na vzorku se vyskytovala pouze nanovlákná s orientací $\langle 110 \rangle$. Jejich morfologie byla podrobně popsána. Následně probíhalo systematické sledování vlivu depozičních parametrů (teploty vzorku, rychlosti depozice, depozičního úhlu a délky depozice) na výslednou morfologii nanovláken.

Z experimentů vyplývá, že nanovlákná rostou pouze v rozsahu teplot 459–515 °C. Při teplotách nižších než 499 °C se na vzorku vyskytují i nanovlákná s odchylkami od ideálního tvaru (mají zvrásněné boční stěny nebo nerovné hrany, šestiúhelníkový průřez namísto kosočtvercového, zužují se). Šířka teplotního okna (56 °C) se shoduje s literaturou, ta však uvádí nižší teploty (375–430 °C) [6]. Délka nanovláken se s teplotou měnila. Pozorovaná závislost ale navzdory teoretické předpovědi nevykazovala jedno výrazné maximum, spíše měla oscilující charakter. Za optimální teplotu pro růst dlouhých nanovláken bez defektů bylo určeno 506 °C.

Dále bylo zjištěno, že existuje optimální depoziční rychlost $4,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$, při které jsou nanovlákná delší a širší než pro rychlosti 3 a $13,5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$. Při nejvyšší rychlosti depozice bylo dosaženo nejvyšší koncentrace nanovláken.

Následuje část věnovaná vlivu depozičního úhlu. Pro úhel 50° a nižší vůbec nedochází k růstu nanovláken. Pro vyšší úhly není vliv na délku pozorovaných $\langle 110 \rangle$ nanovláken prokazatelný. Výsledky naznačují zmenšování průměru nanovláken pro vyšší depoziční úhly. Při depozici pod úhlem 80° byla část nanovláken výrazně delší (až $1,8 \mu\text{m}$).

Prodloužení doby depozice vede ke zvětšení délky i průměru nanovláken. Byla připravena nanovlákná s délkou až $2,4 \mu\text{m}$. Významně se zvýšila i koncentrace Ge ostrůvků mezi nanovláknky. Kromě nanovláken $\langle 110 \rangle$, pozorovaných i ve všech předchozích experimentech, se při delší depozici projeví i růst útvarů s orientací $\langle 111 \rangle$. Jejich boční stěny jsou tvořeny různě orientovanými fazetami. Tato vlákna, rostoucí kolmo k povrchu vzorku, dosahují průměru $300\text{--}480 \text{ nm}$. Rychlost jejich růstu je nižší než pro nanovlákná $\langle 110 \rangle$. Také jejich koncentrace je výrazně menší.

V závěru experimentální části je představen postup, kterým byla vytvořena heterostrukturní Ge–Si nanovlákná typu core–shell.

Poslední kapitolou je návrh navazujících experimentů, které by mohly stavět na výzkumu představeném v této práci.

Hlavním přínosem této diplomové práce je potvrzení růstu Ge nanovláken v preferenčním směru $\langle 110 \rangle$ pro široké rozpětí depozičních parametrů. Byly stanoveny optimální podmínky pro růst nanovláken požadovaných délek a průměrů. Byla připravena i nanovlákná mikrometrových délek. Dále byly určeny podmínky, při kterých dochází k růstu Ge útvarů ve směru $\langle 111 \rangle$. Délka těchto útvarů je však srovnatelná s jejich průměrem. Potenciálnímu využití $\langle 111 \rangle$ vláken brání kromě malého poměru výšky a průměru i nízká koncentrace ve srovnání s nanovláknky orientace $\langle 110 \rangle$.

★

V diplomové práci jsem se zaměřil na růst Ge nanovláken na substrátu Ge(111). Sledoval jsem změny jejich morfologie v závislosti na teplotě, depoziční rychlosti, úhlu a délce depozice. Tyto parametry nicméně nejsou jediné, které mohou ovlivňovat růst nanovláken. V návaznosti na provedený výzkum by bylo vhodné zaměřit se na vliv tlaku při depozici (v rozsahu provedených experimentů nebyl vliv tlaku pozorován) a zejména na souvislost mezi koncentrací koloidních částic a koncentrací a morfologií nanovláken. Rozmístění nanočástic na vzorku často nebylo rovnoměrné. Pro snadnější interpretaci výsledků by bylo přínosné vytvořit uspořádané pole koloidních částic o definovaných rozestupech a provádět růst na takto připraveném vzorku. Pro tyto účely lze substrát upravit např. pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB). Povrch narušený ionty pak slouží jako preferenční místo zachycení Au částic [4]. Při dostatečně malé koncentraci částic se zmenší vliv Ostwaldova zrání,

výsledkem by měla být užší nanovlákná. Také se nabízí možnost použít jiný materiál koloidních částic – např. Ag [1] nebo $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ [10].

Dalším směrem výzkumu nanovláken bude použití jiné orientace substrátu – Ge(100) a Ge(110) – a porovnání s výsledky získanými v této práci pro Ge(111). Potvrzení preferenčního růstu $\langle 110 \rangle$ nanovláken na substrátu Ge(110) by bylo významným přínosem pro budoucí aplikace, protože všechna nanovlákná by rostla v jednom směru, a to kolmo k substrátu.

V kapitole 3.4 jsem provedl výchozí experiment zaměřený na přípravu Ge–Si heterostrukturálních nanovláken. Další výzkum se tedy může ubírat i tímto směrem.

