



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**MODIFIKACE POVRCHU NANOKAPKAMI OVLÁDANÝMI
ELEKTRONOVOU PINZETOU**

SURFACE MODIFICATION BY NANO-DROPLETS CONTROLLED BY ELECTRON TWEEZERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Radek Dao

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Bábor, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Radek Dao**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Petr Bábor, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

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 povrchu nanokapkami ovládanými elektronovou pinzetou

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nanokapky slitiny Au–Ge a Au–Si, používané při výrobě nanodrátů metodou VLS růstu, je možné přesouvat po dostatečně hladkém a horkém povrchu pomocí elektronového svazku. Tento, v literatuře nepopsaný jev, byl pozorován na Ústavu fyzikálního inženýrství nedávno. Elektronový svazek řízeně pohybující kapkou lze nazvat elektronovou pinzetou. Zatím není zcela pochopen mechanismus tohoto pohybu. Během přesouvání kapek silicidů při vysoké teplotě dochází ke změně topografie povrchu substrátu a tím je pohyb kapek často omezen. Pochopení změn topografie povrchu substrátu je klíčové z hlediska možnosti využití pohybu kapek pro výrobu nanostruktur, ale i k samotnému pochopení mechanismu elektronové pinzety. Diplomová práce se bude zabývat analýzou těchto změn pomocí metody AFM s cílem objasnit vliv pohybu kapek Au–Ge na topografii substrátu při různých teplotách a saturaci kapek germaniem.

Cíle diplomové práce:

1. Navrhněte experiment včetně přípravy vhodných vzorků tak, aby bylo možné pozorovat modifikaci povrchu při pohybu kapek.
2. Provedte měření topografie povrchu metodou AFM pro různé experimentální podmínky (teplota, rychlost a směry pohybu, apod.)
3. Provedené experimenty vyhodnoťte a popište, jak experimentální podmínky ovlivňují tento proces.

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. E.; 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 diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá modifikací povrchu germania pomocí kapek slitiny Au-Ge, jejichž pohyb je ovládán elektronovým svazkem. Práce je rozdělena na dvě části. Teoretická část je pojata jako přehled měřicích a výrobních technik použitých pro experimenty dále rozvedené v praktické části. Jednotlivé techniky jsou popsány s důrazem především na témata nutná k pochopení provedení a výsledků experimentů. Mimo jiné je zde probrána mikroskopie atomárních sil, rastrovací elektronová mikroskopie a elektronová litografie. Krom toho obsahuje teoretická část kapitulu o materiálovém systému zlato-germanium a pohybu kapek slitiny Au-Ge. Praktická část je přibližně chronologicky řazeným průvodcem provedenými experimenty a zpracováním jejich výsledků. To zahrnuje hledání vhodné metody přípravy vzorků, samotnou práci s kapkami, a také kvantifikaci následků jejich pohybu. Nemalá pozornost je věnována též teplotní kalibraci ohřívacího systému.

Summary

This master's thesis is focused on the study of the consequences of electron beam induced motion of Au-Ge alloy nanodroplets on germanium surface. The text consists of two parts. The theoretical part gives an overview of measurement and fabrication techniques used for the experiments. The description of these techniques is mainly focused on topics needed to understand the ideas behind the experiments and their results. The topics covered here are the Atomic Force Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Electron Beam Lithography. These are followed by an introduction to the gold-germanium material system and the movement of Au-Ge alloy nanodroplets. The practical part gives a roughly chronological guide throughout the whole experimental process, including the search for a suitable sample fabrication method, the surface modification itself and its measurement. Temperature calibration of the heating system is also mentioned.

Klíčová slova

Elektronová pinzeta, nanokapky, zlato, germanium, AFM, SEM, CPEM

Keywords

Electron tweezers, nanodroplets, gold, germanium, AFM, SEM, CPEM

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.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval sám s odborným vedením mého vedoucího, a že veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu citací.

Radek Dao

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu, doktoru Ing. Petru Báborovi, Ph.D. za odborné vedení a laskavý přístup. Děkuji také Bc. Martinu Štubianovi za cenné rady a pomoc při práci na experimentech. Dále chci poděkovat Bc. Kataríně Rovenské a Bc. Danielu Nečesalovi za významnou pomoc s výrobou vzorků pomocí elektronové litografie. Děkuji Ústavu Fyzikálního Inženýrství a institutu CEITEC Nano za poskytnutí potřebného zázemí k práci. Práce byla finančně podpořena projektem Platforma pokročilých mikroskopických a spektroskopických technik pro nano a mikrotechnologie, reg. č. TE01020233. V souvislosti s tím bych chtěl poděkovat Ing. Oto Lipovskému za pomoc s náležitostmi financování. V neposlední řadě chci poděkovat mé rodině, přátelům a spolužákům za to, že mi byli oporou během celého studia.

Radek Dao

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Obsah | 1 |
| Úvod | 3 |
| 1 Teoretická část | 5 |
| 1.1 Mikroskop atomárních sil | 5 |
| 1.1.1 Úvod | 5 |
| 1.1.2 Sondy | 6 |
| 1.1.3 Signál | 8 |
| 1.2 Rastrovací elektronový mikroskop | 10 |
| 1.2.1 Úvod | 10 |
| 1.2.2 Signál | 11 |
| 1.2.3 Korelativní mikroskopie | 15 |
| 1.2.4 Elektronová litografie | 16 |
| 1.3 Zlato, germanium a pohyb nanokapek | 18 |
| 1.3.1 Úvod | 18 |
| 1.3.2 Millerovy indexy | 18 |
| 1.3.3 Nanodráty | 19 |
| 1.3.4 Pohyb kapek | 20 |
| 2 Experimentální část | 23 |
| 2.1 Příprava vzorku | 23 |
| 2.2 Pohyb kapek a počáteční experimenty | 26 |
| 2.3 Teplotní kalibrace | 33 |
| 2.3.1 Překážky měření | 42 |
| 2.4 Teplotně kalibrovaná měření | 45 |
| 2.4.1 Vliv rychlosti pohybu | 49 |
| 2.4.2 Ostatní faktory | 51 |
| Závěr | 55 |
| Bibliografie | 57 |
| Seznam zkratek | 65 |

Úvod

Mnoho metod výroby nanostruktur funguje na principu pomyslné náhrady tužky a papíru jinou dvojicí povrch–nástroj. Takovéto metody umožňují intuitivní kreslení požadovaných obrazců „během chodu“. Příkladem budiž lokální anodická oxidace pod hrotem mikroskopu atomárních sil nebo lokální depozice materiálů z prekursoru na místa osvětlená elektronovým svazkem (angl.: *Electron Beam Chemical Vapour Deposition* – EBCVD).

V nedávné době byl na Ústavu fyzikálního inženýrství pozorován pohyb nanokapek slitiny křemíku a zlata [1]. Pohyb nanokapek (dále jen kapek) vyvolaný elektronovým svazkem je v literatuře popsán spíše okrajově [2], přestože jeho potenciál pro praktické využití je poměrně velký. Pokud by se například podařilo skloubit navádění kapek slitin pomocí elektronového svazku s již známými metodami růstu nanodrátů, bylo by možné deponovat materiál jako souvislou stopu za kapkou. Jednalo by se tak o další pomyslnou dvojici povrch–nástroj, dále rozšiřující možnosti výroby.

Jako pokročilá aplikace se nabízí napodobení stále populárnějšího 3D tisku, kdy trojrozměrný objekt vzniká vykreslováním jeho dvourozměrných průřezů na sebe. Metody 3D tisku v mikroskopickém měřítku již existují, příkladem budiž multifotonová litografie [3], ve které jsou průřezy vykreslovány laserem do materiálu, který po osvětlení tuhne. Hlavním omezením této metody je však právě nutnost využití fotocitlivého materiálu. 3D tisk pomocí nanokapek slitin kovů či polovodičů naváděných elektronovým svazkem by takovým omezením netrpěl a mohl by tak být použitelný například i v polovodičovém průmyslu.

Pro něco takového je však zapotřebí důkladného porozumění mechanismu pohybu kapek a s ním souvisejících změn povrchu substrátu. Detailně o pohybu kapek slitiny Au-Ge ovládaném elektronovou pinzetou pojednává diplomová práce [4].

Mechanismus pohybu kapek je v následujícím textu zmíněn jen okrajově, hlavní pozornost je naopak věnována následkům pohybu kapek. Z dosavadního výzkumu plyne, že kapka při pohybu zanechává v povrchu germania stopu, která v závislosti na konkrétní situaci buď usnadňuje, nebo naopak omezuje pohyb kapky. Charakter této stopy dosavadní pokusy sice neodhalily, intuitivně je však chápána jako jakási brázda. Cílem práce bylo s pomocí mikroskopu atomárních sil prozkoumat vliv experimentálních parametrů (například teplota substrátu, směr či rychlost pohybu) na charakter stop.

