



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MODIFIKACE RŮSTU NANOSTRUKTUR POMOCÍ ELEKTRONOVÉHO SVAZKU

ELECTRON BEAM MODIFICATION OF NANOSTRUCTURE GROWTH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB KILIAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR BÁBOR, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Jakub Kilian**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Petr Bábor, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

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 bakalářské práce:

Modifikace růstu nanostruktur pomocí elektronového svazku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nedávno byl na Ústavu fyzikálního inženýrství pozorován jev, který umožňuje pohybovat s nanokapkami slitin Au–Ge a Au–Si pomocí elektronového svazku. Tyto kapky se využívají při výrobě nanodrátů metodou VLS růstu (Vapour liquid solid growth). Kombinace řízeného pohybu kapek a epitaxního růstu pomocí VLS by mohla umožnit selektivní růst nanodrátů v předem definovaných místech, modifikaci tvaru nanodráty během růstu, depozici materiálu v oblastech, kde se kapka pohybuje, atp. Cílem bakalářské práce je provést experimenty, které byověřily tyto a další aplikační možnosti řízeného pohybu kapek, případně rozšířit poznání o tomto jevu z hlediska optimalizace experimentálních podmínek.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte experimenty s řízeným pohybem kapek a optimalizujte experimentální podmínky tak, aby bylo možné během pohybu kapek provádět VLS depozici pod kapkou s maximální rychlostí.
2. Provedte růst nanodrátů s cílem modifikovat jejich tvar pomocí elektronového svazku.
3. Pokud to bude možné, pokuste se využít řízeného pohybu kapek a VLS růstu k tvorbě nanostruktur složitějších tvarů.

Seznam doporučené literatury:

RATH, A.; JULURI, R. R.; SATYAM, P. V. Real Time Nanoscale Structural Evaluation of Gold Structures on Si (100) Surface Using in-Situ Transmission Electron Microscopy. J. Appl. Phys. 2014, 115.

BÁBOR, P.; DUDA, R.; POLČÁK, J.; PRŮŠA, S.; POTOČEK, M.; VARGA, P.; ČECHAL, J.; ŠIKOLA, T. Real-Time Observation of Self-Limiting SiO₂/Si Decomposition Catalysed by Gold Silicide Droplets. RSC Adv. 2015, 5, 101726–101731.

FERRALIS, N.; GABALY, F. EI; SCHMID, A. K.; MABOUDIAN, R.; CARRARO, C. Real-Time Observation of Reactive Spreading of Gold on Silicon. Phys. Rev. Lett. 2009, 103, 1–4.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na rozvoj metody modifikace povrchu germania pomocí kapiček slitiny Au-Ge. K termomigračnímu pohybu kapek je využíván fokusovaný elektronový svazek, který je přiveden do těsné blízkosti kapky. Práce je rozdělena do dvou částí. První část je věnována objasnění základních principů, které je důležité znát pro správné pochopení provedených experimentů. Součástí teoretického přehledu je také představení jednotlivých přístrojů, které byly použity v experimentální části. V praktické části byl nejprve zkoumán pohyb kapek slitiny Au-Ge a výsledný tvar povrchu, který kapka zanechává po svém průchodu. Zbývající část praktického výzkumu byla zaměřena na využití fokusovaného elektronového svazku pro řízený růst nanodrátů v procesu VLS.

Summary

This bachelor's thesis focuses on the further development of a method for modifying the surface of germanium using alloy Au-Ge droplets. A focused electron beam, which is brought in close proximity to the droplet, is utilized for thermomigration-induced motion of the droplets. The thesis is divided into two parts. The first part is dedicated to explaining the fundamental principles that are essential for a proper understanding of the conducted experiments. The theoretical overview also includes an introduction to the individual instruments utilized in the experimental section. In the practical part, the movement of Au-Ge droplets and the resulting surface morphology left by the droplets' passage were initially examined. The remaining portion of the practical research concentrated on utilizing the focused electron beam for controlled growth of nanowires in the VLS process.

Klíčová slova

Nanokapky, germanium, zlato, termomigrace, SEM, AFM, depozice, VLS, nanodráty

Keywords

Nanodroplets, germanium, gold, thermomigration, SEM, AFM, deposition, VLS, nanowires

KILIAN, J. *Modifikace růstu nanostruktur pomocí elektronového svazku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 47 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem dílo vypracoval samostatně za použití literatury uvedené v citacích.

Jakub Kilian

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce, doktoru Ing. Petru Bátorovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné připomínky k práci. Dále bych rád poděkoval Ing. Ivetě Ukropcové za pomoc v laboratoři při práci na experimentech. Děkuji Ústavu fyzikálního inženýrství a CEITEC Nano za poskytnutí potřebného zázemí. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab, ID LM2023051, MŠMT, , CEITEC Vysoké učení technické v Brně., 2023–2026. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Jakub Kilian

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Rastrovací elektronový mikroskop	10
1.1.1 Úvodní informace	10
1.1.2 Konfigurace	11
1.1.3 Elektronové zdroje	11
1.1.4 Zobrazovací vady	13
1.1.5 Signál	14
1.2 Atomic force microscopy (AFM)	16
1.2.1 Úvodní informace	16
1.2.2 Zobrazovací módy	17
1.2.3 Konfigurace	19
1.2.4 Efekty ovlivňující rozlišení AFM	20
1.3 Efuzní cela	21
1.3.1 Princip fungování efuzní cely	22
1.4 Termomigrace	23
1.4.1 Millerovy indexy rovin	25
1.5 Nanodráty	25
1.5.1 Top-down metoda přípravy nanostruktur	26
1.5.2 Bottom-up metoda přípravy nanostruktur	26
2 Praktická část	29
2.1 Příprava vzorků	29
2.2 Pohyb kapek	29
2.2.1 Zopakování experimentu pro čtvercový útvar	32
2.2.2 Vliv šířky skenovacího okna na tvar drážky	34
2.3 VLS růst nanodrátů	36
2.3.1 Využití řízeného pohybu kapek pro VLS růst nanodrátů	39
Závěr	43
Literatura	44
Seznam použitých zkratk	47

Úvod

Před několika lety bylo na Ústavu fyzikálního inženýrství pozorováno, že ostrůvky slitiny Au-Si reagují na fokusovaný elektronový svazek. Tato vlastnost není exkluzivní slitině Au-Si, funguje také pro ostrůvky Au-Ge. Metoda pohybování tekutými ostrůvkami slitiny byla nazvaná elektronová pinzeta. Elektronová pinzeta funguje na principu vytvoření lokálního teplotního gradientu fokusovaným elektronovým svazkem, který způsobí pohyb kapek po povrchu substrátu. Rozměry takto manipulovaných ostrůvků se pohybují v rozmezí stovek nanometrů až po několik mikrometrů.

Pohyb kapek pomocí elektronového svazku byl již dříve zmíněn v práci japonského vědce Ichinokawy. Podrobnější popis tohoto fenoménu byl však poskytnut až na Ústavu fyzikálního inženýrství. Dosavadní práce byly zaměřené především na objasnění principů pohybu a popisování morfologie povrchu zanechaném po průchodu kapky. Tato práce navazuje na danou problematiku, přičemž budou nejprve provedeny experimenty s pohybem kapek, abychom lépe porozuměli zejména jejich vlivu na substrát. V další části bude prozkoumána možná praktická aplikace v oblasti 3D tisku. V dnešní době sice již existují metody 3D tisku v mikroskopickém měřítku, mají ale spoustu omezení a nedostatků. Elektronová pinzeta by se mohla ukázat jako vhodná metoda úpravy povrchů v mikroskopickém měřítku.

Pokud zkombinujeme ovládání pohybu ostrůvků elektronovou pinzetou s depozicí germania, mohli bychom pomocí metody VLS vyrůst nanodráty v námi definovaném rozmístění přímo v SEM bez nutnosti předchozí úpravy. Další výhodou by byla možnost uspořádání modifikovat přímo v aparatuře bez nutnosti náročné přípravy (vytváření masek, ozařování povrchu, atd.).

Cílem práce bude zejména prozkoumání možností využití elektronové pinzety pro VLS růst nanodrátů.

1. Teoretická část

1.1. Rastrovací elektronový mikroskop

1.1.1. Úvodní informace

Už v dávných dobách byla snaha porozumět světu okolo nás, přičemž nejpřirozenějším způsobem získávání informací je pro člověka zrak. Až za 80% informací proudících do mozku je zodpověně právě oko. Již ve starém Řecku však nedostačovala pro jejich vědecké potřeby rozlišovací schopnost oka, zkoušeli tedy dosáhnout lepšího rozlišení, například pomocí kulových nádob naplněných vodou. Ty bychom mohli nazvat prvními čočkami. Podle historických pramenů si však lidstvo na sestavení prvního optického mikroskopu muselo počkat až do 16. století, kdy první mikroskop (tehdy nazýván drobnohled) sestavil Nizozemský výrobce brýlí Zacharias Janssen [7]. Na jeho práci navázal Galileo Galilei a tím byl odstartován rozvoj světelné mikroskopie. Postupným zlepšováním světelných mikroskopů však bylo objeveno, že existuje limit rozlišovací schopnosti, který souvisí s využitím viditelného světla pro pozorování malých struktur. Toto omezení nazýváme difrakční limit, který nám říká, že nemůžeme pozorovat struktury, které jsou menší než vlnová délka použitého světelného paprsku. Moderní světelné mikroskopy jsou schopny dosáhnout rozlišovací schopnosti až 200nm, to nám ale pořád ani zdaleka nestačí pro pozorování jemnějších struktur, například atomů. Tento problém vyřešila až elektronová mikroskopie, která místo viditelného světla zkoumá vzorek pomocí elektronů. Elektrony jsou tak malé, že se u nich již výrazně projevují vlnové vlastnosti. Pomocí de Broglieova vztahu můžeme elektronům přiřadit vlnovou délku a jejich následným urychlením jsme schopni dosáhnout vlnové délky v řádech pikometrů. Díky tomu dojde k posunutí difrakčního limitu a můžeme pozorovat menší struktury, než nám dovolovala světelná mikroskopie.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

λ představuje přiřazenou vlnovou délku, h je všeobecné známá Planckova konstanta a p je hybnost, kterou můžeme dále rozepsat jako součin hmotnosti s rychlostí.

Elektrony využívané v UHV SEMu dosahují velkých rychlostí, měli bychom tedy přidat korekční člen pro úpravu hmotnosti elektronů při vysokých rychlostech podle speciální teorie relativity.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (1.2)$$

První elektronový mikroskop byl vytvořen podle světelného, pouze byly místo světla použity elektrony. Bylo tedy nutné nahradit klasické skleněné čočky čočkami elektromagnetickými, kterými je svazek elektronů směřovaný na zkoumaný vzorek. Existují dva

hlavní typy elektronových mikroskopů: SEM (rastrovací elektronový mikroskop) a TEM (transmisní elektronový mikroskop). Tyto varianty se liší zejména velikostí urychlovacího napětí, která je pro TEM typicky 100-400 kV, zatímco pro SEM 0,1-30 kV. Jak napovídá název transmisní elektronová mikroskopie, dochází k prozáření vzorečku, zatímco u rastrovací elektronové mikroskopie pouze jezdíme svazkem po povrchu. To také vysvětluje výrazné rozdíly v urychlovacím napětí. V této práci byla využita rastrovací elektronová mikroskopie, proto jí bude věnován zbytek této kapitoly.

1.1.2. Konfigurace

Narozdíl od optické mikroskopie jsou v elektronovém mikroskopu k pozorování vzorku využívány elektrony, které typicky získáváme elektronovým dělem. Získané elektrony jsou následně urychlovány napětím a směřovány na vzorek pomocí série elektromagnetických čoček, které můžeme nazvat kondenzory. Následně prochází elektrony skenovacími cívkami, které slouží k vychylování svazku, a tím zajišťují skenování po povrchu vzorku. Po kontaktu elektronů se vzorkem dochází ke vzniku nejrůznějších interakcí, přičemž každá nám dává trochu jinou informaci o pozorovaném vzorku. Každá interakce musí mít specializovaný detektor, který je umístěn v hlavní komoře spolu se vzorkem. Poloha detektoru může značně ovlivnit finální obraz. Jedním ze základních typů detektorů je detektor zpětně odražených elektronů, který tvoří kulatá destička s vyříznutým středem, který umožňuje průchod primárního svazku. Typicky se nachází na vstupu primárního svazku do hlavní komory. Detektor sekundárních elektronů bývá umístěn v boční části komory spolu s detektorem rentgenového záření. SEM není možné provozovat za atmosferického tlaku, protože by došlo ke značnému rozptýlení primárního elektronového svazku ještě před dopadem na vzorek. Abychom získali použitelný obraz, musí tedy být součástí aparatury i vakuové pumpy [1].

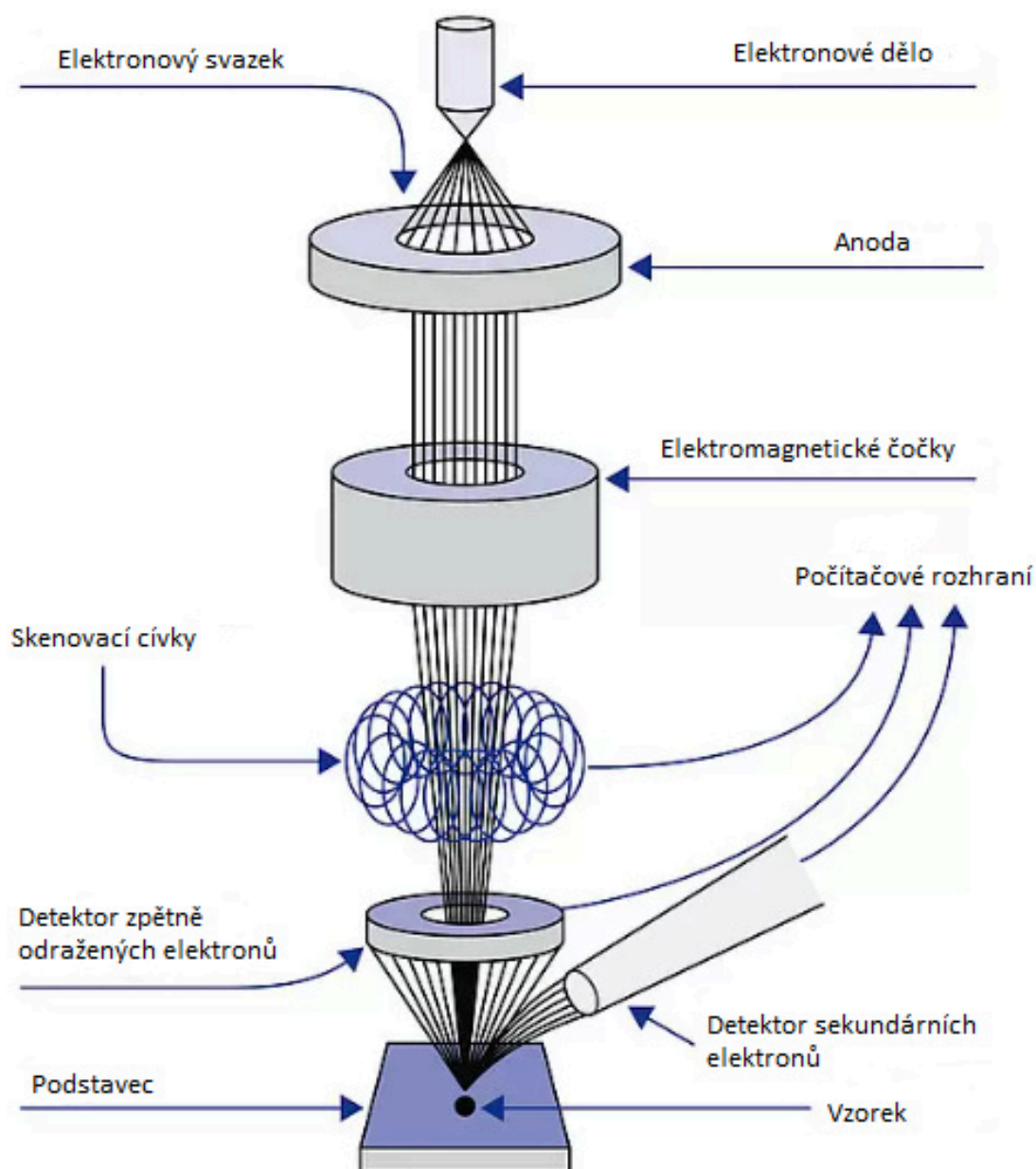
Abychom mohli zkoumat vzorek svazkem elektronů, musíme je nejprve nějakým způsobem získat. Existuje několik různých způsobů získávání elektronů, přičemž každý má své výhody a nevýhody.

1.1.3. Elektronové zdroje

Nejjednodušším způsobem získávání elektronů je termoemise. Tato metoda spočívá v rozžhavení vlákna, často se používá Wolframové, kvůli jeho odolnosti vůči vysokým teplotám. Tepelná energie ve formě Joulova tepla je předávána volným elektronům, které po získání energie odpovídající výstupní práci opustí vlákno. Termoemisní zdroj elektronů má sice nejmenší pořizovací cenu, ale má poměrně nízkou účinnost, velká část energie je ve formě tepla disipována do okolí [5].