Ve své práci jsem se zabýval růstem polovodičových nanovláken. Logickým pokračováním by byla analýza transportních a optických vlastností připravených struktur, a to i v závislosti na jejich morfologii.

LITERATURA

- [1] SCHMIDT, V., WITTEMANN, J.V. and GÖSELE, U.: Growth, thermodynamics and electrical properties of silicon nanowires. *Chem. Rev.* 110, 2010, p. 361-388.
- [2] DUBROVSKII, V.G., *et al.*: Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires. *Phys. Rev. B* 78, 2008, 235301.
- [3] KIM, Y., *et al.*: Epitaxial germanium nanowires on GaAs grown by chemical vapor deposition. *J. Korean Phys. Soc.* 51, 2007, p. 120-124.
- [4] KRAMER, A., *et al.*: Self-assembled and ordered growth of silicon and germanium nanowires. *Superlattice Microst.* 46, 2009, p. 277-285.
- [5] IRRERA, A., PECORA, E.F. and PRIOLO, F.: Control of growth mechanisms and orientation in epitaxial Si nanowires grown by electron beam evaporation. *Nanotechnology* 20, 2009, 135601.
- [6] PORRET, C., *et al.*: Importance of kinetics effects in the growth of germanium nanowires by vapour-liquid-solid molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 323, 2011, p. 334-339.
- [7] XU, T., *et al.*: Synthesis of long group IV semiconductor nanowires by molecular beam epitaxy. *Nanoscale Res. Lett.* 6, 2011, 113.
- [8] SCHUBERT, L., *et al.*: Silicon nanowhiskers grown on $\langle 111 \rangle$ Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 84, 2004, p. 4968-4970.
- [9] SIVAKOV, V., *et al.*: Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology. *J. Cryst. Growth* 300, 2007, p. 288-293.
- [10] BISWAS, S., *et al.*: Manipulating the growth kinetics of vapor-liquid-solid propagated Ge nanowires. *Nano Lett.* 13, 2013, p. 4044-4052.
- [11] BOSI, M. and ATTOLINI, G.: Germanium: Epitaxy and its applications. *Prog. Cryst. Growth Ch.* 56, 2010, p. 146-174.
- [12] ZAKHAROV, N., *et al.*: Growth of Si whiskers by MBE: Mechanism and peculiarities. *Physica E* 37, 2007, p. 148-152.
- [13] KOLIBAL, M., *et al.*: In-situ observation of $\langle 110 \rangle$ oriented Ge nanowire growth and associated collector droplet behavior. *Appl. Phys. Lett.* 99, 2011, 143113.

- [14] KOLIBAL, M., *et al.*: Real-time observation of collector droplet oscillations during growth of straight nanowires. *Nano Lett.* 14, 2014, p. 1756-1761.
- [15] HARMAND, J.C., *et al.*: Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth. *Appl. Phys. Lett.* 87, 2005, 203101.
- [16] PECORA, E.F., *et al.*: Heteroepitaxial growth and faceting of Ge nanowires on Si(111) by electron-beam evaporation. *Electrochem. Solid St.* 13, 2010, p. K53-K55.
- [17] DUBROVSKII, V.G., *et al.*: Diffusion-controlled growth of semiconductor nanowires: Vapor pressure versus high vacuum deposition. *Surf. Sci.* 601, 2007, p. 4395-4401.
- [18] SUZUKI, M., *et al.*: Vapor-liquid-solid growth of Ge nanowhiskers enhanced by high-temperature glancing angle deposition. *Appl. Phys. Lett.* 99, 2011, 223107.
- [19] KOLASINSKI, K.W.: *Surface Science: Foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley & Sons, 2008. 486 p. ISBN 978-0-470-03308-1.
- [20] STEKOLNIKOV, A.A. and BECHSTEDT, F.: Shape of free and constrained group-IV crystallites: Influence of surface energies. *Phys. Rev. B* 72, 2005, 125326.
- [21] GAMALSKI, A.D., DUCATI, C. and HOFMANN, S.: Cyclic supersaturation and triple phase boundary dynamics in germanium nanowire growth. *J. Phys. Chem. C* 115, 2011, p. 4413-4417.
- [22] WEN, C.-Y., *et al.*: Step-flow kinetics in nanowire growth. *Phys. Rev. Lett.* 105, 2010, 195502.
- [23] SCHWARZ, K.W. and TERSOFF, J.: Elementary processes in nanowire growth. *Nano Lett.* 11, 2011, p. 316-320.
- [24] DVOŘÁK, M.: *Příprava ultratenkých vrstev SiN*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2011. 43 s.
- [25] DAYEH, S.A. and PICRAUX, S.T.: Direct observation of nanoscale size effects in Ge semiconductor nanowire growth. *Nano Lett.* 10, 2010, p. 4032-4039.
- [26] KOLIBAL, M., *et al.*: Guided assembly of gold colloidal nanoparticles on silicon substrates prepatterned by charged particle beams. *ACS Nano* 11, 2012, p. 10098-10106.

- [27] PEJCHAL, T.: *Morfologie ostrůvků germania v přítomnosti gallia a zlata*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, 2012. 50 s.
- [28] MARKUSSEN, T.: Surface disordered Ge–Si core–shell nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nano Lett.* 12, 2012, p. 4698-4704.
- [29] HU, M. and POULIKAKOS, D.: Si/Ge superlattice nanowires with ultralow thermal conductivity. *Nano Lett.* 12, 2012, p. 5487-5494.