1. Teoretická část

1.1 Mikroskop atomárních sil

1.1.1 Úvod

V rastrovací sondové mikroskopii (angl.: *Scanning Probe Microscopy* – SPM) je vzorek pozorován prostřednictvím miniaturního hrotu, který se pohybuje (rastruje) v blízkosti vzorku. Mezi hrotem a vzorkem dochází při měření k nějaké formě interakce, jejíž intenzita je zaznamenávána v mnoha bodech trajektorie hrotu. Jednotlivé techniky se liší použitou interakcí a způsobem jejího zpracování. Výsledkem je mapa některé z vlastností vzorku, ať už topografie, lokální elektrické vodivosti, nebo například lokální hustoty stavů.

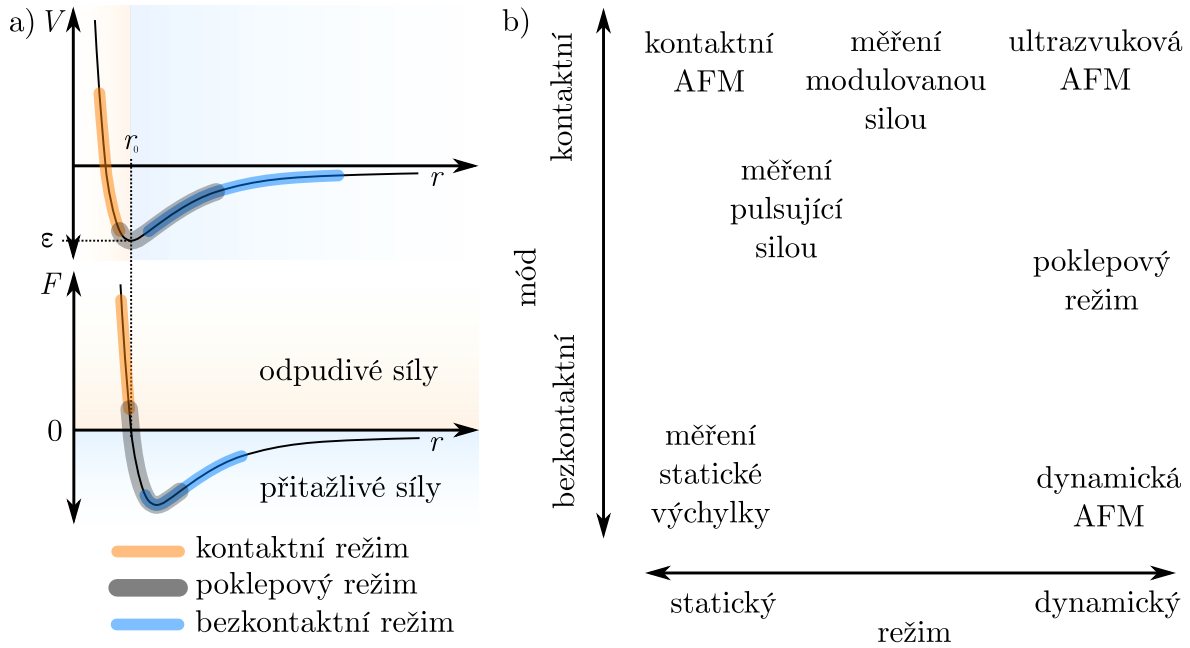
V mikroskopii atomárních sil (angl.: *Atomic Force Microscopy* – AFM, touto zkratkou je dále označován i samotný mikroskop), je měřenou interakcí právě vzájemné silové působení mezi atomy (zjednodušeně řečeno jejich dotek).

AFM sonda je obecně tvořena hrotem a nosným prvkem, na kterém hrot spočívá. Právě nosný prvek umožňuje měřit sílu působící na hrot. Měřicí metody se dělí podle využití nosného prvku k měření síly na statické a dynamické. Statické metody využívají deformace nosného prvku, zpravidla pružného raménka (angl.: *cantilever*), zatímco u dynamických metod je působící síla měřena podle vlivu na kmity nosného prvku [5].

Kromě pohybu hrotu lze metody dělit také podle pracovní vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem. Při kontaktním měření se projevuje především odpudivá interakce, vzniklá např. z překrytí atomových orbitalů, kdy se uplatní Pauliho vylučovací princip, nebo ze vzájemného působení jader. Hrot je trvale v kontaktu s povrchem (neboť právě působením odpudivých sil lze kontakt definovat). Měření v bezkontaktním módu probíhá ve velké vzdálenosti, kde na hrot působí přitažlivé síly (např. van der Waalsova interakce) [6]. Pro systém dvou částic bývají tyto interakce často zjednodušeně modelovány tzv. Lennard-Jonesovým potenciálem [7]

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

kde r_0 je poloha minima potenciálu o hodnotě ϵ a r je vzdálenost pozorované částice od středu potenciálu, který je sféricky symetrický a leží ve středu druhé částice. Derivací tohoto potenciálu (potenciální energie) získáme silové působení na pozorovanou částici. Obě křivky jsou znázorněny na obrázku 1.1 a. Ve skutečnosti je na vrcholu hrotu většinou mnoho částic a při kontaktu se vzorkem dochází k deformacím hrotu



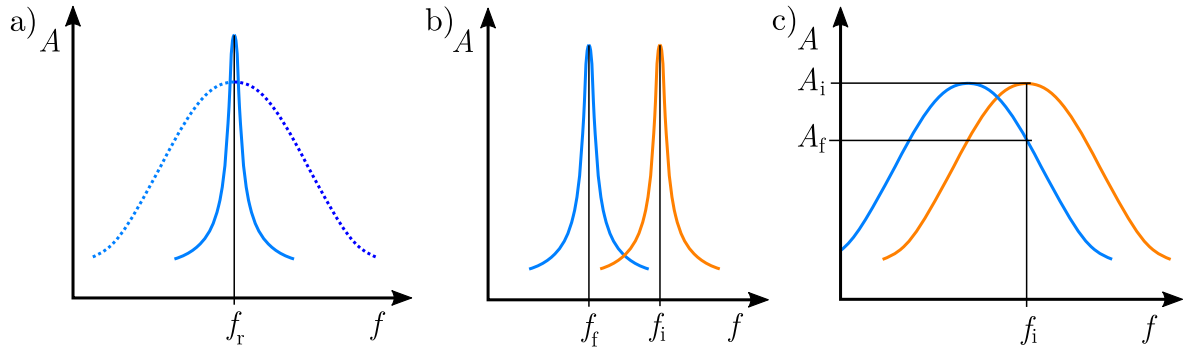
Obrázek 1.1: a) Znázornění pracovních vzdáleností módů měření na křivce průběhu potenciální energie a síly působící na hrot v blízkosti povrchu vzorku. b) Rozdělení měřících metod AFM podle pohybu hrotu při měření a jeho pracovní vzdálenosti od vzorku.

i vzorku. Průběh potenciálu se tak může mírně lišit. I nadále však platí přibližné rozdělení na oblast působení přitažlivých a odpudivých sil. Pro následující text je podstatný semikontaktní (poklepový) mód, ve kterém byla provedena všechna měření. Hrot zde přichází do oblasti odpudivé interakce pouze v dolní úvratí kmitu. Obrázek 1.1 b poskytuje představu o rozdělení měřících technik.

U dynamických metod je dále nutné kvantifikovat změny kmitů hrotu vyvolané působením sil mezi hrotem a vzorkem. Je možné měřit změnu amplitudy kmitů (amplitudový režim) nebo posun rezonanční frekvence během měření oproti rezonanci daleko od vzorku (frekvenční režim). Oba režimy je možné využít při měření v atmosférickém tlaku nebo dokonce v kapalině [8, 9]. Frekvenční režim je navíc vhodný pro měření ve vakuu, kdy jsou kmity hrotu méně tlumeny. Míra tlumení bývá obvykle charakterizována koeficientem jakosti oscilací (angl.: *quality factor*), přičemž platí, že čím vyšší je jakost oscilací, tím méně je oscilátor tlumen, a tím menší je jeho rozšíření rezonanční frekvence (obrázek 1.2). Posun rezonanční frekvence tak lze přesněji měřit.

1.1.2 Sondy

U statických metod je nutné měřit ohyby raménka rychle a s vysokou citlivostí. Většina AFM [10] využívá řešení, kdy na zadní pokovenou stranu raménka svítí laser a odráží se pod úhlem na čtyřkvadrantovou fotodiody. Při vychýlení raménka se úhel odrazu změní a fotodiody zaznamená jiné rozložení intenzity na svých kvadrantech. Díky rozdělení fotodiody na čtyři kvadranty je možné měřit jak ohnutí v podélném směru vzniklé působením síly kolmé k povrchu vzorku, tak kroucení raménka vzniklé působením laterálních sil. [11]. Alternativou je využití laseru v konfiguraci interferometru [12] nebo



Obrázek 1.2: a) Porovnání rezonanční křivky rezonátoru s vysokou jakostí oscilací (plná čára) a nízkou jakostí oscilací (tečkovaná čára). A je amplituda kmitů, f je frekvence a f_r je rezonanční frekvence. b) Frekvenční režim měření s rezonátorem o vysoké jakosti oscilací. f_i je rezonanční frekvence volných kmitů hrotu, f_f je rezonanční frekvence kmitů hrotu v blízkosti vzorku. c) Amplitudový režim měření s rezonátorem o nízké jakosti oscilací. A_i je amplituda volných kmitů, A_f je amplituda kmitů v blízkosti vzorku.