Dalším způsob získávání elektronů se nazývá autoemise. Tato metoda využívá místo žhaveného vlákna ostrý hrot, ze kterého jsou elektrony vytahovány přiložením silného elek-

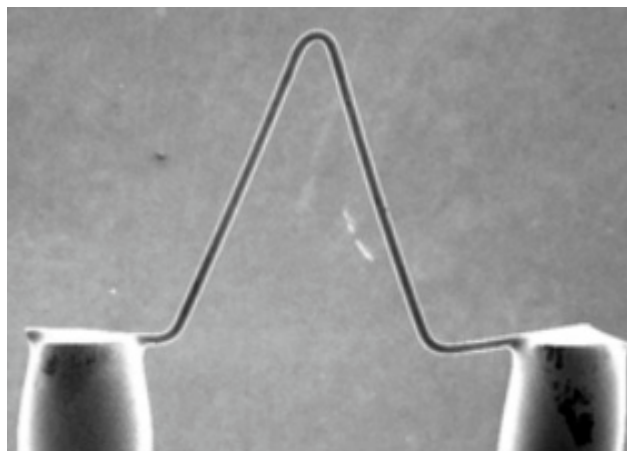
1.1. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP



Obrázek 1.1: Uspořádání komponent tvořících UHV SEM. Převzato z [8].

trostatického zdroje. Tento jev není možné vysvětlit klasickou fyzikou, elektrony pronikají do vakua tunelovým jevem skrz bariéru, která je oslabena již zmíněným elektrostatickým polem. Velkou výhodou autoemisních zdrojů je, že na rozdíl od termoemisních fungují i za pokojové teploty. Nedochází tedy k tepelnému namáhání a tím je mnohonásobně prodloužená životnost.

Na půli cesty mezi termoemisí a autoemisí nacházíme Schottkyho emisi, při níž se na emisi elektronů podílí rovným dílem elektrické pole a teplota. Autoemisní i Schotkyho katody vynikají oproti termoemisním vyšší jasností a mnohonásobně menší velikostí [5].



Obrázek 1.2: Wolframové vlákno, jehož žhavením získáváme nejjednodušší termoemisní zdroj elektronů. Převzato z [13].

1.1.4. Zobrazovací vady

Obdobně jako u skleněných čoček, tak i u magnetických čoček existuje řada optických vad, které nám zhoršují obraz. Nejvíce nám obraz deformují tři základní vady: sférická vada, chromatická vada a astigmatismus.

Sférická vada se projevuje neschopností čočky zaostřit všechny elektrony do stejného bodu. Elektrony na okrajích čočky jsou zaostřovány hůře než paprsky bližší optické ose. Koriguje se stejně jako v případě světelné mikroskopie přidáním clony, která nám odstraní okrajové paprsky.

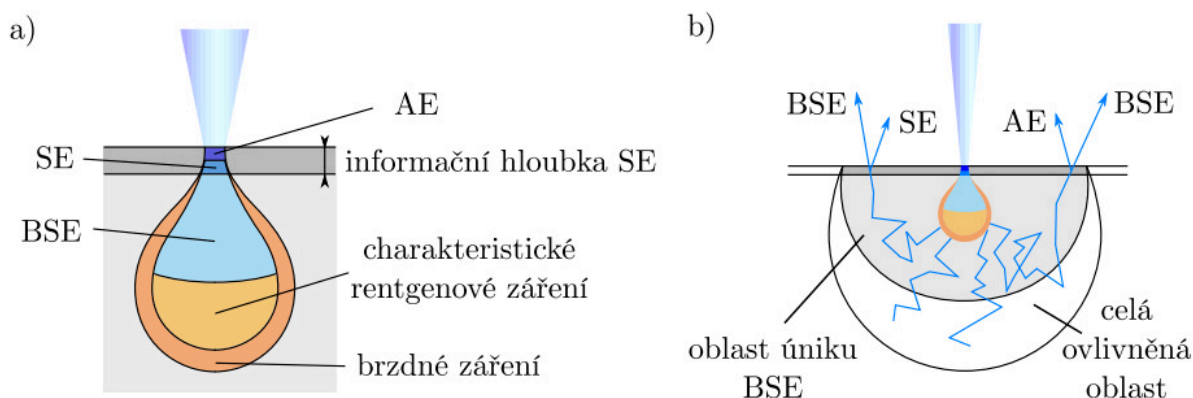
Chromatickou vadou rozumíme defokus v důsledku rozdílné energie elektronů emitovaných zdrojem. Různé energie elektronů znamenají různé rychlosti, což vede k rozdílnému vychylování elektronů, které potom protínají v jiných místech optickou osu. Omezit tuto vadu můžeme stabilizováním urychlovacího napětí v tubusu.

Jako poslední optickou vadu musíme zmínit astigmatismus. Astigmatismus způsobuje zdeformování obrazu, kdy máme obraz rozmazaný v určité ose. V elektronovém mikroskopu vzniká astigmatismus v důsledku nepravidelného zakřivení magnetického pole, které může být způsobeno nevodivými nečistotami v tubusu, které se během provozu mikroskopu nabíjí a začnou ovlivňovat magnetické pole. Korekce je prováděna manuálně během provozu mikroskopu. Korektorem bývá zpravidla oktupólová čočka, jejíž buzením je korigována asymetrie magnetického pole a vyladen výsledný obraz [12].

1.1. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

1.1.5. Signál

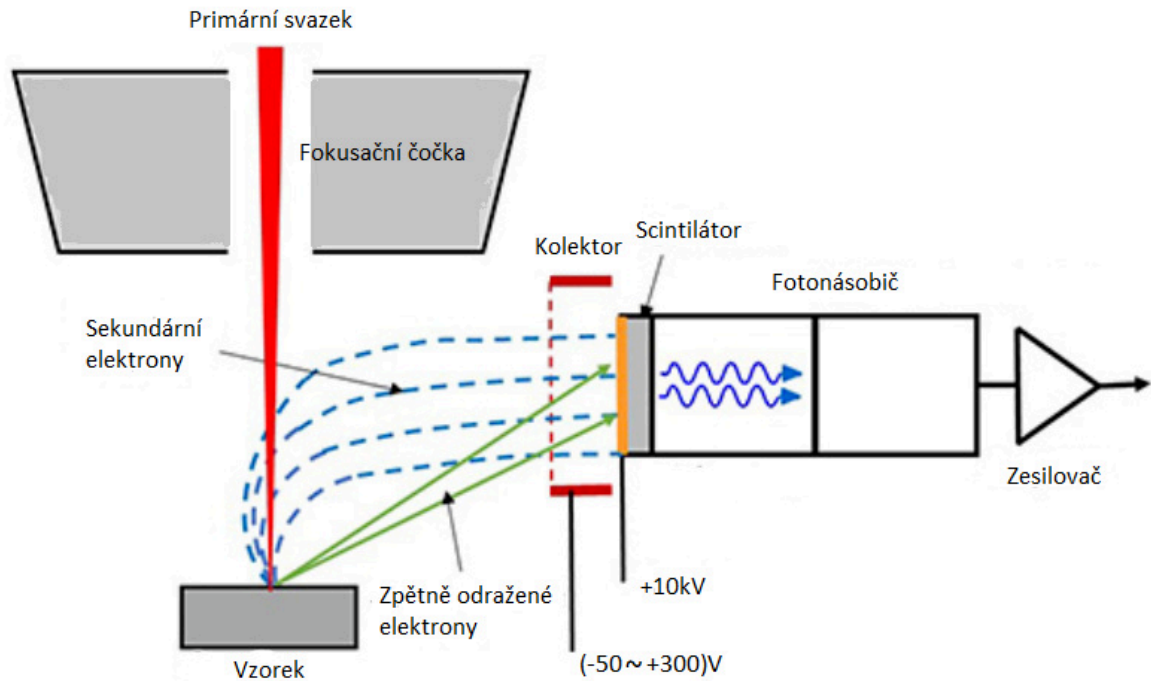
Při dopadu primárního elektronového svazku na vzorek dochází k řadě interakcí, přičemž každá z nich nám poskytuje informace, které závisí na hloubce vzorku, ve kterém se tyto interakce odehrávají. Zaznamenáním těchto interakcí pomocí senzorů a následné rekonstrukci získáváme výsledný obraz.



Obrázek 1.3: a) Interakce primárního svazku se vzorkem a znázornění oblasti, ze které nám mohou poskytnout jednotlivé reakce informace. b) Podrobnější znázornění oblasti ovlivněné zpětně odraženými elektrony, které při své cestě zpět na povrch mohou vyrazit sekundární, popřípadně Augerovy elektrony. Převzato z [2].

Energie primárního svazku se pohybuje většinou v rozmezí 0,1-30 keV. Při kontaktu elektronů z primárního svazku se vzorkem může dojít k nepružné srážce elektronu ze svazku s valenčním elektronem pozorovaného vzorku. Pokud tento elektron získá dostatečnou energii potřebnou k opuštění povrchu, nazýváme ho sekundárním elektronem. Energie sekundárních elektronů se pohybuje zpravidla v rozmezí 0,1-50 eV. Oproti energii primárního svazku dosahují sekundární elektrony poměrně malé energie, tudíž nám poskytují informaci o materiálu jen do velmi malé hloubky (řádově jednotky až desítky nanometrů). Díky těmto vlastnostem je detekce sekundárních elektronů vhodná pro analýzu tvaru povrchu zkoumaného vzorku.

Nejběžněji používaný detektor sekundárních elektronů se nazývá po svých vynálezcích Everhartův-Thornleyův detektor. Zařízení je složeno z několika částí, z nichž první je kladně nabitá mřížka (řádově ve stovkách voltů), která přitahuje sekundární elektrony vylétající ze vzorku. Následně jsou elektrony urychleny a přivedeny na scintilační detektor, kterým může být například destička potažená hliníkem. Při kontaktu sekundárních elektronů s destičkou dochází ke vzniku fotonů, které jsou poslány do fotonásobiče a následně převedeny na elektrický proud. Detektor může kromě sekundárních elektronů zachytit i zpětně odražené elektrony, které jsou odraženy od vzorku směrem na detektor. Počet takto zachycených elektronů je však zanedbatelný vůči počtu sekundárních elektronů [10].



Obrázek 1.4: Everhartův - Thornleyův detektor, který je nejčastěji používaným typem detektoru sekundárních elektronů v UHV SEMu. Převzato z [10].

Dalším typem pozorovaných elektronů jsou zpětně odražené elektrony (BSE). Tyto elektrony pocházejí z primárního svazku, který reaguje se vzorkem a postupně ztrácí svoji energii. Jakmile energie poklesne dostatečně, dojde k elastickému rozptylu elektronu na jádru atomu vzorku a elektron, který pocházel z primárního svazku, opustí vzorek. Zpětně odražené elektrony jsou fundamentálně identické jako elektrony sekundární. Proto byla zavedena konvence, kdy za zpětně odražené elektrony považujeme všechny, jejichž energie přesáhne 50 eV. Díky vyšší energii jsou nám tyto elektrony schopny poskytnout nejen topografickou, ale i materiálovou informaci.

Pro detekci zpětně odražených elektronů se běžně používá kulatá polovodičová destička s vyříznutým středem, kudy prochází primární svazek elektronů. Jako materiál je často volen křemík, který se následně obohacuje dopováním. Při dopadu zpětně odraženého elektronu na detektor dochází k excitaci a vzniká pár elektron - díra. K vytvoření tohoto páru je nutná minimální energie 3.6 eV. Pomocí polovodičového detektoru tedy není možné zaznamenat elektrony o nízké energii, proto se používají pouze pro detekci zpětně odražených elektronů, které mají energii nejvyšší [11].

Pokud dojde k nepružné srážce elektronu z primárního svazku s elektronem ze vzorku, může mu dodat energii, která vede k jeho excitaci, případně opuštění povrchu vzorku. V atomu se tak vytvoří volné místo, které se bude snažit zaplnit elektrony z vyšších vrstev, aby minimalizoval svoji celkovou energii. Při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny

1.2. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)

do nižší dojde ke skokovému poklesu energie zmíněného elektronu, která je vyzářena ve formě elektromagnetického záření (fotonu). Toto záření můžeme zařadit podle jeho energie do různých oblastí, z nichž nás bude zajímat právě oblast rentgenová. Tento signál pochází z hloubky do několika mikrometrů a umožňuje nám blíže určit chemické složení zkoumaného vzorku.

Rentgenové záření může být ve větších dávkách životu nebezpečné, proto je potřebné odstínit aparaturu od okolního prostředí, aby nebyla nebezpečná pro svoji obsluhu.

Nakonec je potřeba ještě zmínit tzv. Augerovy elektrony. Pokud je vyražen elektron z atomového obalu, zůstává po něm voné místo, které je následně zaplněno elektronem z vyšší energetické hladiny. Obvykle je rozdíl mezi energetickými hladinami vyzářen v podobě fotonu, ale pro určité specifické energie, které se liší pro každý prvek, může dojít k nezářivému přechodu. Podle zákona zachování energie se však energie nemůže nikam ztratit. Místo fotonu je tedy energie rovna rozdílu energetických hladin předána ve formě kinetické energie elektronu ve vnější slupce obalu, který následně atom opouští. Takto získané elektrony potom nazýváme Augerovy elektrony. Energie Augerových elektronů je malá, proto detekujeme Augerovy elektrony pouze z povrchu vzorku. Na principu detekce těchto elektronů funguje Augerova elektronová spektroskopie [9].

1.2. Atomic force microscopy (AFM)

1.2.1. Úvodní informace

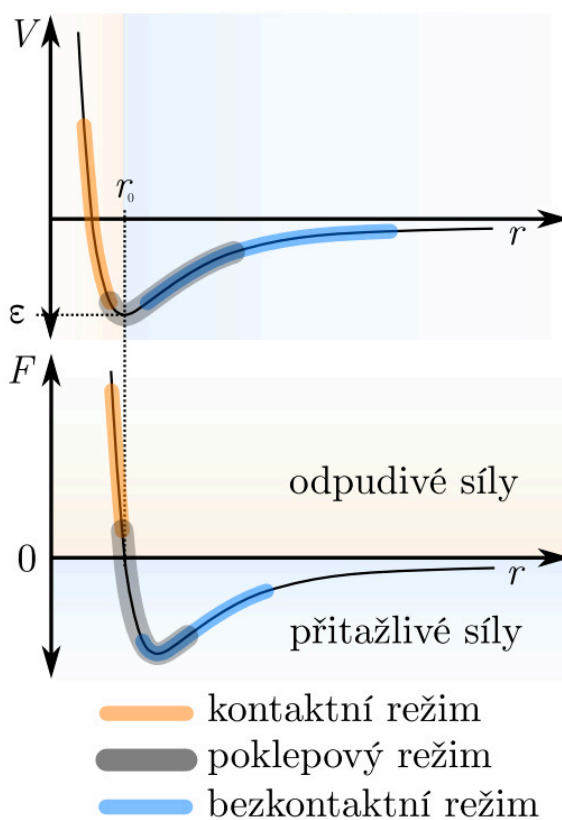
Mikroskopie atomárních sil patří k metodám umožňujícím studovat povrch materiálu s vysokou přesností, existují případy, kdy bylo dosaženo dokonce atomárního rozlišení. S touto metodou přišel v roce 1986, spolu se svými kolegy, německý fyzik Gerd Karl Binnig, který o několik let dříve obdržel Nobelovu cenu za vynalezení řádkovacího tunelového mikroskopu (STM). Metoda AFM je v principu velmi podobná tunelovací mikroskopii. Hlavním rozdílem je, že zatímco STM využívá k analýze povrchu tunelovací proud, u AFM zkoumáme přímo síly působící mezi hrotem a zkoumaným vzorečkem. Zatímco metodou STM můžeme kvůli využití tunelovacího proudu zkoumat pouze vodivé vzorky, metoda AFM nám umožňuje zkoumat libovolné materiály, včetně biologických. Podle způsobu použití nám AFM nabízí nedestruktivní metodu zkoumání povrchu materiálu s rozlišením srovnatelným s elektronovým mikroskopem, přičemž může operovat jak ve vzduchu, tak v kapalině. Tato vlastnost je hojně využívána pro biologické aplikace, protože umožňuje zkoumat buňky a molekuly v jejich přirozeném prostředí [14].

1.2.2. Zobrazovací módy

Podle silového působení mezi hrotem a vzorkem můžeme rozdělit princip fungování AFM do tří režimů, které jdou zjednodušeně vymodelovat pomocí Lenard-Jonesova potenciálu:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

kde r představuje vzdálenost mezi dvěma částicemi, r_0 je vzdálenost částic, při které jsou odpudivé a přitažlivé síly v rovnováze. Konstantu r_0 si můžeme možná lépe představit jako polohu minima potenciálu, ve kterém má potenciál hodnotu ϵ . První závorka reprezentuje odpudivé síly, které převládají při nízkých vzdálenostech, zatímco ve větších vzdálenostech převažují síly přitažlivé, které reprezentuje druhá závorka [2].