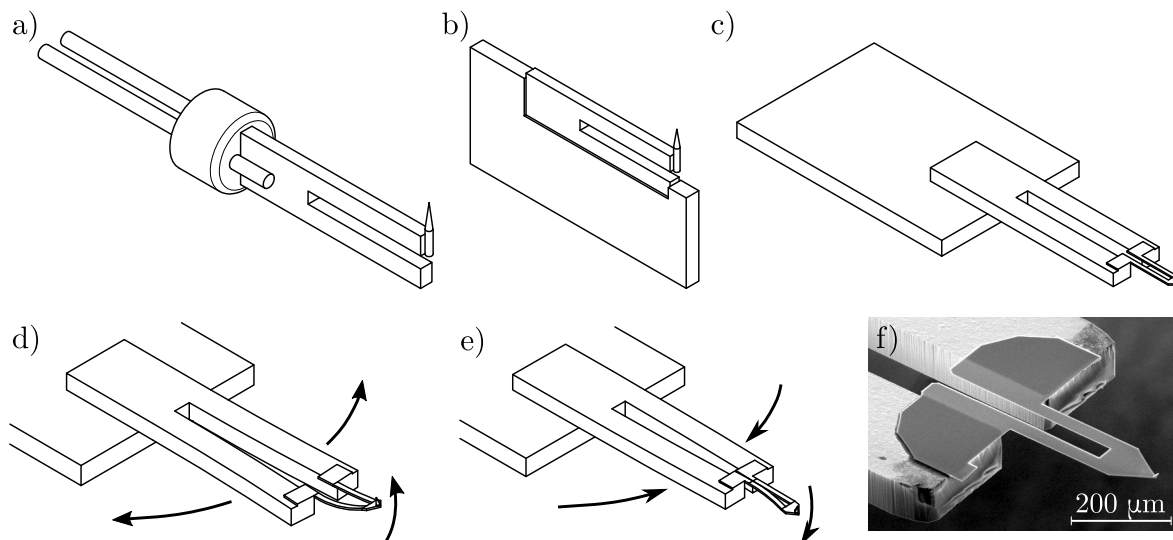
jiných metod, například kapacitního snímání, kdy raménko tvoří jednu elektrodu kondenzátoru [13]. Zajímavou možností je použití raménka z piezoelektrického materiálu, které při deformaci generuje elektrické napětí [14]. To lze odečítat pomocí integrovaných kontaktů, čímž odpadá nutnost měřit sílu externím zařízením. Takovéto sondy bývají nazývány „sebesnímající“ (angl.: *self-sensing*).

Pro dynamická měření je nutné zajistit buzení kmitů hrotu. Toho lze docílit externě, například kapacitně či pomocí připevnění nosného prvku k piezomotoru [15], nebo interně, pokud samotný nosný prvek sondy umožňuje piezoelektrické buzení. Snímání kmitů se liší podle použitého nosného prvku. V případě kmitajícího raménka je možné použít výše zmíněné metody, např. odraz laserového paprsku.

Alternativou ke kmitajícímu raménku je využití rezonátoru v podobě křemenného krystalu. Jedná se o elektronickou součást hojně používanou v hodinových strojích, kde funguje jako etalon frekvence. Krystal (rezonátor) se začne po přiložení střídavého napětí periodicky deformovat vlivem piezoelektrického jevu. S využitím zpětné vazby se poté kmitů ustálí na rezonanční frekvenci, která je dále pomocí série děličů frekvence převedena na signál o periodě jedné sekundy. Úpravou tvaru a hmotnosti krystalu lze rezonanční frekvenci ladit s vysokou přesností. Díky nízkým tepelným ztrátám kmitů v křemenu [16] mají rezonátory navíc vysokou jakost oscilací, a tím pádem velmi ostře definovanou rezonanční frekvenci.

AFM sondy většinou využívají rezonátoru ve formě ladičky (angl.: *tuning fork*). Ladička, vynalezená roku 1711 Johnem Shorem, je kovová dvouramenná vidlice, která sloužila v historii k ladění tónu hudebních nástrojů. Její druhá harmonická frekvence je přibližně 6,25 krát vyšší než frekvence rezonanční, a velmi rychle odezní [17], zanechávající čistý tón. Křemenné ladičky jsou buzeny piezoelektricky a jejich kmitů zároveň generují střídavé napětí, použitelné jako odezvoový signál.

Sondy s ladičkami mají mnoho podob (obrázek 1.3). Volně kmitající ladička s hrotem připevněným k jednomu ramenu je sama o sobě sondou schopnou měření [18].



Obrázek 1.3: Znázornění typických konfigurací sond využívajících křemennou ladičku: a) volně kmitající ladička, b) *qPlus* senzor, c) sonda *Akiyama*. d), e) Pohyb můstku sondy *Akiyama* během kmitů, f) detail můstku zobrazený v elektronovém mikroskopu [21].

V konfiguraci *qPlus* [19] je jedno rameno ladičky fixováno ke zbytku sondy, zatímco druhé je opatřeno hrotem a kmitá. Tato konfigurace má celkově nižší jakost oscilací, která však neklesá ani při využití těžkých hrotů nebo při silné interakci s povrchem.

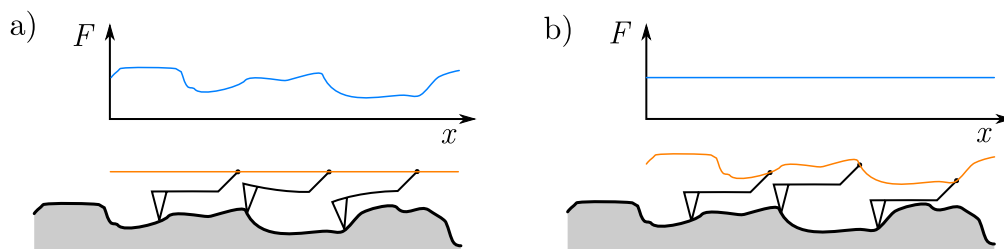
Další specifickou konfigurací je sonda *Akiyama* [20], která kombinuje nižší tuhost klasického pružného raménka a vysokou jakost oscilací rezonátorů. Nižší tuhost je výhodná např. při zobrazování měkkých materiálů [20]. U sondy *Akiyama* kmitají ramena ladičky horizontálně nad vzorkem. Konce ramen jsou spojeny pružným můstkem, na jehož vrcholu je hrot. Vlivem elastické deformace můstek kmitá vertikálně se stejnou frekvencí jako ramena ladičky (obrázek 1.3, d, e).

1.1.3 Signál

Obraz AFM vzniká v počítači. Během rastrování (v následujícím textu bude užíván pojem skenování) hrot zaznamenává profil vzorku podél mnoha řádků uspořádaných těsně vedle sebe v klikaté trajektorii. Složením mnoha profilů vznikne mapa topografie vzorku. Záznam profilu lze provést dvěma způsoby lišícími se použitím zpětné vazby (obrázek 1.4).

Bez použití zpětné vazby se sonda pohybuje v rovině nehledě na topografii povrchu. Signál tvoří síla působící na hrot, která závisí na lokální výšce povrchu vzorku. Tento režim je nevhodný pro vzorky s výškově rozmanitým povrchem, neboť hrozí ulomení hrotu o příliš vysoké výběžky vzorku. Skenování na relativně hladkých površích je však rychlejší než s využitím zpětné vazby, protože rychlost pohybu hrotu je omezena pouze maximální rychlostí záznamu síly.

Druhou možností je využít systém zpětné vazby tak, aby síla působící na hrot byla konstantní. Toho je docíleno posouváním sondy v ose kolmé k rastrování během měření. Sonda tak ve výsledku kopíruje topografii vzorku a záznam jejího pohybu tvoří

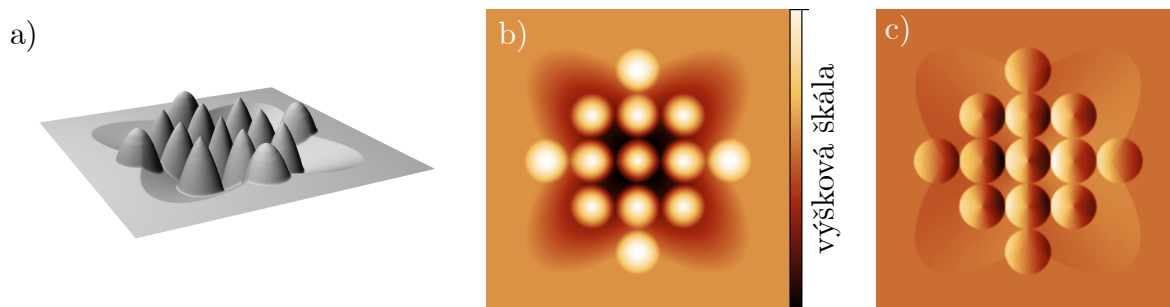


Obrázek 1.4: Trajektorie sondy během měření (oranžová čára): a) měření bez zpětné vazby, kdy je zaznamenávána síla působící na hrot (projevující se zde ohybem raménka), b) měření s použitím zpětné vazby, která udržuje velikost síly působící mezi hrotem a vzorkem konstantní a zaznamenáván je pohyb sondy.

výsledný obraz. Výhodou je možnost měřit výškově členité povrchy s nízkým rizikem poškození hrotu, skenování však musí probíhat pomaleji, aby měl systém zpětné vazby čas reagovat na změny povrchu.