Obrázek 1.5: Lennard - Jonesův potenciál, který nám umožňuje modelovat vzájemné působení dvou částic, který můžeme aplikovat na síly působící mezi vzorkem a hrotem u AFM. Pomocí Lennard - Jonesova potenciálu můžeme rozdělit fungování AFM do třech odlišných módů. Převzato z [2].

Nejjednodušším je tzv. kontaktní mód, při kterém dochází k přejíždění hrotu po vzorku a měříme odpudivé síly mezi hrotem a vzorečkem. Měření v kontaktním módu může probíhat dvěma způsoby, z nichž první můžeme nazvat módem konstantní přitlačné síly, při kterém je hrotem manipulováno nahoru a dolů tak, aby byla zachována síla působící na hrot. Právě tyto korekce výšky hrotu jsou zaznamenávány a podle nich je vymodelována

1.2. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)

povrchová struktura. Vzhledem k tomu, že se hrot nachází v přímém kontaktu s povrchem, dochází vlivem třecích sil k vzájemnému opotřebení. Podle velikosti přitlačné síly tedy může dojít k trvalému poškození vzorku, případně hrotu. Druhou možností je mód konstantní výšky, který ponechává hrot ve stále stejné výšce a povrch modelujeme pozorováním časového vývoje síly působící na hrot, kterou získáváme z prohnutí cantileveru (pružného držáčku hrotu) pomocí Hookova zákona. Tato metoda má rychlejší odezvu než mód konstantní síly, který se spoléhá na jemnou úpravu výšky pomocí piezokrystalu, můžeme tedy přesněji a rychleji přejíždět hrotem po povrchu. Pokud se však náhle změní výška reliéfu o příliš velkou hodnotu, dojde k zaboření hrotu do vzorku a může dojít jak ke zničení hrotu, tak pozorovaného vzorku. Pokud tedy pozorujeme vzorek, na jehož povrchu nejsou žádné velké skoky ve výšce reliéfu, je pro nás vhodnější použít mód konstantní výšky. Pokud ale nevíme stav povrchu, je z hlediska poškození hrotu nebo povrchu bezpečnější pracovat v módu konstantní přitlačné síly.

Pokud pracujeme s měkkými vzorky, mohlo by v kontaktním režimu dojít k jejich poškození v důsledku přítomnosti třecích sil, proto byla vyvinuta metoda, jak toto omezení obejít, která je obecně známá jako poklepový režim AFM. Zatímco u kontaktního režimu je trvalý kontakt mezi hrotem a vzorkem, u poklepového je cantilever rozvibrován okolo jeho rezonanční frekvence a dochází pouze ke krátkému kontaktu hrotu a vzorečku. Při kontaktu dochází k poklesu amplitudy kmitání cantileveru. Podobně jako u módu konstantní přitlačné síly je pomocí piezoelektrika jemně upravována výška hrotu nad vzorkem tak, aby bylo dosaženo stejného úbytku amplitudy při každém doklepu. Tato metoda je známá jako mód konstantní amplitudy. Podle změny výšky hrotu nad vzorkem je následně vymodelován tvar reliéfu. Pokud budeme kromě změny amplitudy pozorovat i změnu fáze kmitů, můžeme navíc určit tuhost pozorovaného materiálu a následně zjistit, která část vzorku je tužší. Pro podrobnější analýzu materiálových vlastností tato metoda není dostatečně přesná, ale může poskytnout kontrast, který nevidíme na topografickém snímku.

Pokud rozkmitáme cantilever okolo jeho rezonanční frekvence, přiblížíme ho k povrchu stejně jako u poklepového módu, ale nedojde ke kontaktu s povrchem, hovoříme o bezkontaktním módu. Pokud je hrot přiblížen dostatečně blízko vzorku (1-10 nm) začnou ho ovlivňovat van der Waalovy síly, které způsobí změnu amplitudy a frekvence kmitajícího cantileveru. Pomocí piezokrystalu je upravována vzdálenost mezi hrotem a vzorkem tak, aby byla zachována amplituda, nebo frekvence. Podle drobných pohybů hrotu nahoru a dolů, je následně zrekonstruován povrch. Hlavní výhodou bezkontaktního režimu je, že nevznikají žádné třecí síly a proto nedochází k opotřebení hrotu ani k poškození povrchu. Jedná se tedy o preferovaný mód AFM pro pozorování měkkých struktur [15].

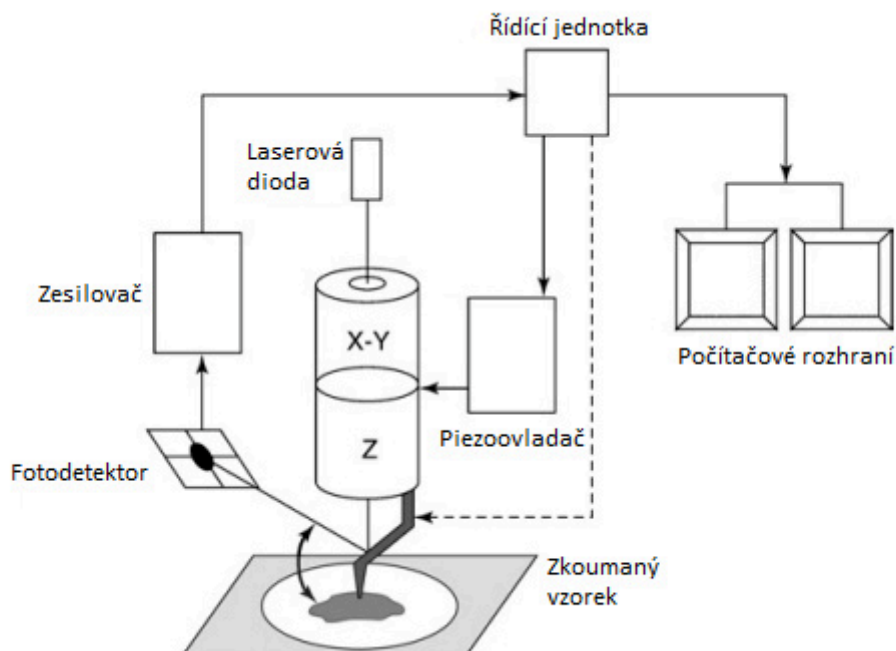
Pokud bychom porovnali výsledky měření kontaktního a bezkontaktního módu, zjistíme, že pro tvrdé materiály získáváme stejné snímky, ale to již neplatí, pokud je na povrchu nějaká adsorbovaná kapalina. Kontaktní režim bude kapalinu ignorovat a do-

sedne na povrch, zatímco bezkontaktní režim bude kopírovat tvar kapaliny. Bezkontaktní mód je tedy vhodnější pro pozorování biologických struktur, které jsou často obklopeny nějakou tenkou membránou.

1.2.3. Konfigurace

Při popisu konstrukce AFM začneme od hrotu, který je v kontaktu se vzorkem a postupně se pracujeme přes jednotlivé součásti až k softwaru, který vykresluje získané informace. Základem AFM je ostrý hrot, který je upevněn na ohebném držáčku (cantileveru), podle jehož prohnutí určujeme tvar povrchu. Hrot bývá nejčastěji vyroben z křemíku. Podle aplikace může mít různý tvar, ale nejčastěji je používán trojúhelníkový. Na zobrazení má největší vliv poloměr křivosti hrotu, který by neměl být větší než námi pozorované struktury. Prohnutí cantileveru určujeme nejčastěji pomocí laseru, který máme zaměřený na cantilever. Pokud dojde k jeho prohnutí, odrazí se laser na jiné místo a podle velikosti posunu lze dopočítat prohnutí cantileveru. Laser zaznamenáváme pomocí fotodetektoru, který je složený ze čtyř oddělených fotodiod. Citlivost používaných fotodetektorů se pohybuje okolo 0,1 nm. Signál získaný fotodiodami je znásoben a poslán do řídicí jednotky, kde dochází k jeho vyhodnocení a předání piezoovladači, který následně koriguje absolutní výšku hrotu nad povrchem vzorku [15].

Tento cyklus proběhne pro každý zkoumaný bod povrchu a postupně je v počítači vytvořen celkový obraz zkoumané topografie.



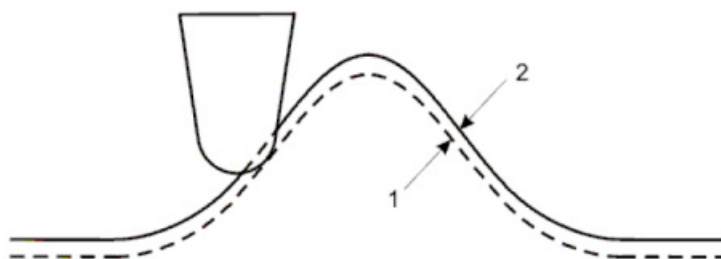
Obrázek 1.6: Schematické znázornění komponent ze kterých je složen systém AFM. Převzato z [15].

1.2. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)

1.2.4. Efekty ovlivňující rozlišení AFM

Zkoumání povrchu metodou AFM je poměrně přímočará metoda, ale abychom mohli správně interpretovat výsledný obraz, musíme dbát na chyby zobrazení způsobené fyzikální podstatou AFM.

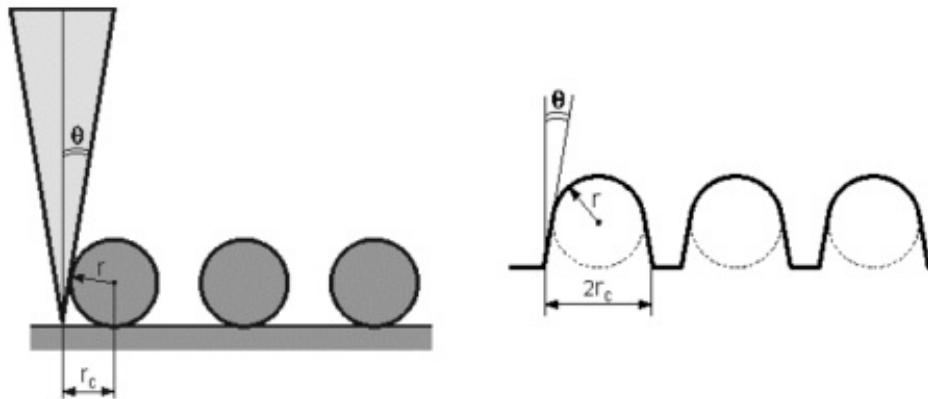
Pokud budeme zkoumat pružné vzorky, jsme limitováni elastickými deformacemi, které mění topografii pozorovaného vzorku. Tento efekt je však zanedbatelný pokud pracujeme s tuhými vzorky, navíc se vztahuje pouze ke kontaktnímu módu AFM. Pokud použijeme poklepový nebo bezkontaktní mód, lze toto omezení z velké části obejít.



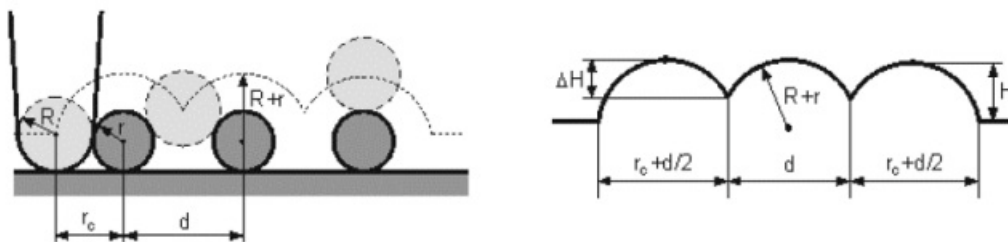
Obrázek 1.7: Znázornění elastické deformace vzorku pozorovaného v kontaktním režimu: 1 - deformovaný profil v důsledku působení přitlačné síly 2 - skutečný profil. Převzato z [16].

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím výsledný obraz je hrot, konkrétně poměr poloměru křivosti hrotu vůči poloměru pozorovaných kulových struktur. Uvažujme povrch posetý adsorbovanými kulovými útvary s mnohonásobně větším poloměrem, než je poloměr křivosti hrotu. Tenký hrot nedokáže zobrazit celou kuličku, na výsledném obraze uvidíme přesně pouze horní polovinu, přičemž podstava bude rozšířená a zkreslená. Pokud máme naopak poloměr hrotu srovnatelný s poloměrem pozorovaných vzorků, horizontální rozměr kuliček neodpovídá skutečnosti. Tuto situaci lze dobře přirovnat valení koule po kuličkách srovnatelného rozměru. Ve výsledku tedy dostáváme vyboulený povrch [16].

Pro správnou interpretaci výsledných snímků je tedy potřeba základní představa o tvaru povrchu. Pokud je stav povrchu neznámý, záleží interpretace na zkušenostech uživatele.



Obrázek 1.8: Zkreslení zobrazení povrchu pro hrot s poloměrem křivosti výrazně menším, než jsou rozměry pozorovaných kuliček. r představuje poloměr kuliček, r_c představuje vzdálenost hrotu od středu kuličky a úhel θ vyjadřuje vrcholový úhel hrotu. Převzato z [16].



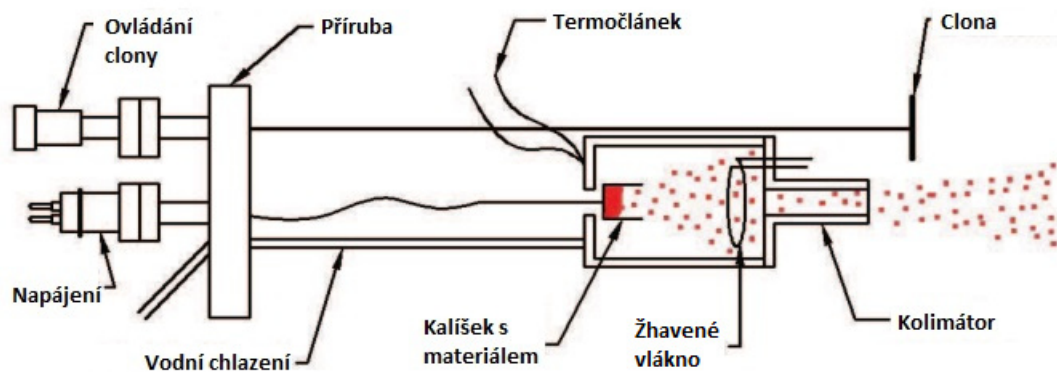
Obrázek 1.9: Zkreslení zobrazení povrchu pro hrot s poloměrem křivosti srovnatelné velikosti s rozměry pozorovaných kuliček. R představuje poloměr křivosti hrotu, H představuje výšku okraje reliéfu zaznamenanou AFM a ΔH vyjadřuje výšku sousedních polokoulí v zobrazení AFM. Převzato z [16].

1.3. Efuzní cela

Využití efuzní cely je jedním z možných způsobů získávání atomárních svazků, které můžeme použít pro depozici vrstev materiálu na zaměřený povrch. Efuzní cela se skládá z několika součástí, základ tvoří: katoda, anoda (zdroj atomů), kolimátor, chlazení a clona.

Výše uvedené části jsou základem, bez kterého efuzní cela nemůže dobře fungovat. Některé efuzní cely mohou mít posuvné tělo zdroje, které umožní lepší nasměrování atomárního svazku na požadované místo. Pokročilejší efuzní cely mohou mít několik komor, které umožní depozici více materiálů bez nutnosti rozebírání aparatury a výměny zásobníku.

1.3. EFUZNÍ CELA



Obrázek 1.10: Schématické znázornění efuzní cely. Převzato z [17].

1.3.1. Princip fungování efuzní cely

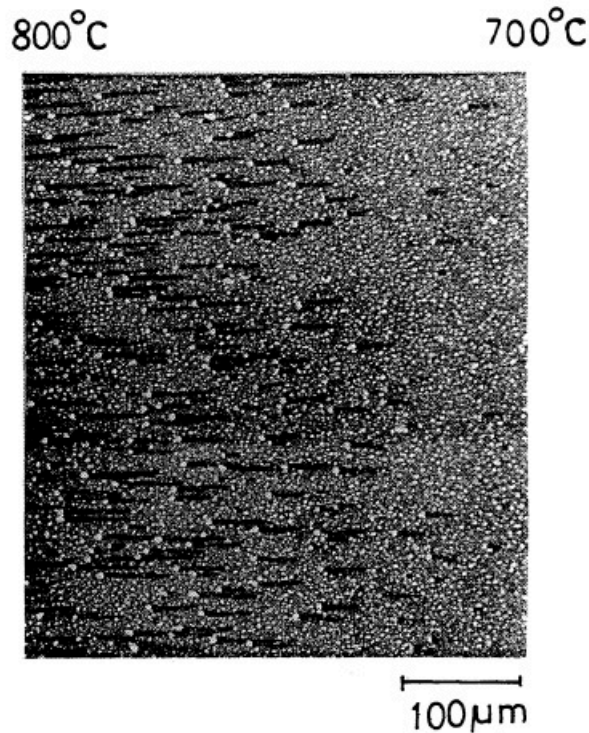
Napařovaný materiál je nejčastěji uložen v kalíšku, na který je přiveden kladný potenciál, který urychluje elektrony získané termoemisí ze žhaveného vlákna (katody). Urychlené elektrony narazí na kalíšek a předají mu část energie ve formě tepla. Pokud urychlujeme elektrony potenciálem 1000 V, můžeme ohřát kalíšek na teplotu pohybující se okolo 2000 °C. Materiál v kalíšku postupně zvyšuje svoji teplotu, dokud nedojde k jeho vypařování. Odpařené atomy prochází do kolimátoru, kde jsou usměrněny do požadovaného tvaru a nasměrovány na vzorek. Při ohřevu kalíšku vzniká velké množství tepla, které je potřeba odvádět pryč, abychom zabránili poškození okolních částí aparatury. Pro odvedení přebytečného tepla nám většinou stačí průtokové chlazení vodou, intenzivnější chlazení, například pomocí tekutého dusíku, není potřeba. Kontrola teploty je zajištěna pomocí termočláneku. Na ústí kolimátoru bývá umístěna clona, která nám umožňuje přesně korigovat délku depozice, případně dále oříznout svazek, abychom zabránili zbytečné kontaminaci komory [17].

Jako zdroj atomů můžeme místo kalíšku využít také krátkou tyč z požadovaného materiálu. Elektrony získané z katody dopadnou na jednu stranu tyče, kterou lokálně ohřejí a dojde ke vzniku kapičky. Při pokračování v ohřevu se začne kapička odpařovat a získané atomy opět odchází do kolimátoru.

Při praktickém využití efuzní cely k depozici nejprve nastavujeme napětí mezi anodou (zdrojem atomů) a katodou (žhaveným vláknem), poté postupně navyšujeme proud na katodě a kontrolujeme emisní proud, který je úměrný počtu elektronů opouštějících vlákno. Další detektor je umístěn na výstupu z kolimátoru. Tento detektor měří iontový proud pomocí kterého lze určit tok částic opouštějících efuzní celu. Tok částic přímo souvisí s rychlostí depozice a jeho korekcí můžeme blíže ovládat depoziční podmínky.

1.4. Termomigrace

Nejpravděpodobnějším důvodem pohybu kapiček po substrátu je efekt zvaný termomigrace. Samovolný pohyb kapek po vzorku pozoroval a popsal ve svém článku již dříve japonský vědec Takeo Ichinokawa, který se ve své práci zabýval elektro - a termomigrací kovových ostrůvků na (100) křemíkovém substrátu.



Obrázek 1.11: Termomigrace Au-Si ostrůvků na vzorku o rozměrech $500 \mu\text{m}$. Ostrůvky se pohybují z chladnější do teplejší oblasti. Převzato z [4].

Pohyb kapek v důsledku termomigrace lze vysvětlit pomocí prvního Fickova zákona:

$$j = -D \cdot \text{grad } c, \quad (1.4)$$

kde j představuje tok konkrétní látky, (množství látky, které projde plochou kolmou na směr šíření za určitý čas), D představuje difuzní koeficient, který slouží jako konstanta úměrnosti a vyjadřuje počet molů látky, které za čas 1 s projdou průřezem 1 m^2 při koncentračním gradientu 1 mol/m . Nakonec c představuje koncentraci částic v prostoru.

Pokud se omezíme pouze na jednorozměrný případ a aproximujeme gradient pomocí malých konečných změn, můžeme první Fickův zákon přepsat do příjemnějšího tvaru:

$$j = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}, \quad (1.5)$$

kde Δc představuje rozdíl molárních koncentrací dvou blízkých míst vzdálených od sebe Δx . Zákon nám říká, že pokud mám rozdílné koncentrace mezi dvěma body slitiny, budou

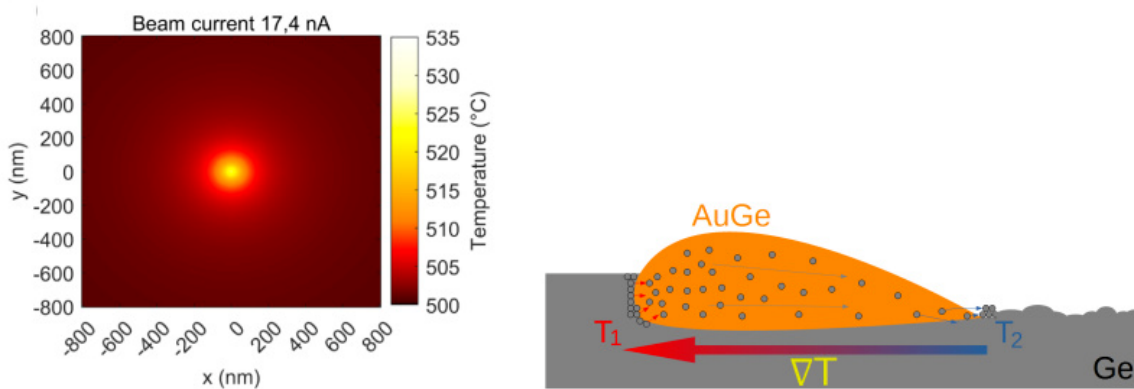
1.4. TERMOMIGRACE

složky slitiny proudit tak, aby došlo k vyrovnání koncentrace. Časovým vývojem změny koncentrace se zabývá druhý Fickův zákon. Pokud se opět omezíme na jednorozměrný případ, nabývá tvaru:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta^2 x}, \quad (1.6)$$

kde koncentrace c nyní závisí kromě prostoru i na čase. Druhý Fickův zákon můžeme chápat jako rychlost vyrovnávání koncentrace ve slitině, přičemž rychlost difuze je úměrná strmosti gradientu koncentrace [2].

Pokud uvažíme experimenty v této práci, získáváme gradient koncentrace v kapkách Au-Ge díky teplotní závislosti rozpustnosti germania ve zlatě. Pomocí elektronového svazku z UHV SEMu dojde k drobnému lokálnímu ohřevu jedné strany kapky, ta je poté schopna pojmout více germania, které nasává ze substrátu. Vzniklý rozdíl v koncentraci germania na různých stranách kapky je následně vyrovnáván podle Fickova zákona. Chladnější část kapičky však není schopna pojmout tolik germania, proto ho vylučuje ve formě solidu v nejchladnějším místě kapičky, které je zároveň místem nejvzdálenějším od elektronového svazku. Kapka neustále přijímá nové germanium ze substrátu a současně ho na opačné straně vylučuje. Vzniklý pohyb pomocí gradientu koncentrace aktivovaný teplotou nazýváme termomigrací a na pohled se zdá, že kapičku taháme elektronovým svazkem, odtud také pochází název elektronová pinzeta.



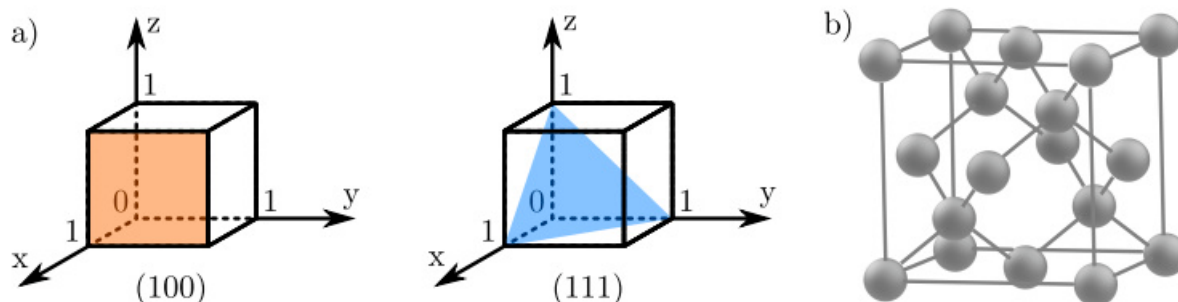
Obrázek 1.12: a) Rozložení teploty v okolí dopadajícího elektronového svazku o proudu 17,4 nA [18]. b) Pohyb kapky po germaniovém substrátu v důsledku rozdílných teplot na hranách kapky. Teplotní rozdíl může být vybuzen pomocí elektronového svazku [6].

V předchozích experimentech bylo obtížné dosáhnout pohybu kapek na dlouhé vzdálenosti, kapka se často po chvíli odmítala dále pohnout, to bylo přisouzeno členitosti povrchu a nečistotám přítomným na substrátu. Velký vliv na směr pohybu kapky po substrátu má volba konkrétní roviny podle Millerových indexů. Dalším faktorem zjištěným z předchozích experimentů je závislost pohybu kapky na teplotě. Ukazuje se, že při vyšších teplotách je kapka schopna překonat při svém pohybu větší překážky. Kapky neměly ve

většině případech problém s pohybem po trase, kterou už jednou absolvovaly, naopak po delší prodlevě bylo obtížné kapku z této trasy vymanit. Na základě tohoto zjištění bylo usouzeno, že stopy vzniklé pohybem kapek mají charakter drážek.

1.4.1. Millerovy indexy rovin

Millerovy indexy rovin slouží k jednoznačné identifikaci konkrétní roviny atomů v krystalu. Princip spočívá v nalezení průsečíku roviny se třemi základními krystalografickými osami, které nazveme hrany elementární buňky. Můžeme volit libovolnou buňku krystalu, přičemž nejčastěji se volí primitivní buňka. Následně vezmeme převrácené hodnoty těchto průsečíků a vynásobíme je nejmenším společným násobkem, abychom se zbavili zlomků a získali celá čísla. Výsledný soubor čísel nazýváme Millerovými indexy. Obvykle se zapisují v závorkách, kde jsou indexy odděleny pouze mezerami. Tvar závorky dále specifikuje význam indexů. Kulaté závorky $()$ představují krystalovou rovinu, složené závorky ${}[]$ představují navíc všechny roviny s ní ekvivalentní. Skupinu symetricky ekvivalentních mřížových rovin nazýváme forma. Hranaté závorky ${}[]$ představují krystalový směr a lomené závorky $\langle \rangle$ představují všechny směry s ním ekvivalentní. Skupinu rovin, které mají společný směr, nazýváme zóna. Vliv použité roviny na pohyb kapek bude hlouběji rozebrán v praktické části [19].



Obrázek 1.13: a) Millerovy indexy rovin pro roviny (100) a (111), které byly použity později v praktické části. b) Diamantová mřížka ve které krystalizuje čisté germanium. Převzato z [2].

1.5. Nanodráty

Jak již napovídá název, za nanodráty označujeme struktury, jejichž průměr se pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů, přičemž jejich délka je řádově větší. Protože mají dominantní pouze jeden rozměr, mluvíme o nich často jako o 1D strukturách. Jejich malé rozměry umožňují nezanedbatelný vliv kvantových jevů zajišťujících speciální vlastnosti, kterých nedosáhneme v rámci klasické fyziky. Z hlediska fyzikálních vlastností je mnohdy důležitý také poměr povrchu vůči objemu. S klesajícími celkovými rozměry se zvětšuje poměr povrchu vůči objemu a dostáváme tak jiné vlastnosti, které mohou být zajímavé

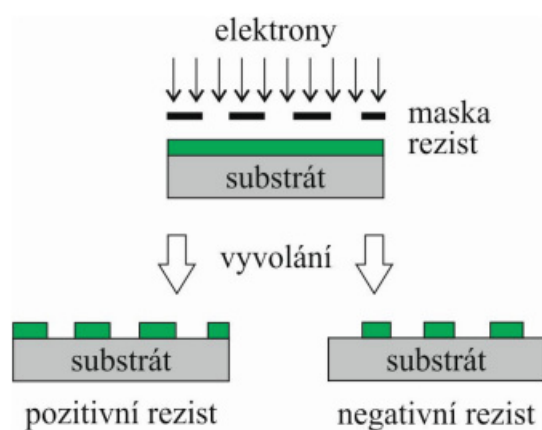
1.5. NANODRÁTY

v nejrůznějších odvětvích nanoprůmyslu (nanoelektronika, biologie). Pokud pracujeme s nanostrukturami, jejichž rozměry jsou srovnatelné s vlnovou délkou světla, můžeme získat velmi zajímavé optické vlastnosti, které nachází využití například v optoelektronice.

Existuje mnoho způsobů přípravy nanostruktur, přičemž je lze rozdělit na dva základní přístupy: top-down metoda a bottom-up metoda [20].

1.5.1. Top-down metoda přípravy nanostruktur

Top-down metoda se zaměřuje na přípravu nanostruktur pomocí rozkladu větších celků. Tato metoda nejčastěji spočívá v nanosení citlivé tenké vrstvy materiálu na vzorek. Tenkou vrstvičku nazýváme rezist. Následně je do rezistu nakreslen požadovaný vzor buď pomocí světla, které způsobí změnu chemické struktury masky osvětlené části, nebo je vzor zakreslen pomocí elektronového svazku. Tyto metody nazýváme světelná a elektronová litografie. Po dokončení požadovaného vzoru je vzoreček vystaven chemickému médiu, které odleptá materiál na požadované oblasti. Pokud pracujeme s tzv. pozitivním rezistem, v místě ozáření vznikají fragmenty s nízkou molární hmotností, dochází tedy k jejich odplavení po vystavení chemickému médiu. Na druhou stranu, u negativního rezistu dochází v místě ozáření ke vzniku fragmentů s vyšší molární hmotností, a tedy k vytvrzení ozářené části rezistu. Po vystavení chemickému médiu jsou tedy odplaveny ty části, které nebyly vystaveny záření.



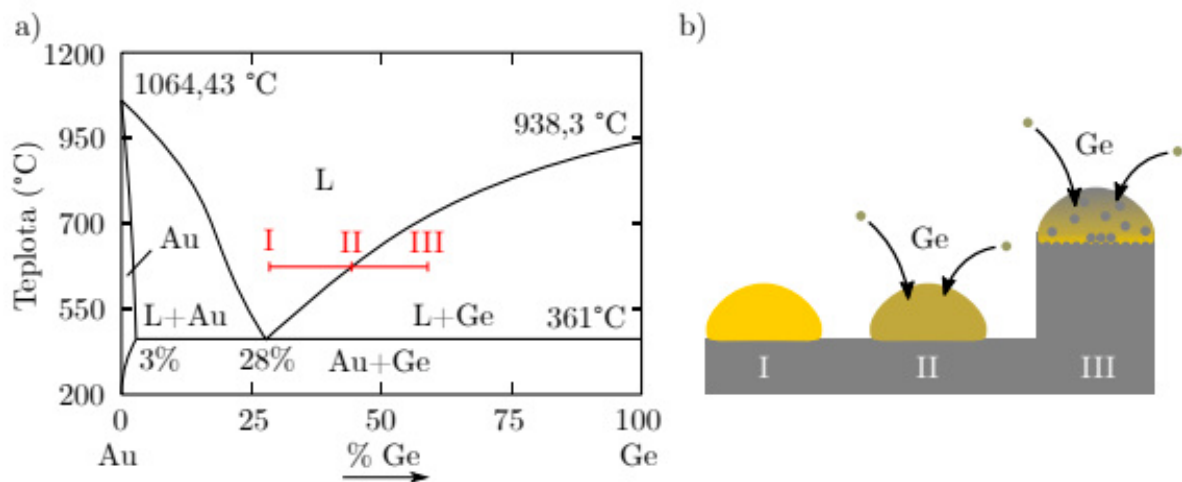
Obrázek 1.14: Rozdíl mezi pozitivním a negativním rezistem po vyvolání. Převzato z [20].

1.5.2. Bottom-up metoda přípravy nanostruktur

Zatímco metoda top-down je již poměrně dobře zvládnutá a běžně využívaná v průmyslové výrobě nejrůznějších elektronických součástek, metoda bottom-up ještě nedosahuje dostatečných výsledků pro sériovou průmyslovou výrobu. Nicméně je považována za metodu budoucnosti, protože nerozkládá větší celky v menší, ale naopak skládá jednotlivé atomy k sobě a postupně staví nanostruktury. Existuje více různých Bottom-up metod,

v této práci se však zaměříme na Vapor-Liquid-Solid (VLS) metodu, která byla použita v praktické části.