Výška jednotlivých bodů tvořících výsledný obraz topografie bývá většinou vyjádřena barvou a jasnem pixelů. V některých situacích však takového zobrazení může být pro oko poněkud matoucí, neboť neodpovídá žádnému přirozenému osvětlení povrchu. Numerickou derivací výšky lze vytvořit umělý kontrast odpovídající osvětlení ze strany, informace o výšce bodů je však částečně ztracena. Takového zobrazení bude v následujícím textu označováno jako diferenciální topografie (obrázek 1.5).

Rozlišení obrazu AFM závisí převážně na velikosti a tvaru hrotu. Změřený profil vždy odpovídá konvoluci tvaru hrotu a skutečného povrchu vzorku [22]. S využitím dynamických metod lze dosáhnout atomárního rozlišení i v případě, kdy hrot netvoří ojedinelý atom. Praktickým příkladem může být hrot vyleptaný z wolframového drátu [23].



Obrázek 1.5: Znázornění typických výstupů AFM měření pomocí modelového 3D objektu: a) trojrozměrné zobrazení, b) obraz topografie s výškou zaznamenanou pomocí barevné škály, c) diferenciální topografie, napodobující pohled shora na šikmo osvětlený vzorek.

1.2 Rastrovací elektronový mikroskop

1.2.1 Úvod

Původní elektronový mikroskop transmisního typu [24] byl v podstatě obdobou mikroskopu světelného. Namísto viditelného světla zde vzorkem prostupovaly elektrony, kterým lze díky vlnově částicovému dualismu přiřadit vlnovou délku.

Energie elektronů se často vyjadřuje pomocí jednotky *elektronvolt* (eV), kdy energii 1 eV má elektron urychlený potenciálovým spádem 1 V. Už při energii 10 eV má elektron vlnovou délku srovnatelnou s nejkratší vlnová délka viditelného spektra. Urychlovací napětí v elektronových mikroskopech však běžně dosahují desítek až stovek kV. Příslušným vlnovým délkám pak dle Abbeho teorie zobrazení odpovídá rozlišení daleko za hranicí možností světelné mikroskopie. V praxi ale rozlišení elektronového mikroskopu ovlivňuje mnoho dalších jevů.

Tak jako ve světelné mikroskopii, i zde bylo postupně vyvinuto mnoho konfiguračních mikroskopů, lišících se uspořádáním, způsobem vzniku kontrastu a detekcí obrazu. Pro následující text je důležitý především Rastrovací elektronový mikroskop (*Scanning Electron Microscope* – SEM). Na rozdíl od klasického optického mikroskopu nebo transmisního elektronového mikroskopu pracuje SEM podobně jako AFM. Sonda skenuje povrch v řádcích a počítač převádí zaznamenaný signál v mapu vlastností vzorku.

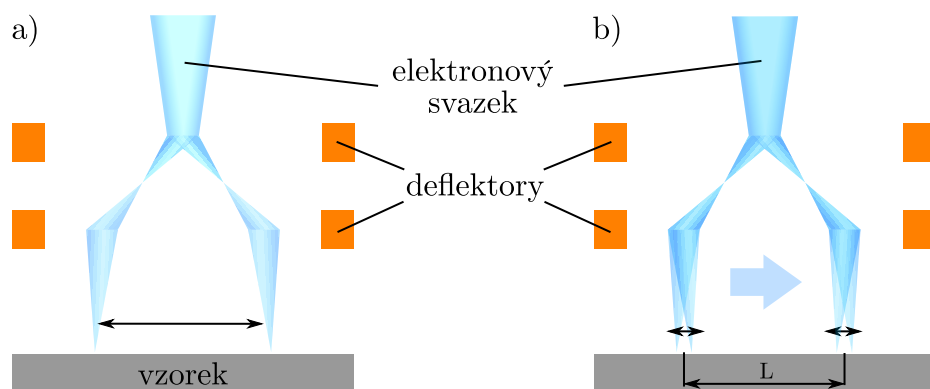
Sondu v tomto případě tvoří svazek vysokorychlostních (primárních) elektronů, který je ideálně zaostřen do bodu na povrchu vzorku pomocí zobrazovací soustavy. Zdrojem elektronů může být například žhavené vlákno, ze kterého elektrony vyletují spontánně po získání dostatečné tepelné energie (termoemisní zdroje), velmi ostrý hrot, z něž jsou elektrony extrahovány přiložením silného elektrostatického pole (autoemisní zdroje) nebo jejich pomyslná kombinace (zdroje pracující na principu Schottkyho emise). Důležitým parametrem všech zdrojů je velikost křížště svazku, tj. oblasti nejmenšího průřezu svazku před vstupem do zobrazovací soustavy. Protože cílem soustavy je zaostřit svazek do co nejmenšího bodu (který vzniká právě jako obraz křížště), je žádoucí, aby průměr křížště byl co nejmenší. Dalšími parametry ovlivňujícími rozlišení jsou jas a energiová stabilita zdroje.

Elektrony vyletující ze zdroje jsou urychleny požadovaným napětím a vstupují do zobrazovací soustavy. Ta sestává z magnetických čoček, korektorů vad a deflektorů. Magnetické čočky lze zjednodušeně chápat jako cívky budící rotačně symetrické pole v okolí osy svazku. Na elektron prolétající tímto polem působí Lorentzova síla daná vztahem:

$$\mathbf{F}_L = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (1.2)$$

kde \mathbf{B} je rychlost elektronu, e je jeho náboj a \mathbf{B} je magnetická indukce v bodě, kde se elektron nachází. V rotačně symetrickém poli tvořeném magnetickou čočkou se elektron letící podél osy nevyhnutelně začne pohybovat po šroubovici. Složka rychlosti zodpovědná za rotaci podél této šroubovice ale dle rovnice (1.2) vyvolá sílu působící směrem k ose [25]. Ve výsledku se tedy elektrony fokusují.

Zobrazením pomocí magnetických čoček vznikají vady podobně jako v klasické op-



Obrázek 1.6: Posun svazku: a) skenování svazkem přes celý rozsah deflektorů, b) při skenování menší oblasti lze oblast pozorování přesouvat pomocí deflektorů namísto manipulace se vzorkem.

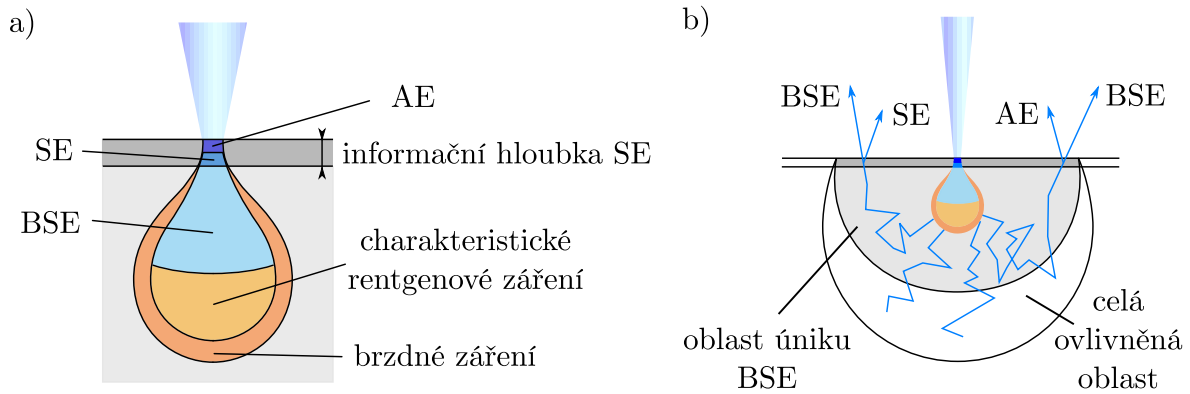
tice. V prvním přiblížení jsou jimi otvorová a barevná vada, koma, astigmatismus a zklenutí pole. Každou z těchto vad lze do jisté míry eliminovat použitím vhodného korektoru. Dále bude zmíněn především astigmatismus, projevující se jinou polohou ohniska ve dvou navzájem kolmých rovinách. Korektorem astigmatismu je *stigmátor*, zpravidla oktupólová čočka, u které uživatel mikroskopu ručně volí buzení cívek tak, aby se astigmatismus v obrazu projevil co nejméně.