VLS metoda spočívá v růstu 1D struktur využitím kovového zárodku. V prvním kroku musíme zanást zárodky na povrch vzorku, toho lze dosáhnout nejrůznějšími způsoby, od depozice, po nanesení koloidního roztoku s kovovými částicemi. Koloidním roztokem rozumíme rovnoměrné rozptýlení kovových částic v kapalině. Následně je vzorek ohřát na teplotu vyšší než je teplota eutektická. Pro růst nanodráťů využíváme par germania deponovaných na substrát. Slitina Au-Ge tvoří jednoduchý systém s částečnou rozpustností germania ve zlatu, pokud se nacházíme nad eutektickou teplotou, dochází ke vzniku tekutých ostrůvků. Eutektická koncentrace slitiny Au-Ge je 28%Ge a nachází se na teplotě 361 °C. Páry germania deponované na vzorek jsou přednostně absorbovány ostrůvkem slitiny a dojde k jejich přesycení. Kapka není po určité době schopna pojmout tolik germania, proto se začnou vytvářet shluky germania v pevném skupenství, které se začne ukládat na rozhraní se substrátem. Postupně dochází k vytvoření celé vrstvy a dojde k vyvýšení povrchu a nadzvednutí celé kapky. Tímto způsobem dochází k postupnému růstu nanodráty s tloušťkou srovnatelnou s rozměry kapky. Proces ukládání přebytečného germania na rozhraní se substrátem pokračuje až do úplného odpaření zárodečné kapky na špičce nanodráty.



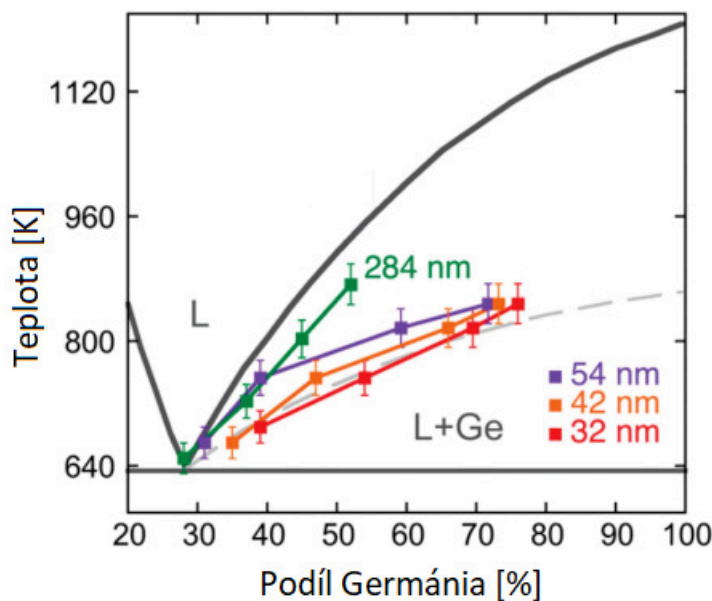
Obrázek 1.15: a) Jednotlivé fáze růstu nanodráty, naznačené na fázovém diagramu zlata s germaniem. Zvolená teplota je pouze demonstrační. b) Nejprve máme kapku skládající se pouze z likvidu, kterou začneme pomocí depozice obohacovat o germanium, dokud nedojde k jejímu přesycení. Kapka vylučuje přebytečné germanium a postupně začíná vznikat nanodráta. Převzato z [2].

Vhodným znázorněním podoby slitiny je fázový diagram, který můžeme použít například pro odečtení eutektické teploty, přičemž pro optimální růst nanodráty se snažíme pohybovat kousek nad eutektickou teplotou. V rovnovážném stavu se budeme pohybovat po křivce likvidu, nicméně při depozici kapka absorbuje dopadající germanium a dochází

1.5. NANODRÁTY

k jejímu přesycení, následně můžeme pomocí pákového pravidla odhadnout podíl tuhé fáze v likvidu.

Je potřeba zmínit, že fázový diagram je sestaven pro velký objem slitiny. Pro malé útvary, jako jsou kapky sloužící jako základy pro VLS růst, se může znatelně lišit. Byly provedeny experimenty, které zkoumaly podíl germania ve zlaté kapce na vrcholu nanodrátu při dosažení rovnovážného stavu. Ukazuje se, že čím menší jsou rozměry základové kapky, tím více se odklání od rovnovážného stavu zobrazeného ve fázovém diagramu [6].

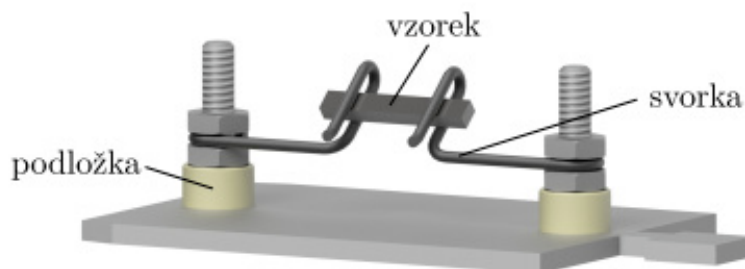


Obrázek 1.16: Posun křivky likvidu v závislosti na objemu zkoumané slitiny. Převzato z [22].

2. Praktická část

2.1. Příprava vzorků

Experimenty byl prováděny na germaniovém obdelníkovém substrátu s orientací (100) o rozměrech pohybujících se okolo 20 mm². Na substrát byla pomocí pipety nanесena drobná kapka roztoku koloidního zlata. Pro účely experimentu byly použity roztoky s velikostí částic zlata od 100 do 400 nm. Po odpaření kapky získáváme germaniový povrch posetý drobnými zlatými kapkami připravený pro pozorování. Následně byl vzorek pomocí pinzety opatrně umístěn do držáku vzorků. Mikroskop využitý v praktické části používá systém jednotných paletek, které sloužily jako základ pro držák na vzorky. Do paletky byly vyvrtány dva otvory, do kterých se vloží šroubky, které slouží jako opora pro wolframové vlákno, které použijeme pro uchycení vzorku. Při správném založení paletky do mikroskopu dojde k vodivému propojení drátků se zdrojem napětí, díky čemuž můžeme vzorek ohřívat pomocí elektrického proudu. Kontrola teploty byla prováděna pomocí pyrometru.



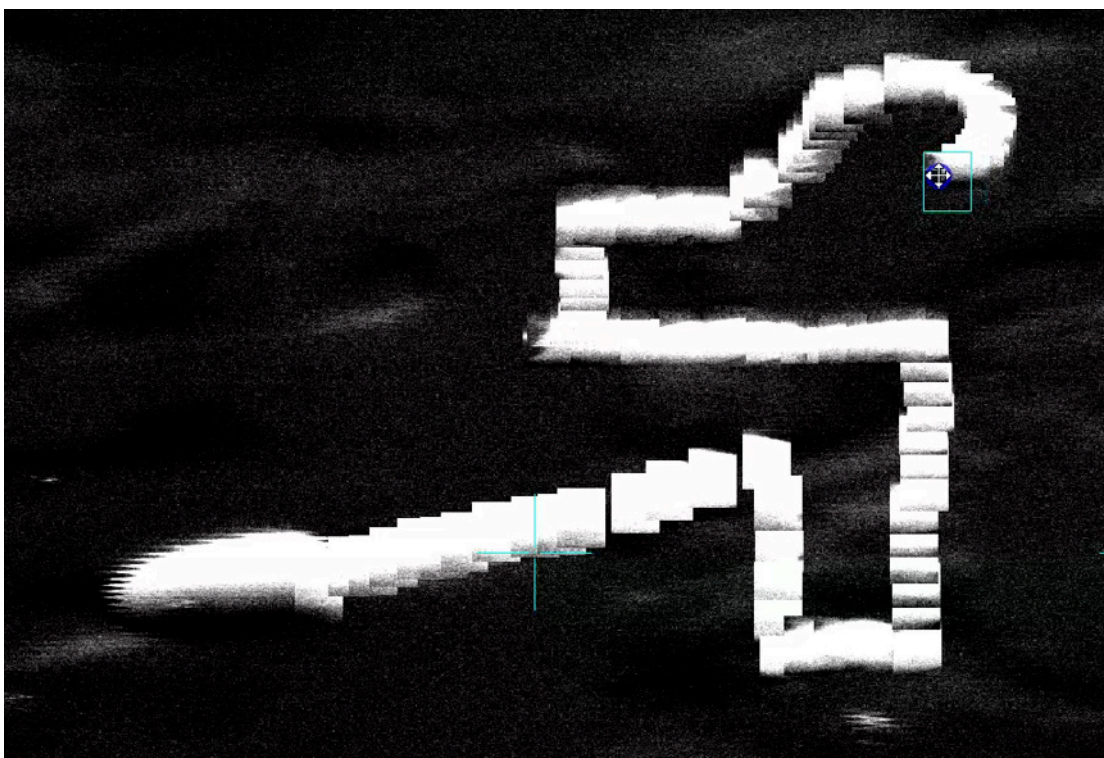
Obrázek 2.1: Standardizovaná paletka pro zakládání vzorků do UHV SEMu od firmy TESCAN nacházejícím se v laboratořích CEITEC nano v budově Podnikatelské fakulty VUT. Na modelu vidíme vzorek přidržený wolframovými drátky, které jsou od základní paletky odděleny keramickými podložkami. Převzato z [2].

2.2. Pohyb kapek

Pro zkoumání tvaru povrchu substrátu po průchodu kapky potřebujeme, aby byl povrch co možná nejméně poškozený před jeho přetvořením prošlou kapkou. Pokusili jsme se omezit samovolnou migraci ostrůvků slitiny Au-Ge udržováním teploty pod 700°C. Pro manipulaci kapky elektronovým svazkem byla využita metoda zúžené skenovací oblasti, která vytvoří lokální teplotní gradient.

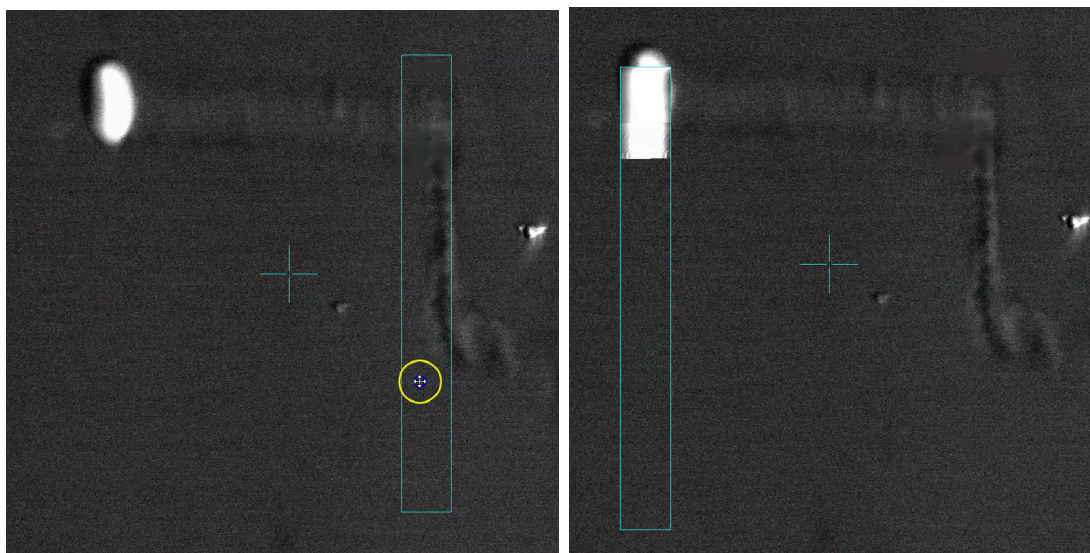
Pro rovnější pohyb po povrchu substrátu byla modifikována metoda zúženého skenovacího okna. Použijeme obdelníkové skenovací okno, přičemž jeden rozměr ponecháme malý a druhý nastavíme na požadovanou délku čáry. To by samo o sobě ale nestačilo, mu-

2.2. POHYB KAPEK

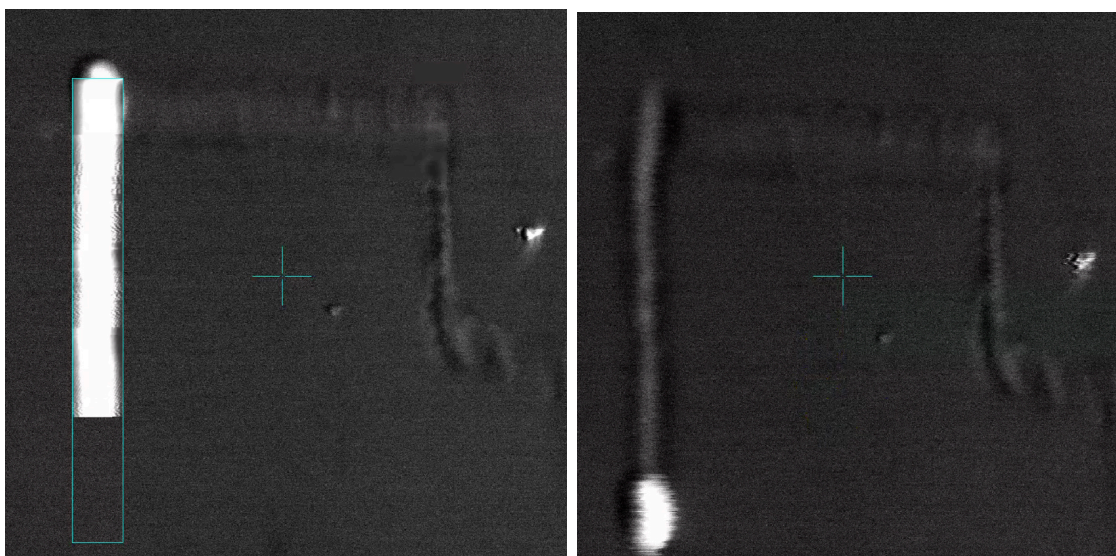


Obrázek 2.2: Ruční manipulace kapkou Au-Ge využitím zúženého skenovacího okna čtvercového tvaru.

síme upravit rychlost skenování, aby kapka stačila reagovat na pohyb svazku elektronů. Hlavní nevýhodou metody zúžené skenovací oblasti je, že nevidíme celý povrch během pohybu kapky. Z velmi úzkého skenovacího okna lze pouze určit, zda je kapka v pohybu či nikoliv.

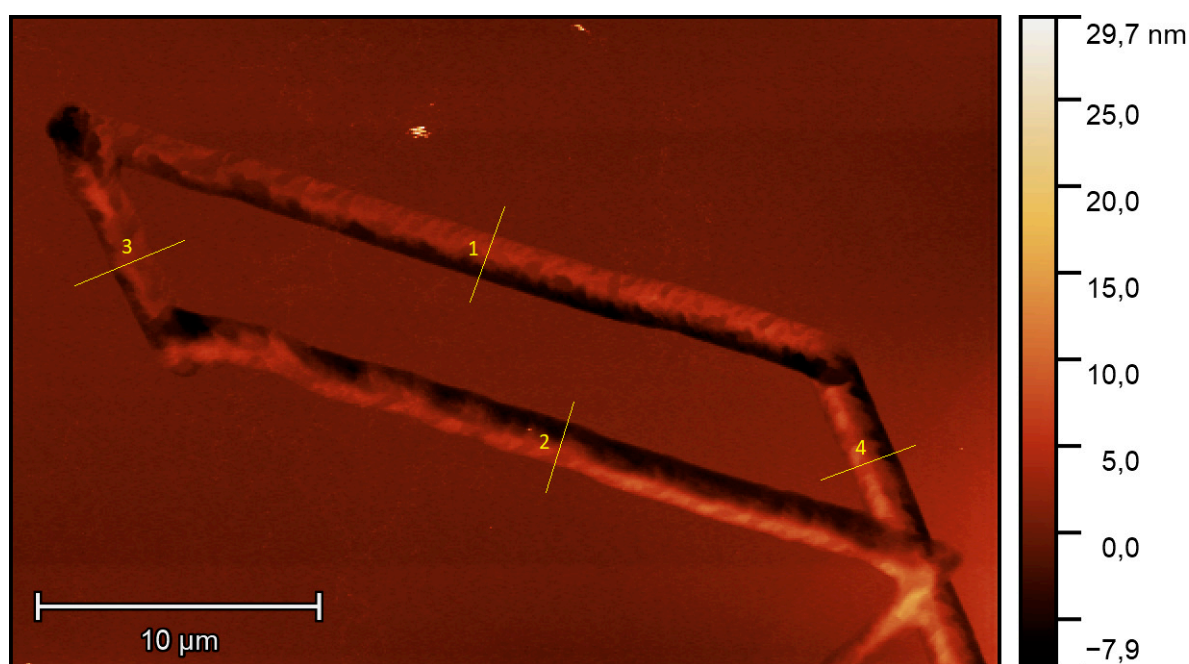


Obrázek 2.3: Na levém obrázku vidíme přichystané skenovací okno, které je následně přesunuto na pozici kapky. Pokud je zvolena dostatečně nízká skenovací rychlost, kapka začne vykonávat pohyb ve směru skenování.



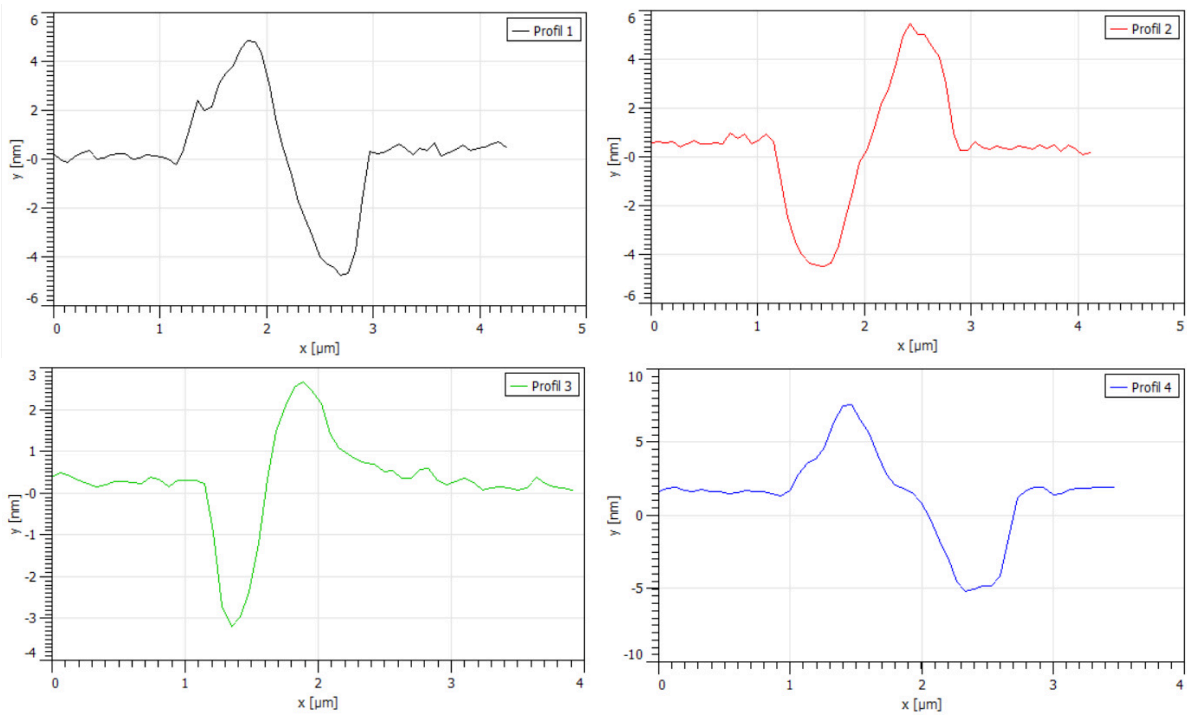
Obrázek 2.4: Jakmile kapka dosáhne spodního okraje skenovacího okna, dojde k přerušení zúženého skenování a je zobrazen pozmněněný reliéf v místě průchodu kapky.

Využitím obdelníkových skenovacích oken byly nakresleny obdelníky, u kterých byl pomocí AFM prozkoumán tvar drážek, ve snaze zjistit, zda je při zachování konstantní skenovací rychlosti pro všechny směry stejný. Abychom nakreslili obdelník pomocí skenovacího okna, které skenuje pouze v horizontálním směru, byl obraz v softwaru SEMu po nakreslení každé strany otočen o 90° .



Obrázek 2.5: AFM zobrazení obdelníku nakresleného pomocí metody pomalého skenování obdelníkovým oknem. Každou stranou byl veden řez, za účelem porovnání jednotlivých tvarů drážky.

2.2. POHYB KAPEK

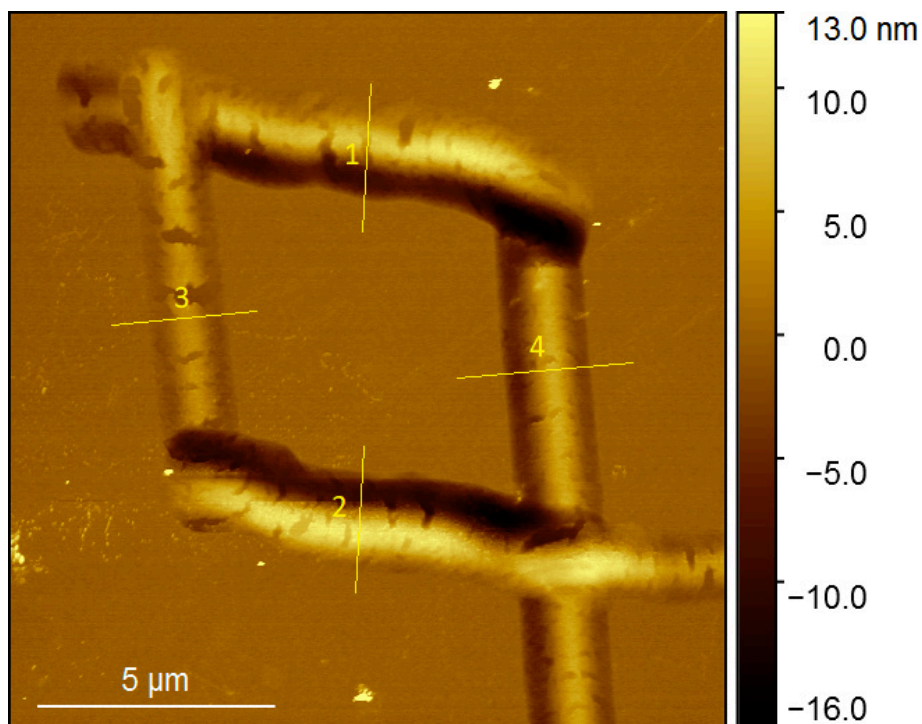


Obrázek 2.6: Profily dráh odpovídající úsekům označeným v obrázku 2.5.

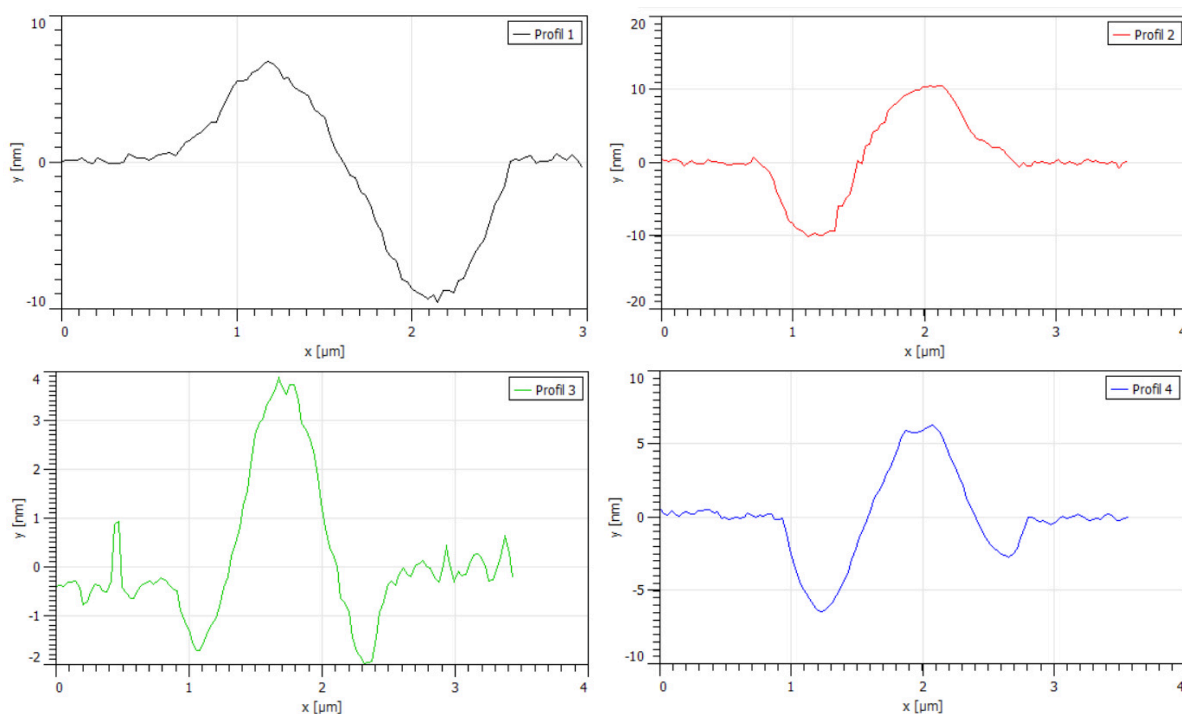
Pokud se podíváme na obrázek 2.6, jsou na první pohled patrné podobnosti jednotlivých profilů. Skenovací rychlost souvisí s velikostí skenovacího okna. Přestože použité skenovací okno mělo stejnou šířku pro všechny úseky, jeho délka se lišila podle vzdáleností na obrázku 2.5. Stejně skenovací rychlosti jsme tedy měli pro úseky: 1,2 a 3,4. I přes rozdílné skenovací rychlosti však nepozorujeme velké odlišnosti ve tvaru drážek. Obdelníkový útvar byl získán rotací o 90° po dokončení každé strany, přičemž rotace byla provedena vždy ve stejném směru. Při zobrazení v AFM bylo zjištěno, že místo obdelníku byl vytvořen kosodelník. Odklon od pravých úhlů vznikl kvůli natočení vzorku pro umožnění depozice. Při natáčení obrazu ve stále stejném směru byl očekáván výskyt prohlubně na stále stejné straně drážky. Z měření AFM však vyplynulo, že pro úseky 3 a 4 je poloha drážky a kopečku prohozená. Při opakování pokusu bylo pro většinu případů pozorováno chování podle předpokladů, nedocházelo k prohození prohlubně s kopečkem. Prohození stran mohlo být způsobeno rozdílnou reálnou skenovací rychlostí. Pokusy s vlivem rychlosti skenování na tvar drážky však již byly provedeny [2] a výsledky těchto experimentů naznačují jiné chování drážky než bylo pozorováno v našem případě.

2.2.1. Zopakování experimentu pro čtvercový útvar

Při opakování pokusu byl kladen větší důraz na zachování stejných délek stran, abychom mohli vyloučit vliv rozdílné skenovací rychlosti na tvar drážky zanechané po průchodu kapky.



Obrázek 2.7: AFM zobrazení čtverce nakresleného pomocí metody pomalého skenování obdelníkovým oknem. Každou stranou byl veden řez, za účelem porovnání jednotlivých tvarů drážky.



Obrázek 2.8: Profily dráh odpovídající úsekům označeným v obrázku 2.7.

Vodorovné čáry (1 a 2) mají opět charakter prohlubně na vnitřním okraji a kopečku na vnějším. U svislých čar (3 a 4) bylo pozorováno nové zakřivení reliéfu. Stejný tvar drážky

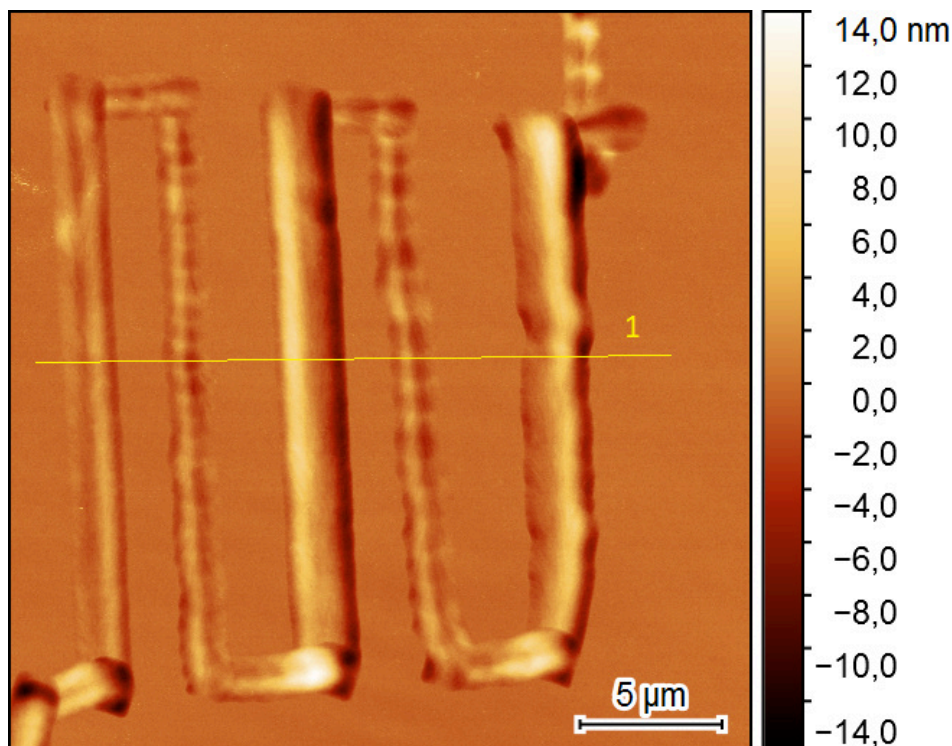
2.2. POHYB KAPEK

byl pozorován při dříve provedených pokusech s vlivem rychlosti skenování na tvar drážky. Tvar prohlubeň - kopeček - prohlubeň byl pozorován při rychlejším skenování [2]. Vliv skenovací rychlosti na tvar drážky byl ale eliminován volbou čtvercového útvaru. Rozdílný tvar drážky bude nejpravděpodobněji důsledkem orientace roviny substrátu (100) nebo nečistotami na povrchu.

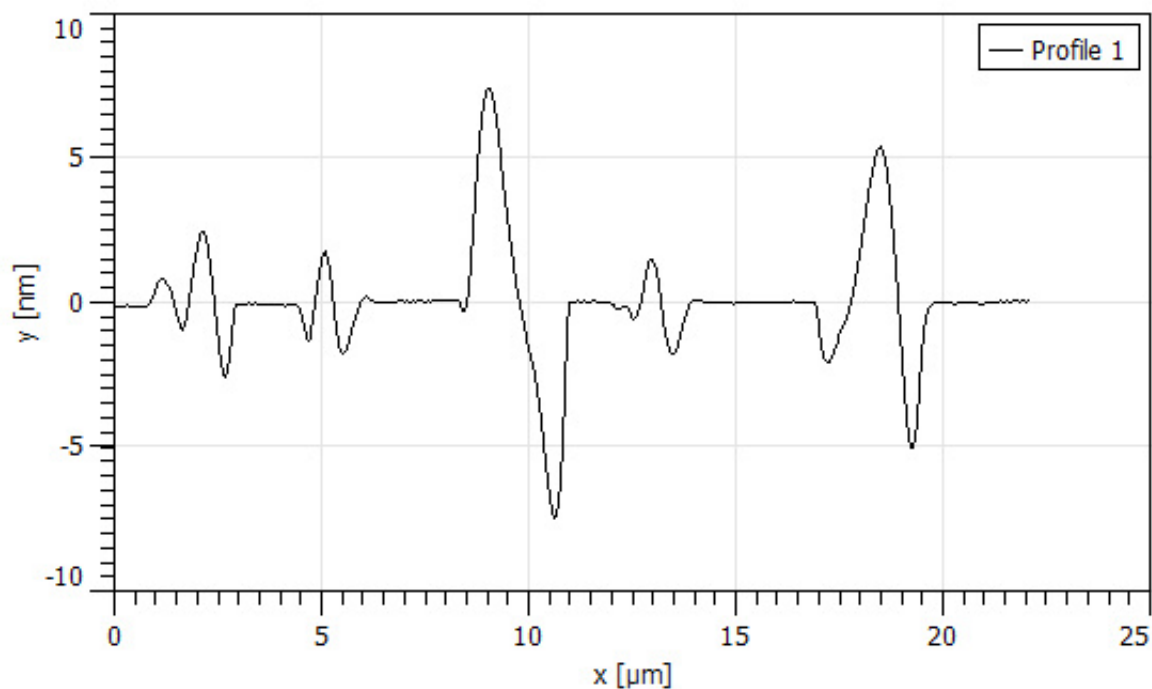
2.2.2. Vliv šířky skenovacího okna na tvar drážky

Aby bylo možné prozkoumat vliv šířky skenovacího okna na tvar drážky, je potřeba omezit ostatní rušivé vlivy. Šířka skenovacího okna přímo souvisí se skenovací rychlostí, tento rozdíl byl vykompenzován softwarovým nastavením skenovací rychlosti, která byla upravena za účelem zachování konstantního času, za který kapka urazí přednastavenou dráhu. Omezení vlivu nečistot a tvaru povrchu bylo dosaženo provedením experimentu v místě substrátu, které bylo v rámci možností považováno za čisté. Čistým povrchem rozumíme místo, na kterém v mikroskopu nebylo pozorováno výrazné znečištění povrchu.

Experimentálně byly prověřeny tři různé velikosti skenovacího okna: dvakrát větší než průměr kapky, srovnatelná velikost s rozměry kapky a nakonec poloviční velikost oproti průměru kapky. Kapka byla manuálně přivedena do horní části vzorečku a následně byla pomocí obdelníkového skenovacího okna přivedena zpět dolů. Tento proces byl zopakován pro všechny tři velikosti skenovacího okna.



Obrázek 2.9: AFM zobrazení tří rozdílných drážek v závislosti na tloušťce skenovacího okna. Úzké drážky směrem vzhůru byly vytvořeny manuálním posuvem.