Rastrování svazkem zajišťují deflektory tvořené nejčastěji dvěma zkříženými dvojicemi cívek buzenými periodickým signálem. Zvětšení vzniká omezením oblasti, kterou svazek skenuje, neboť vykreslovaný obraz má stále stejnou velikost. Pakliže oblast rastru nepokrývá celý rozsah deflektorů, je možné skenovanou oblast přesouvat (obrázek 1.6). Tento tzv. posun svazku lze také poměrně přesně měřit, čehož bylo v experimentální části práce využito k měření délek.

Zaostřený svazek nakonec dopadá na vzorek a jevy vzniklé následkem jeho dopadu tvoří signál, který snímají detektory. Podle použitého detektoru se liší informace zaznamenaná v obrazu.

1.2.2 Signál

Primární elektrony o energiích zpravidla v rozmezí 0,1 – 50 keV [26] při dopadu na vzorek pronikají pod povrch, kde interagují s atomy vzorku za vzniku sekundárních, zpětně odražených a Augerových elektronů, a také fotonů ultrafialové a rentgenové části spektra. Jednotlivé produkty vystupují z různých částí interakční oblasti, a metody založené na jejich detekci tak dosahují různého rozlišení (obrázek 1.7).



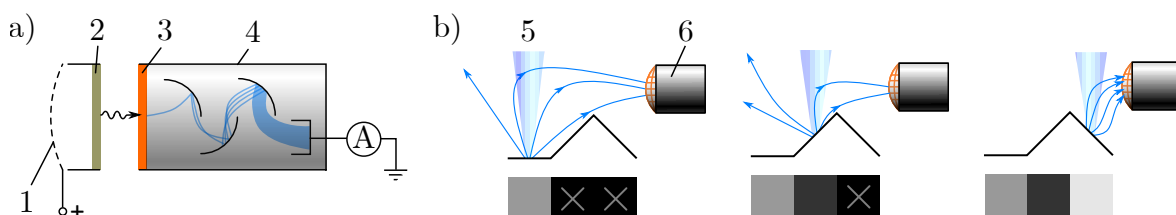
Obrázek 1.7: Znárodnění hlavní interakční oblasti primárních elektronů se vzorkem. SE = sekundární elektrony, BSE = zpětně odražené elektrony, AE = Augerovy elektrony. b) interakční oblast rozšířená o méně pravděpodobné jevy, jako vznik sekundárních a Augerových elektronů rozptylem zpětně odraženého, nikoli primárního elektronu.

Sekundární elektrony jsou elektrony o energiích přibližně 5 – 50 eV [26] vzniklé ionizací valenčních elektronů z atomů vzorku. Energií k překonání výstupní práce získávají z nepružného rozptylu primárních [27] a zpětně odražených [28] elektronů. Díky nízké energii mohou sekundární elektrony opustit vzorek pouze z malé hloubky pod povrchem (řádově jednotky nanometrů [26]), jejich detekcí tedy vzniká především obraz topografie.

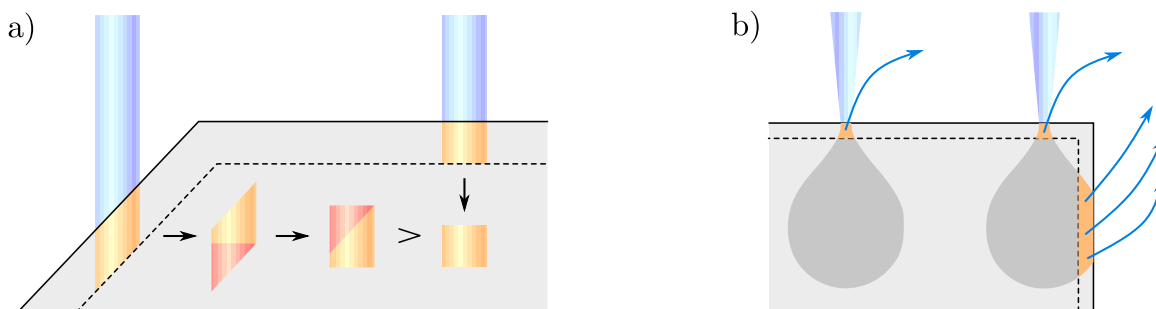
Příkladem detekce sekundárních elektronů v SEM může být použití Everhart-Thornleyova detektoru, který je tvořen scintilátorem obklopeným mřížkou na slabém kladném potenciálu. Elektrony o nízké energii jsou mřížkou přitahovány na scintilátor, kde vytváří fotony. Ty putují dále k fotonásobiči, kde jsou převedeny na elektrický proud o velikosti úměrné počtu detekovaných elektronů (obrázek 1.8 a).

Detektor sekundárních elektronů bývá v mikroskopu zpravidla umístěn ze strany pod poměrně velkým úhlem vzhledem k ose primárního svazku. Toto umístění nijak nebrání sekundárním elektronům ve vstupu k detektoru, neboť jsou přitahovány mřížkou. Při dopadu na odvrácenou plochu však elektrony o vyšších energiích nemusí být přitahovány dost silně a do detektoru nevstoupí. To ve výsledku způsobuje vznik směrového kontrastu (obrázek 1.8 b), kdy je pozorovaná oblast zdánlivě osvětlena směrem od detektoru.

Většina kontrastu v obraze vzniká dopadem svazku na plochy o různém sklonu. Při kolmém dopadu vystupují sekundární elektrony z přibližně válcové oblasti o podstavě



Obrázek 1.8: a) Everhartův-Thornleyův detektor: 1 – mřížka na kladném potenciálu, 2 – scintilátor, 3 – fotokatoda, 4 – fotonásobič, b) vznik směrového kontrastu daný sklonem dopadové plochy vzhledem k detektoru: 5 – svazek, 6 – detektor



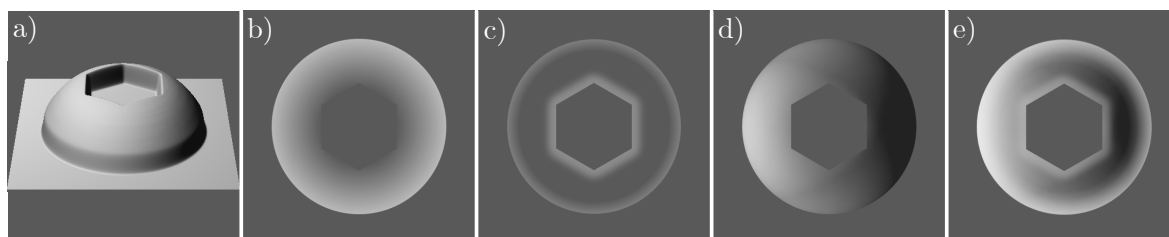
Obrázek 1.9: Znázornění vzniku topografického kontrastu SE: a) při dopadu svazku pod úhlem je průnik interakční oblasti a hloubky, ze které vyletují elektrony větší než při kolmém dopadu, b) při dopadu v okolí hrany mohou elektrony unikat i z jiných částí interakční oblasti.

odpovídající stopě svazku a výšce rovné maximální hloubce, ze které mohou sekundární elektrony unikat. Z geometrie plyne, že při dopadu na skloněnou plochu mohou sekundární elektrony vyletovat z většího objemu, velikost signálu tedy roste se sklonem plochy vůči svazku [29], (obrázek 1.9, a).

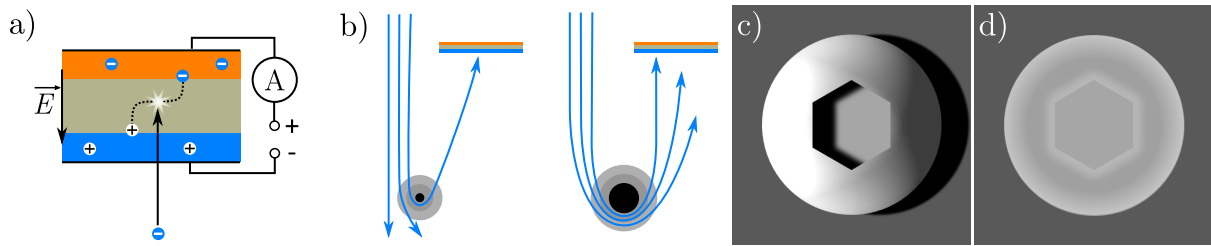
Podobný jev nastává v blízkosti ostrých hran na vzorku, kdy v blízkosti hran dochází k úniku sekundárních elektronů i z okraje ovlivněné oblasti. Vzniká tak efekt, kdy ostré hrany struktur ve výsledném obraze zdánlivě září. [27] (obrázek 1.9, b). Výsledný obraz sekundárních elektronů vzniká většinou složením těchto typů kontrastu (obrázek 1.10).