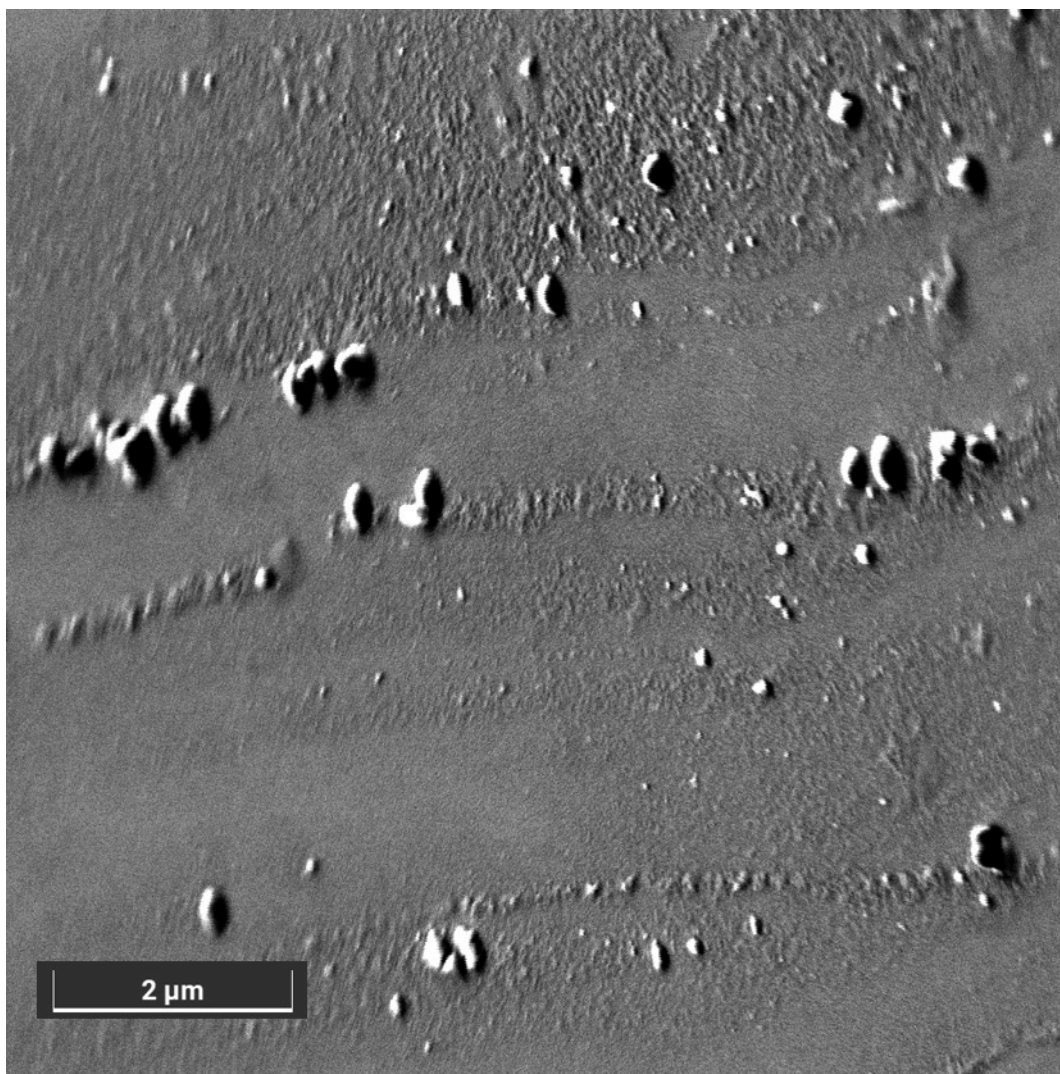


Obrázek 2.10: Profil dráh nacházejících se v řezu v obrázku 2.9.

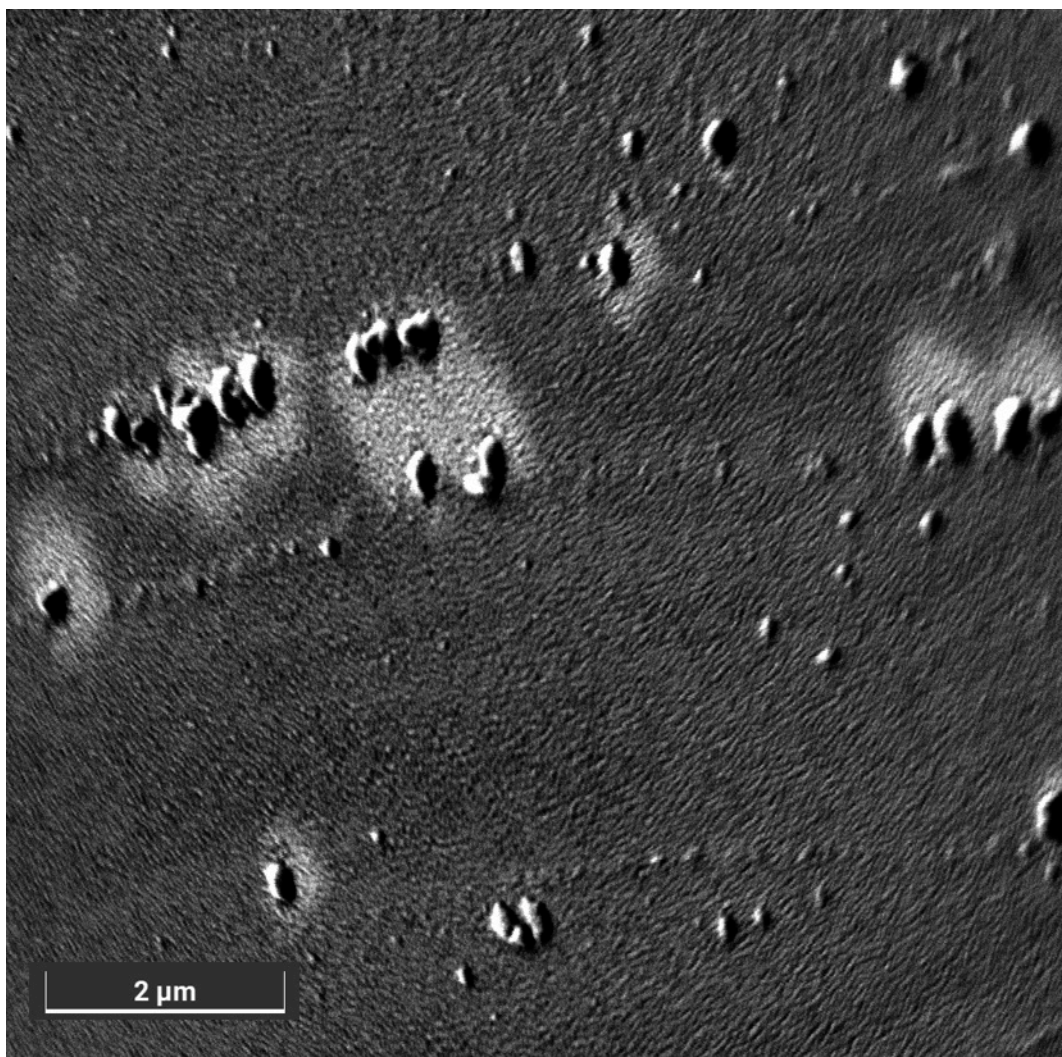
Podle obrázku 2.10 bylo usouzeno, že šířka skenovacího okna hraje důležitou roli pro tvar drážky. Nejmenší vliv na tvar povrchu mělo skenovací okno poloviční šířky oproti rozměrům kapky a největší přetvoření povrchu vzniklo při srovnatelné velikosti skenovacího okna s rozměry kapky.

2.3. VLS růst nanodrátů

Motivací pro růst nanodrátů byla myšlenka, že pokud reaguje kapka Au-Ge na elektronový svazek na povrchu substrátu, mohla by také reagovat na špičce nanodrátu. Abychom však mohli být schopni pozorovat, zda má elektronový svazek vliv na tvar nanodrátu, musíme být schopni narůst nanodrát dostatečné délky. To se ukázalo jako poměrně velký problém. Byly vyzkoušeny různé teploty ve snaze nalézt optimální podmínky pro růst nanodrátů. Bohužel pro žádnou teplotu nebylo dosaženo dlouhodobého stabilního růstu.



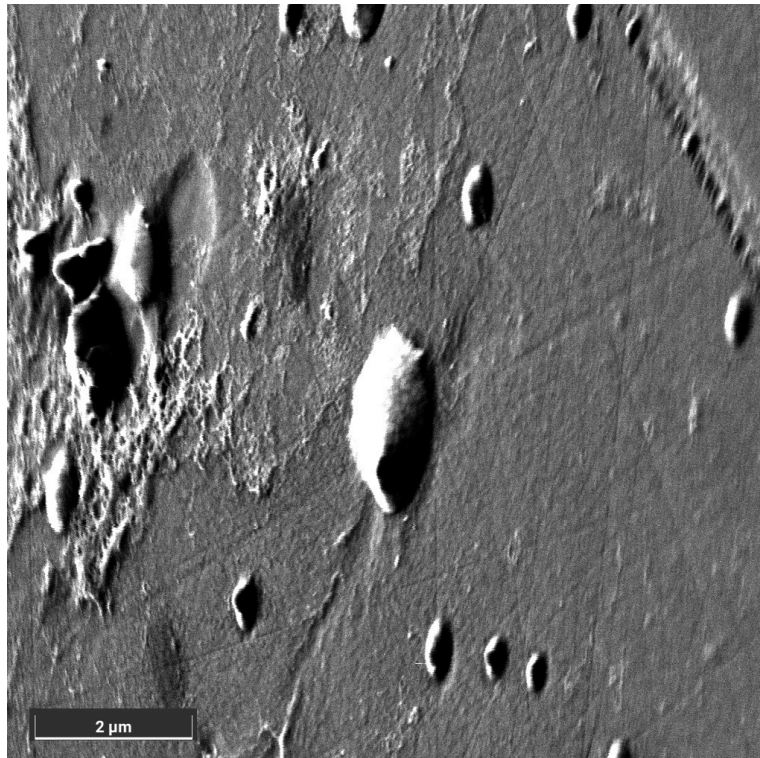
Obrázek 2.11: Substrát (100) o teplotě 400 °C posetý zlatými kapičkami v kapalném stavu, připravený na zahájení depozice. Lokace byla vybrána, kvůli čistotě okolního povrchu, podle kterého budeme určovat, zda depozice proběhla úspěšně.



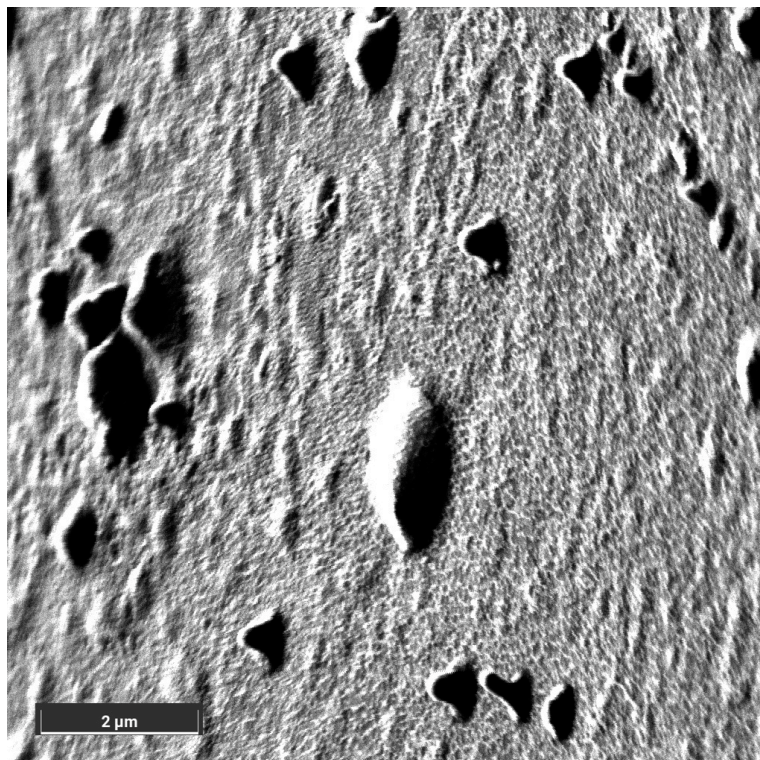
Obrázek 2.12: Podle tvaru povrchu substrátu depozice proběhla úspěšně. Bohužel byl pozorován minimální, nebo žádný růst nanodrátků.

Pokus byl opakován na substrátu (111), přičemž bylo dosaženo lepších výsledků než pro rovinu (100). Nanodrátky však také nedosahovaly požadovaných délek, aby bylo možné ověřit vliv fokusovaného elektronového svazku na jejich tvar.

2.3. VLS RŮST NANODRÁTŮ



Obrázek 2.13: Substrát orientace (111) o teplotě 460 °C připravený na zahájení depozice.

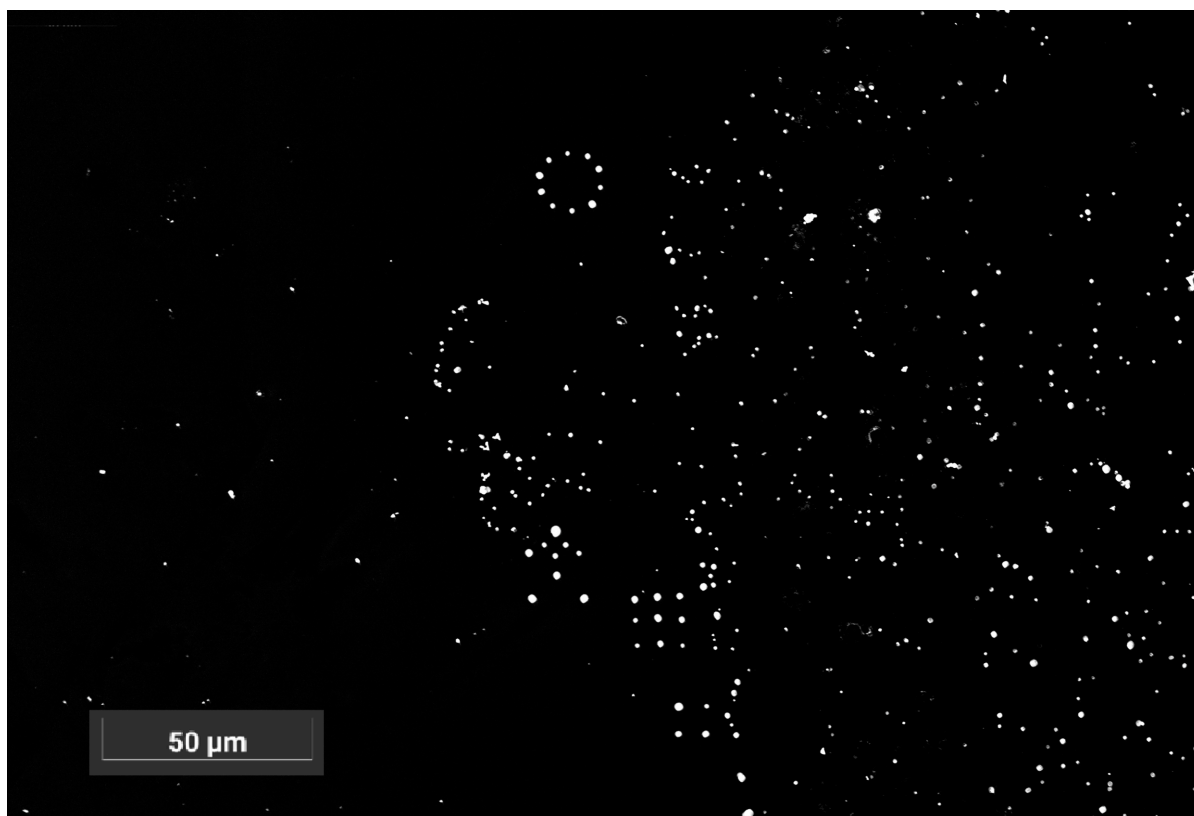


Obrázek 2.14: Depozice proběhla úspěšně. V tomto případě nanodráty vyrostly, ale pořád nedosahují dostatečných délek.

Při opakování pokusu bylo dosaženo podobných výsledků. Protože nebylo dosaženo požadovaných délek nanodráťů, bylo od zkoumání vlivu elektronového svazku na tvar nanodráty upuštěno. Zbývá část práce byla věnována pokusům zkombinovat řízený pohyb kapek s VLS depozicí, ve snaze vyrůst nanodráty ve vybraném uspořádání.

2.3.1. Využití řízeného pohybu kapek pro VLS růst nanodráťů

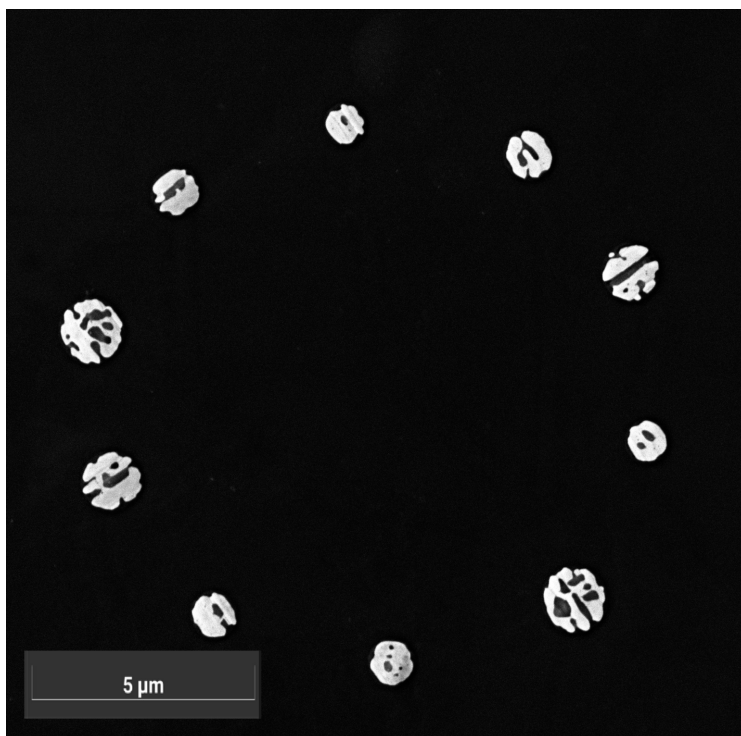
Nejprve byl použit fokusovaný elektronový svazek pro dovedení několika kapek na volnou plochu substrátu. Aby bylo možné dostat kapky na volnou plochu, musela být zvýšena teplota na 580 °C. Při nižších teplotách bylo velmi obtížné přesunovat kapku přes nerovnosti na substrátu. Jakmile kapka překročila hranici, kde se nacházel původní koloidní roztok, reagovala kapka na elektronový svazek pro pohyb ve všech směrech. Pomocí zvýšené teploty, umožňující lepší pohyblivost kapek, bylo několik vytaženo do volného prostoru, kde byly rozestaveny do různých obrazců.



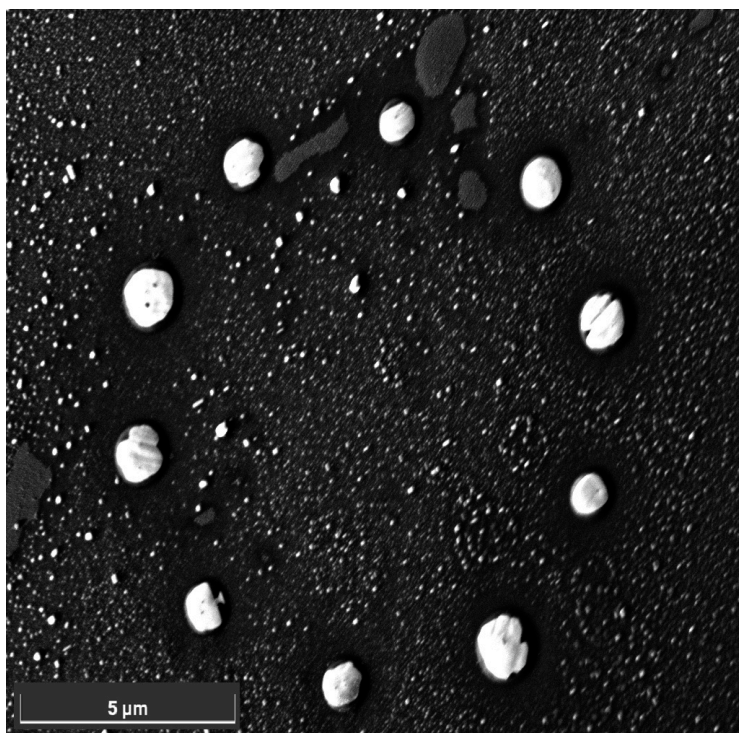
Obrázek 2.15: Obrazce poskládané využitím elektronové pinzety pro manipulaci Au-Ge kapek. Kapky byly uspořádány do tvarů: kruh, panáček, mřížka, čtverec.

Po rozestavení kapek byla snížena teplota blíže k eutektickému bodu na 430 °C a byla zahájena depozice. Pro demonstraci výsledků depozice byly vybrány dva nejzajímavější obrazce. Snímky byly, kvůli lepší kvalitě obrazu, pořízeny za pokojové teploty.

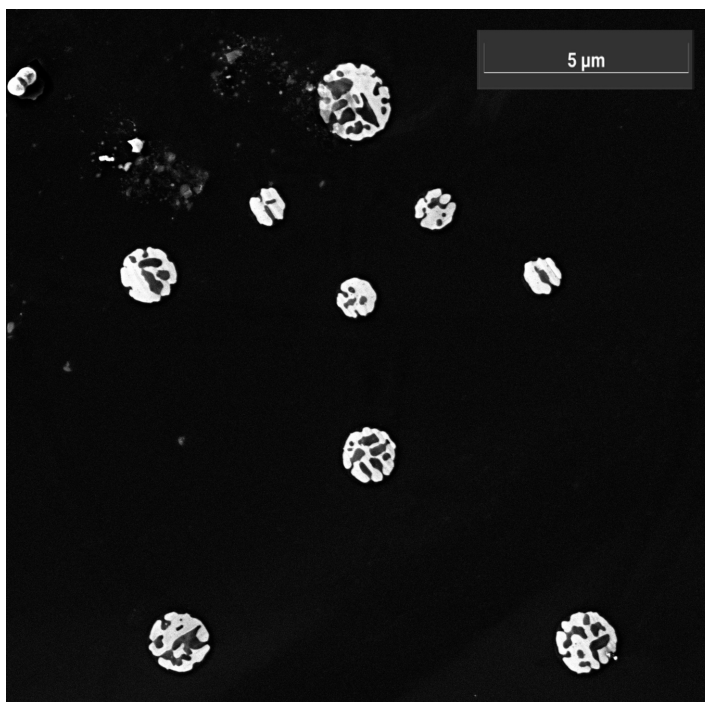
2.3. VLS RŮST NANODRÁTŮ



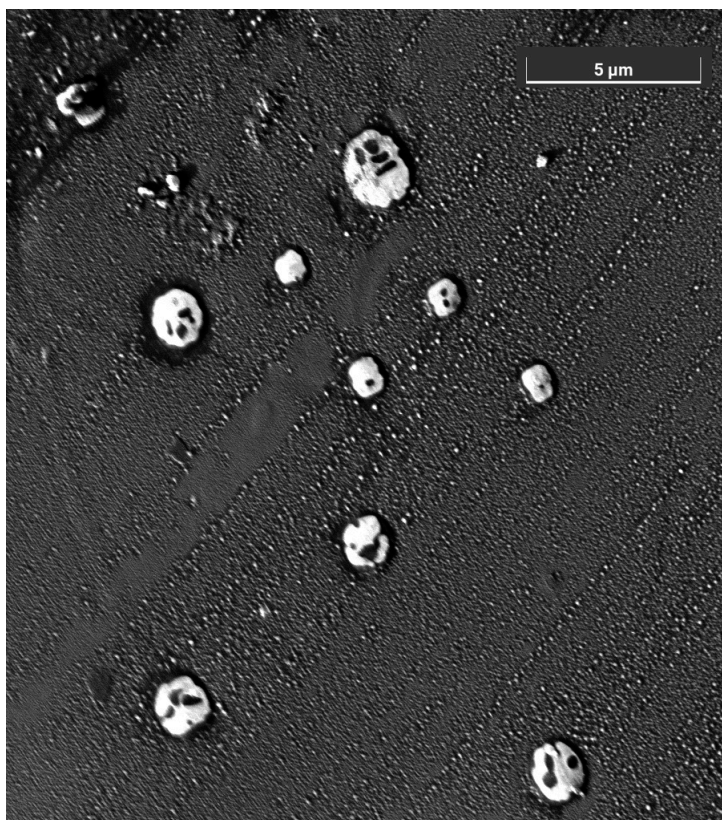
Obrázek 2.16: Kruh vytvořený z kapek Au-Ge v pevném skupenství před zahájením de-
pozice germania. Při pokojové teplotě dochází k separaci slitiny na zlato a germanium.
Světlá část kapky vznikla tuhnutím zlata a tmavá tuhnutím germania.



Obrázek 2.17: Kruh vytvořený z kapek Au-Ge v pevném skupenství po ukončení de-
pozice germania.



Obrázek 2.18: Panáček vytvořený z kapek Au-Ge v pevném skupenství před zahájením depozice germania. Světlá část kapek byla vytvořena tuhnutím zlata a tmavá germania.



Obrázek 2.19: Panáček vytvořený z kapek Au-Ge v pevném skupenství po ukončení depozice germania.

2.3. VLS RŮST NANODRÁTŮ

Po prvním pohledu na přibližné snímky bylo usouzeno, že sice depozice proběhla, ale nanodrátů nevyrostly. Při podrobnějším prozkoumání se ale ukázalo, že došlo k navýšení oblasti pod kapkou.

Na podrobnější prozkoumání možností využití elektronové pinzety k VLS růstu nanodrátů, kvůli poruchám depoziční cely, nezbyl čas.

Kombinace elektronové pinzety s VLS růstem nanodrátů má několik nedostatků. Z experimentů vyplynulo, že pohyblivost kapek je úměrná rostoucí teplotě. Pohyb kapek je usnadněn při vyšších teplotách, zatímco pro růst nanodrátů je potřeba teplota blízká eutektickému bodu. S rostoucí teplotou roste rozpustnost germania ve zlatě, proto závisí průměr kapky na teplotě ohřevu. Práce s kapkami typicky probíhala v teplotním rozmezí 400 až 650 °C, při kterém obsahuje slitina Au-Ge 30 až 50 % germania. Pokud bude uvažován posun křivky likvidu pro malé objemy [22], mohl by být obsah germania ještě vyšší. S rostoucím objemem dochází k zvětšování kontaktní plochy kapky se substrátem, které má za následek větší průměr nanodrátu, s čímž souvisí více spotřebovaného materiálu. Průmery nanodrátů se obvykle pohybují v desítkách nanometrů. Nejmenší dostupné částice zlata použité v experimentech dosahovaly průměru 100 nm. Takhle malými částicemi bylo obtížné manipulovat fokusovaným elektronovým svazkem a pro efektivní růst nanodrátů bychom potřebovali částice ještě 5x menší.

Závěr

V bakalářské práci byl nejprve zkoumán vliv řízeného pohybu kapek slitiny Au-Ge na tvar povrchu germaniového substrátu. Hlavní část práce byla věnována potenciální praktické aplikaci v oblasti 3D tisku, konkrétně využití kapek pro VLS růst nanodráťů.

Na základě poznatků získaných z experimentů bylo zjištěno, že velikost skenovacího okna má nezanedbatelný význam na tvar stopy zanechané průchodem kapky. Pro šířku skenovacího okna srovnatelnou s průměrem kapky získáváme největší, ale zároveň nejpravidelnější přetvoření povrchu. Zanechaná drážka po průchodu kapky připomíná jednu periodu funkce sinus s kopečkem na jedné straně a prohlubní na druhé. Nejmenší změny tvaru povrchu bylo dosaženo při šířce skenovacího okna odpovídající polovině průměru kapky.

Další část práce se zabývala využitím řízeného pohybu kapek pro VLS růst nanodráťů. Pokusy o růst nanodráťů proběhly v teplotním rozmezí 400 až 460 °C pro orientace povrchu germania (100) a (111). Bohužel se nepodařilo narůst nanodráty dostatečné délky.

Kombinace řízeného pohybu kapek s VLS růstem nanodráťů má několik problémů. Pohyb kapek je jednodušší pro vyšší teploty, zatímco pro růst nanodráťů je vhodnější teplota bližší eutektickému bodu. Dále se ukázalo, že je velmi obtížné manipulovat elektronovým svazkem kapičky o průměru menším než 200 nm. Pro efektivní růst nanodráťů bychom potřebovali kapičky o velikosti několika desítek nanometrů.

Jak metoda řízeného pohybu kapek, tak metoda VLS růstu nanodráťů potřebují pro správné fungování odlišné experimentální podmínky, které nenechávají velký prostor pro společnou aplikaci.

Literatura

- [1] CAESAR, R. Návrh manipulátoru pro ultravakuový elektronový mikroskop. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 29 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [2] DAO, R. Modifikace povrchu nanokapkami ovládanými elektronovou pinzetou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 65 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D.
- [3] ŠTUBIAN, Martin: Štúdium katalytickej dekompozície oxidu kremičitého. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 41 s. Vedoucí Ing. Petr Bábor, Ph.D. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/109777>
- [4] ICHINOKAWA, Takeo, Chiseki HAGINOYA, Dai INOUE, Hiroshi ITOH a Jingen KIRSCHNER: Electro- and Thermomigration of Metallic Islands on Si(100) Surface. Japanese Journal of Applied Physics 32.Part 1, No. 3B, břez. 1993, s. 1379–1384. DOI: 10 . 1143 / jjap . 32 . 1379.
- [5] VAŠÍČEK, Martin Charakterizace autoemisních zdrojů pro elektronovou mikroskopii: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav telekomunikací, 2013. 69 s. Vedoucí práce byl prof. Ing. Lubomír Grmela, CSc.
- [6] ŠTUBIAN, Martin.: Elektronová pinzeta. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2020. Vedoucí Ing. Petr Bábor , Ph.D. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125376>
- [7] SLONIM, Dimitrij. Optický mikroskop : Základní údaje. 1. vydání. Biologická fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 2006.
- [8] HAMANN, Gernot. Electron Microscopy: Nonmagnetic Drives and Stages for Vacuum [online]. 2015. Dostupné z: <https://www.pi-usa.us/en/tech-blog/electron-microscopy-nonmagnetic-drives-and-stages-for-vacuum/>
- [9] Skenovací elektronový mikroskop (SEM). MATCA [online]. Praha [cit. 2023-05-24]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [10] Secondary electron detector, ET detector, SE detector: Everhart-Thornley detector. JEOL [online]. Japan [cit. 2023-05-24]. Dostupné z: <https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.070858.php>

- [11] SEM working principle: the detection of backscattered electrons. Thermofisher [online]. [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/global/forms/industrial/backscattered-electrons-sem.html>
- [12] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Vady elektromagnetických čoček. Elektronová mikroskopie pro biology [online]. České Budějovice, 2001 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <http://lembook.paru.cas.cz/Podkap/2.3.html>
- [13] RASPOLINI, Luigi. How to choose a Scanning Electron Microscope (SEM). Thermofisher [online]. 2017 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: https://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/keyportal/uploads/eguide_how-to-choose-the-right-sem.pdf
- [14] RUGAR, Daniel a Paul HANSMA. ATOMIC FORCE MICROSCOPY. Physics today [online]. 1990, 43(10), 23-30 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: [https://www.if.ufrj.br/telp/estadosolido/phystoday23\(90\).pdf](https://www.if.ufrj.br/telp/estadosolido/phystoday23(90).pdf)
- [15] TRACHE, Andreea a Gerald A. MEININGER. Atomic force microscopy (AFM). Current protocols in microbiology [online]. Wiley Online Library, 2008, 8(1), 1-17 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://currentprotocols.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780471729259.m02c02s8>
- [16] FAITOVÁ, Hana. Úprava hrotu pro AFM pomocí FIB/GIS v řádkovacím elektronovém mikroskopu [online]. Praha, 2015 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/79663>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta. Vedoucí práce Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.
- [17] KŘÁPEK, O. Návrh a konstrukce efuzní cely pro přípravu ultratenkých vrstev. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2009.
- [18] UKROPCOVÁ, Iveta, Radek DAO a Martin ŠTUBIAN, et al. Electron Tractor Beam: Deterministic Manipulation of Liquid Droplets on Solid Surfaces. Advanced Materials Interfaces [online]. Wiley Online Library, 2023, 10(2) [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/admi.202201963>
- [19] KRYSTAL JAKO TROJROZMĚRNĚ PERIODICKÝ VZOR. Xray: Značení mřížových rovin a směrů [online]. [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/krystalografie/odkaz4a.htm>

LITERATURA

- [20] MUSÁLEK, T. Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 30 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D
- [21] PERSHAN, Peter et al.: Surface structure of the liquid Au₇₂ Ge₂₈ eutectic phase: X-ray reflectivity. Phys. Rev. B 80, zář. 2009. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 80 . 125414
- [22] Sutter, E. A. and Sutter, P. W. Size-dependent phase diagram of nanoscale alloy drops used in vapor- liquid- solid growth of semiconductor nanowires. ACS nano. ACS Publications. 2010, vol. 4, no. 8, p. 4943–4947.

Seznam použitých zkratek

UHV	- ultra vysoké vakuum (ultra high vacuum)
SEM	- rastrovací elektronový mikroskop (scanning electron microscope)
TEM	- transmisní elektronový mikroskop (transmission electron microscope)
BSE	- zpětně odražené elektrony (backscattered electrons)
AFM	- mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
STM	- řádkovací tunelovací mikroskopie (scanning tunneling microscopy)
VLS	- vapor-liquid-solid