Zpětně odražené elektrony (angl.: *backscattered electrons* – BSE) vznikají pružným rozptylem na jádrech atomů vzorku pod úhlem větším než 90 stupňů [29]. Protože sekundární a zpětně odražené elektrony od sebe nelze rozlišit, konvenčně se za zpětně odražené elektrony považují ty s energií vyšší než 50 eV [26]. Na rozdíl od sekundárních elektronů nejsou BSE dostatečně přitahovány mřížkou Everhart-Thornelyova detektoru, přesto mohou v případě správné orientace plochy, na kterou dopadá svazek, náhodně zasáhnout scintilátor, a vnést tak částečně do obrazu sekundárních elektronů svůj materiálový a směrový kontrast.

Detektory BSE jsou obdobně jako např. fotovoltaické články tvořeny P-N přechodem, tj. rozhraním mezi pozitivně a negativně dotovaným polovodičem [30]. P-N přechod je zapojen v závěrném směru, kdy na rozhraní vzniká široká ochuzená oblast, skrze kterou neteče proud. Dopadající BSE vytváří v polovodiči páry elektronů a děr, které všude kromě ochuzené oblasti rekombinují. Vznikne-li pár elektronu a díry v ochuzené



Obrázek 1.10: Znázornění kontrastu v obraze sekundárních elektronů: a) zobrazovaný objekt, b) kontrast od sklonu plochy vůči svazku, c) hranový kontrast, d) směrový kontrast daný polohou pomyslného detektoru (zde vlevo), e) výsledný obraz.



Obrázek 1.11: Detekce BSE: a) detektor využívající P-N přechod, b) vznik materiálového kontrastu na atomu s malým a velkým účinným průřezem, c) znázornění obrazu hlavy šroubu z těžšího prvku na pozadí z lehčího prvku při umístění detektoru vlevo (kdy vznikají stíny), d) totéž při umístění detektoru v blízkosti svazku.

oblasti, elektrické pole odvede oba nosiče náboje na opačné strany ochuzené oblasti. Vzniklou nábojovou nerovnováhu mezi oběma stranami P-N přechodu vyrovnává elektrický proud úměrný počtu vznikajících párů elektronů a děr. Měřením tohoto proudu vzniká signál tvořící výsledný obraz (obrázek 1.11, a). Alternativou je použití scintilátoru (např. krystal YAG) [31] namísto polovodiče a odvod vznikajících fotonů pomocí vlnovodů do fotonásobiče.

Protože detektory BSE nepřitahují, nebývají obvykle umístěny z boku, jako v případě Everhartova-Thornleyova detektoru, neboť kromě (jinak žádoucího) směrového kontrastu by na odvrácených stranách struktur vznikal stín (obrázek 1.11, c). BSE detektory tedy mívají zpravidla podobu prstence v blízkosti osy svazku, a detekují elektrony rozptýlené pod velkým úhlem. V takové konfiguraci se však topografický kontrast projeví mnohem méně.

BSE navíc unikají z mnohem větší hloubky, a objem oblasti, ze které vystupují, se tak téměř nemění, nehledě na sklon plochy, na kterou dopadá svazek. Topografický kontrast proto vzniká hlavně na hranách (obdobným způsobem jako u sekundárních elektronů). Hlavní složkou v obrazu tvořeném BSE je materiálový kontrast vznikající díky závislosti účinného průřezu rozptylu na hmotnosti terče. Elektrony se častěji rozptýlí pod velkým úhlem od atomů těžkých prvků, které se tak zobrazí jako světlejší. (obrázek 1.11, b, d).

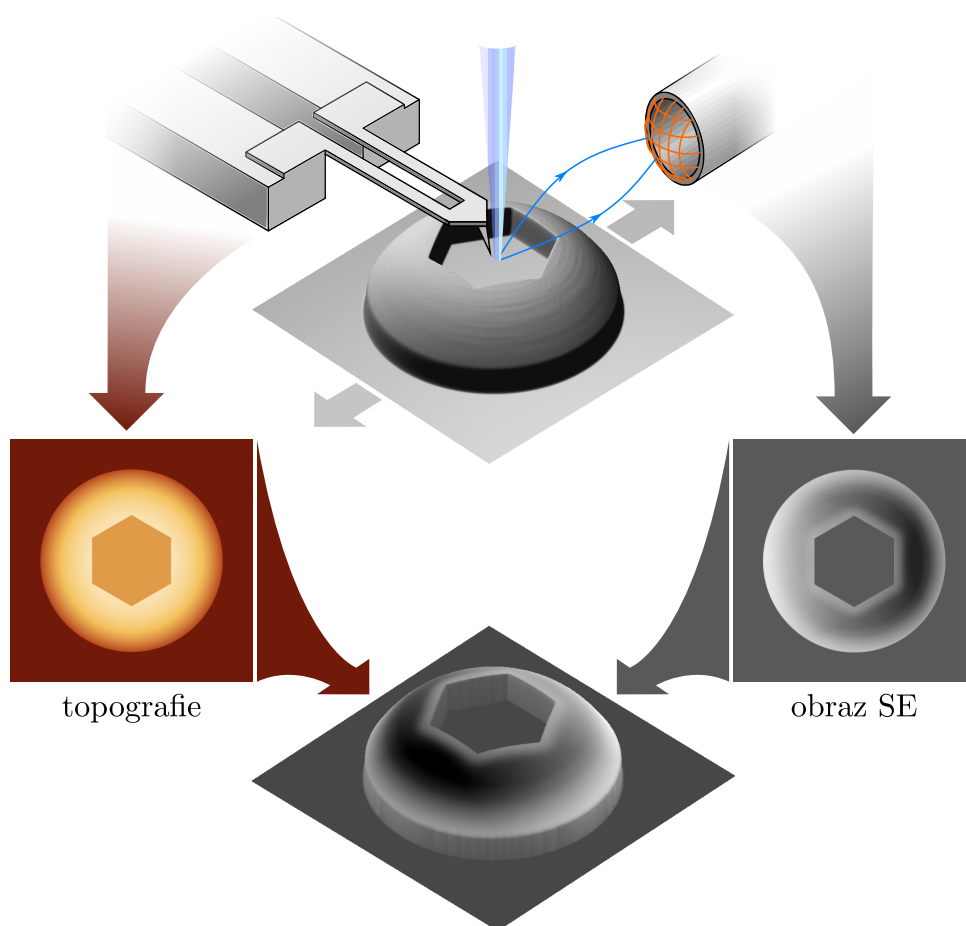
Pomocí detekce Augerových elektronů lze posunout materiálový kontrast ještě dále. Excituje-li primární elektron některý z elektronů na vnitřních energetických hladinách zasaženého atomu, zbylé neobsazené místo zaplní elektron z vyšších hladin. Při jeho přechodu se uvolní buď foton charakteristického rentgenového záření, nebo vzácněji další elektron (zvaný Augerův) s energií přesně odpovídající energii přechodu. Protože energie přechodů se liší pro různé hladiny a prvky, detekcí Augerových elektronů vzniká jedinečné spektrum pro každý prvek.

Kromě bodové spektroskopie lze také vytvářet mapy rozložení prvků na vzorku. Protože energie Augerových elektronů je nízká, tyto elektrony unikají z malé hloubky, a zobrazení je tím pádem velmi povrchově citlivé. Rozlišení map je většinou dáno spíše počtem požadovaných spektroskopických bodů než velikostí stopy svazku, neboť změření spektra v každém bodě mapy zabere mnohem více času než záznam signálu u klasického zobrazování pomocí sekundárních elektronů nebo BSE.

1.2.3 Korelativní mikroskopie

Korelativní sondová a elektronová mikroskopie (angl.: *Corelative Probe Electron Microscopy* – CPEM) je poměrně unikátním způsobem zobrazování povrchů. Dostatečně malý a vhodně navržený mikroskop atomárních sil [32] lze umístit do rastrovacího elektronového mikroskopu tak, že svazek dopadá do těsné blízkosti hrotu (obrázek 1.12). Aby zůstala vzájemná poloha hrotu a svazku stejná, rastrovací pohyb obstarává vzorek. Díky tomu je možné výsledné obrazy překrýt přes sebe.

Výhodou korelativního zobrazování je kvantitativní informace o výšce povrchu kombinovaná např. s materiálovým kontrastem BSE nebo signálem sekundárních elektronů z větší hloubky získaným použitím vyššího urychlovacího napětí primárních elektronů. Příkladem aplikace CPEM může být měření vloček WSe_2 nanesených na křemíkové nanopilíře [33] nebo substrátu ze zlatých nanočástic překrytých grafenem pro povrchově zesílenou Ramanovskou spektroskopii [34].



Obrázek 1.12: Korelativní sondová a elektronová mikroskopie: hrot sondy (zde Akiyama) se nachází v těsné blízkosti elektronového svazku. Rastrovací pohyb vykonává vzorek a oba mikroskopy tak vytváří vzájemně korelované obrazy, které lze překrýt přes sebe.

1.2.4 Elektronová litografie

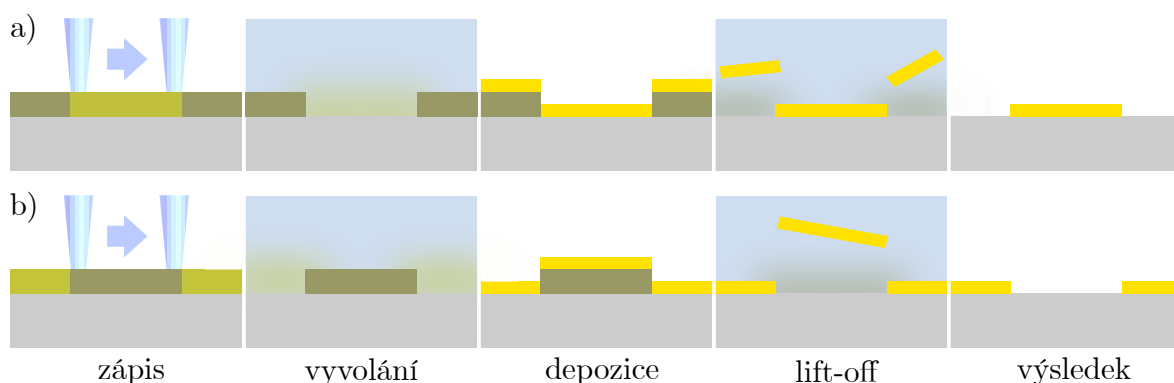
Elektronová litografie (*Electron Beam Lithography* – EBL) je planární výrobní technologie umožňující překonat limity rozlišení optické litografie. V současnosti je hojně využívána v polovodičovém průmyslu především pro výrobu masek pro optickou litografii nebo pro výrobu výzkumných prototypů [35]. Kromě dedikovaných elektronových litografů lze pro elektronovou litografii použít i SEM.

Prvním krokem je vykreslení požadovaného tvaru rastrujícím elektronovým svazkem do tenké vrstvy rezistu spočívající na substrátu. Rezist je látka, která při osvitě svazkem prodělá chemické změny, podle jejichž charakteru rozlišujeme rezisty pozitivní a negativní.

Pozitivní rezisty mají zpravidla molekuly v podobě dlouhých řetězců, které se při osvitě elektronovým svazkem rozpadají na menší. U negativních rezistů dochází naopak k lokálnímu zesíťování molekul [36]. Při následném procesu zvaném *vyvolání* je pomocí vhodného rozpouštědla odstraněna snadněji rozpustná část vrstvy rezistu. U pozitivních rezistů jsou snadněji rozpustné osvětlené oblasti (s rozštěpenými řetězci), u negativních naopak neosvětlené oblasti (s zesíťovanými molekulami). V elektronové litografii jsou většinou používány pozitivní rezisty, z nichž velmi populární je polymethylmetakrylát (PMMA, známý též jako *plexisklo*), který dosahuje velmi dobrého rozlišení a je snadno dostupný [37].

Na vyvolaný rezist je dále nanášena vrstva nového materiálu, ze kterého má být vyrobena výsledná struktura. Posledním krokem je tzv. *lift-off*, kdy je s použitím jiného rozpouštědla odstraněn zbytek rezistu. Nový materiál však zůstane v místech, kde se dotýkal přímo substrátu, čímž vzniká výsledná struktura (obrázek 1.13). Alternativou je selektivní leptání, kdy vyvolaný rezist chrání vybrané oblasti před působením rozpouštědla. Vzniklá struktura je potom tvořena pouze materiálem substrátu.

Rozlišení elektronové litografie je dáno velikostí oblasti rezistu, která je aktivována svazkem. Při dopadu elektronů na rezist dochází k jejich rozptylu, díky čemuž se stopa svazku s rostoucí hloubkou rozšiřuje. Kromě toho mohou ve vzorku vznikat sekundární a zpětně odražené elektrony, objemové plasmony, fonony a fotony [38], které mohou aktivovat rezist. Stopa svazku se tak efektivně rozšíří, čímž může docházet k nerovnoměr-



Obrázek 1.13: Znázornění jednotlivých kroků elektronové litografie s použitím a) pozitivního rezistu, b) negativního rezistu.

nému rozložení dávky osvitů uvnitř vzoru a nechtěnému osvitů okolí vykreslovaného vzoru. Oba projevy bývají souhrnně nazývány anglickým termínem *proximity effect*. Tento efekt lze částečně eliminovat zvýšením energie svazku, použitím druhé vrstvy rezistu, přepočtem dávky osvitů s ohledem na bodovou rozptylovou funkci svazku nebo úmyslný slabým osvitů okolí vzoru [39].

Zajímavou paralelou s osvitů rezistu v elektronové litografii je kontaminace vzorku uhlovodíky. Ty se mohou na povrch vzorku dostat během přípravy nebo ze zbytkové atmosféry v komoře mikroskopu. Častým zdrojem uhlovodíků jsou oleje používané v rotačních vývěvách, které se mohou v malých množstvích vracet zpět do komory. Problématické mohou být například i otisky prstů na stěnách komory či držáku vzorku [40].

Uhlovodíky po povrchu vzorku volně migrují, dokud je nezasáhne elektronový svazek, který způsobí jejich zesíťování podobně jako u negativního rezistu. Takto zesíťované uhlovodíky postupně vytváří souvislou vrstvu, neboť na okolní volná místa migrují další uhlovodíky [26]. Vznikající vrstva tak může růst rychlostí v řádu desítek nanometrů za sekundu [41]. Při tloušťce v řádu desítek nanometrů přitom už mikroskop zaznamenává sekundární elektrony emitované z této uhlíkové vrstvy, a nikoliv z povrchu vzorku. V obraze tak vzniká zpravidla ostře ohraničená tmavá oblast přesně odpovídající zornému poli [26].

1.3 Zlato, germanium a pohyb nanokapek

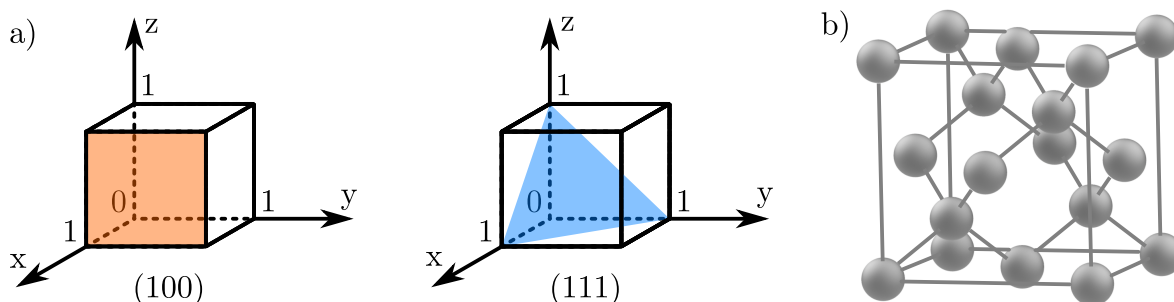
1.3.1 Úvod

Germanium krystalizuje v plošně středěné diamantové struktuře (obrázek 1.14, b) podobně jako křemík a patří spolu s ním do skupiny polokovů. Jeho použití pro polovodičovou elektroniku se datuje před křemík, neboť bylo získáno v potřebné čistotě jako první [42]. Křemík později germanium díky svému hojnějšímu zastoupení v zemské kůře z větší části nahradil. Germanium však zůstává relevantní například pro výrobu čoček pro optiku v infračervené oblasti [43], pro výrobu přístrojů pro noční vidění, vláknovou optiku, nebo jako katalyzátor při výrobě plastů [44].

Pro výrobu nanostruktur a polovodičových součástí nejen z germania se zpravidla používají substráty ve formě tzv. *wafers* (česky: oplatky). Jedná se o velmi tenké disky o průměrech většinou v rozmezí 20 mm až 300 mm. Tyto disky vznikají krájením podlouhlých válcových monokrystalů a jejich hladký leštěný povrch zpravidla odpovídá některé z krystalových rovin. Existují však aplikace, pro které jsou vhodnější *wafery* řezané záměrně nepřesně, tzv. *misscut*. Krystalová orientace *wafers* se značí Millerovými indexy.

1.3.2 Millerovy indexy

Millerovy indexy se využívají v krystalografii k popisu krystalových rovin a směrů. U krychlových krystalových mřížek je typický zápis pomocí Millerových indexů tvořen závorkou obsahující tři čísla (indexy). Tvar závorek určuje, zda index popisuje krystalovou rovinu (kulaté závorky), případně všechny roviny s ní ekvivalentní {složené závorky}, nebo krystalový směr [hranaté závorky], případně všechny směry s ním ekvivalentní ⟨lomené závorky⟩. Obecně platí, že krystalový směr je kolmý ke krystalové rovině se stejnými indexy. Ty se rovinám přiřazují podle jednoduchého pravidla: průsečíky roviny s osami x, y, a z se zapíší do trojice čísel, jejichž převrácená hodnota se dále společně násobí či dělí tak, aby každé číslo bylo nejmenším možným celým číslem a jejich poměr zůstal zachován. Krystalové roviny odpovídající povrchům substrátů použitých v experimentální části jsou na obrázku 1.14 a.



Obrázek 1.14: a) Millerovy indexy povrchů použitých substrátů, b) plošně středěná diamantová krystalová mřížka, ve které krystalizuje germanium.

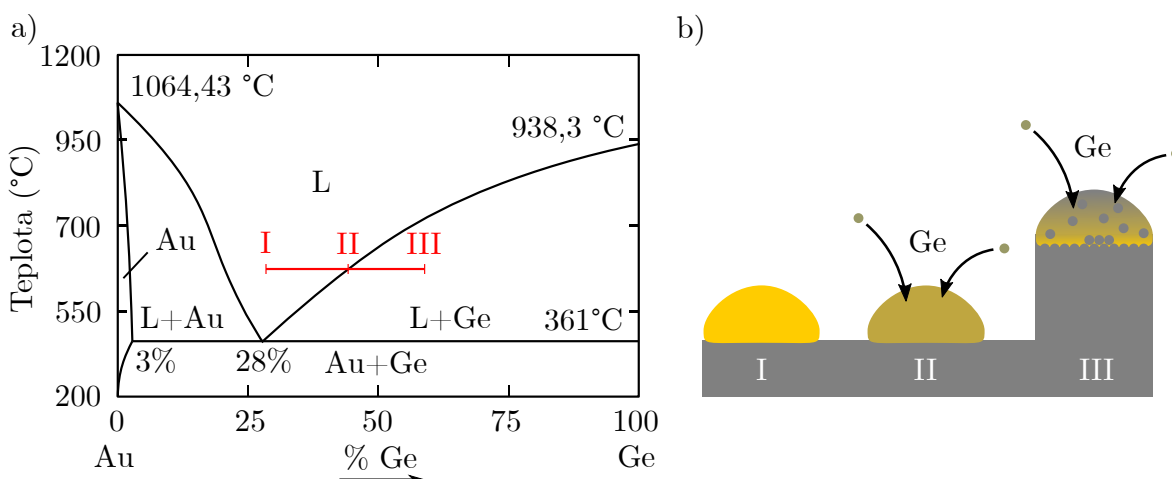
1.3.3 Nanodráty

Jedním z perspektivních využití germania je výroba germaniových nanodrátů. Slovem nanodráty bývají označovány 1D nanostruktury o průměru v řádu desítek až stovek nanometrů a délce až tisíckrát větší [45, 46]. V 1D strukturách se díky malým příčným rozměrům projevují kvantové jevy [47], což otevírá nové možnosti pro využití nanodrátů v elektronice [48] nebo nanofotonice [49]. Germanium je pro nanodráty zajímavé svým Bohrovým poloměrem excitonu ($r_{BGe} = 24,3 \text{ nm}$), který je například oproti křemíku ($r_{BSi} = 4,9 \text{ nm}$) poměrně velký, a způsobuje tak silnější kvantové projevy [50, 51].

Existuje mnoho metod výroby nanodrátů. Pro následující text je podstatná metoda růstu pomocí páry, kapaliny a pevné látky (angl.: *Vapor-Liquid-Solid growth* – VLS) původně použitá pro růst větších podlouhlých krystalků křemíku (angl.: *whiskers*) [52].

Růst nanodrátů probíhá při depozici germaniových par na ohřátý substrát. Atomy germania jsou přednostně absorbovány do malých kapek slitiny Au-Ge vyskytujících se na povrchu. Slitina Au-Ge tvoří jednoduchý binární systém s částečnou rozpustností germania ve zlatu. Eutektická koncentrace slitiny je 28 % Ge a její teplota tání/tuhnutí 361 °C [53]. Kapky se během depozice germaniem přesytí. Ve velkém objemu slitiny by v takovém případě začaly nukleovat tuhé shluky germania, avšak v mikroskopických kapkách se atomy germania začnou ukládat rovnou na rozhraní se substrátem. Rozhraní pod kapkou vrstvu po vrstvě narůstá do výše a nadzvedá kapku. Tímto způsobem vzniká nanodrát s průřezem přibližně odpovídajícím kapce (obrázek 1.15). Existují i jiné principy růstu nanodrátů a změnami parametrů, jako je teplota nebo koncentrace germania v okolí, lze dokonce přecházet mezi nimi a měnit tak tvar a velikost průřezu nanodrátu během růstu [54].

Pro výrobu sofistikovanějších struktur z nanodrátů je zapotřebí mít pod kontrolou jejich rozmístění a směr růstu. Požadovaného rozmístění kapek pro výrobu nanodrátů



Obrázek 1.15: a) Fázový diagram slitiny Au-Ge s naznačenými stavy kapky během růstu nanodrátů. Teplota je zvolena namátkově. (převzato z [53] a upraveno). b) VLS růst: kapka slitiny Au-Ge (I) během depozice přijímá Ge (II) a po přesycení začne vylučovat Ge na rozhraní se substrátem (III). Přesycení v diagramu je pro názornost zvětšeno.

lze dosáhnout například použitím elektronové litografie [55], kdy jsou na substrátu předpřipraveny ve formě ostrůvků zlata. Na rozdíl od litografie, která nevyhnutelně zahrnuje vyvolávání rezistu a *lift-off*, by řízené přesouvání kapek slitiny Au-Ge po povrchu germania elektronovým svazkem umožnilo výrobu celého vzorku v podmínkách UHV (tzv. *in-situ*).

Jak bylo zmíněno v úvodu práce, možnost pohybovat kapkami během depozice by však mohla být využita i k modifikaci rostoucích nanodrátů či dokonce ke kontrolovanému růstu nanostruktur principiálně podobnému 3D tisku. Prvním krokem k vývoji této technologie je pochopení principu, jakým pohyb vzniká a jakým způsobem pohyb kapek ovlivňuje substrát.

1.3.4 Pohyb kapek

V literatuře je znám pohyb nanokapek slitin vlivem teplotního gradientu. Tento pohyb byl pozorován například pro systém platiny na křemíku (001) [56] nebo zlata na křemíku (110) [57]. Stenger a spol. [58] pozoroval kapky zlata (v původním textu nazývané ostrůvky) samovolně se přesunující po povrchu germania (110) ve směru teplotního gradientu. Autor článku vysvětluje pohyb kapek pomocí gradientu koncentrace germania v kapce, který způsobuje difuzi germania.

Difúzní tok jednotlivých složek slitin či roztoků popisuje první Fickův zákon:

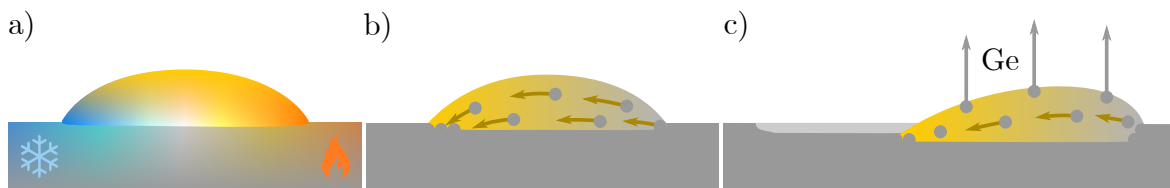
$$J = -D \frac{c}{x}, \quad (1.3)$$

kde J je tok sledované složky, (tj. množství látky, které projde plochou kolmou ke směru proudění za určitý čas), D je difúzní koeficient, a c je koncentrace sledované složky slitiny jako funkce prostoru, zde pro jednoduchost pouze osy x . Zákon říká, že čím větší je rozdíl koncentrace mezi dvěma body slitiny, tím více budou složky slitiny proudit mezi těmito body tak, aby rozdíl vyrovnaly. Průběh tohoto vyrovnávání v čase popisuje druhý Fickův zákon:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.4)$$

kde c je protentokrát funkce jak času, tak prostoru. Zákon lze intuitivně chápat tak, že čím prudší je gradient koncentrace mezi dvěma body, tím rychleji se bude rozdíl v koncentracích vyrovnávat. Jsou-li tedy na počátku obě složky slitiny dokonale separovány, budou se zpočátku rychle (a postupně čím dál pomaleji) mísit, dokud směs nebude homogenní. Je však zřejmé, že tak se stane pouze v izolovaném systému.

V případě kapek slitiny Au-Ge vzniká gradient koncentrace díky rostoucí rozpustnosti germania ve zlatě se zvyšující se teplotou. Nachází-li se kapka na nerovnoměrně zahřátém povrchu, přední část kapky spočívající na teplejší oblasti substrátu je schopná pojmout více germania a odebere jej z povrchu. Vzniklý rozdíl je vyrovnáván difuzí, a germanium tak v kapce postupně proudí do zadní části, kde vlivem nižší rozpustnosti tuhne na rozhraní se substrátem, obdobně jako u VLS růstu. Protože kapka neustále přijímá nové germanium, gradient koncentrace nikdy zcela nezanikne. Kapka tak odleptává germanium z čelního rozhraní, a zároveň je na něm přidržována díky smá-

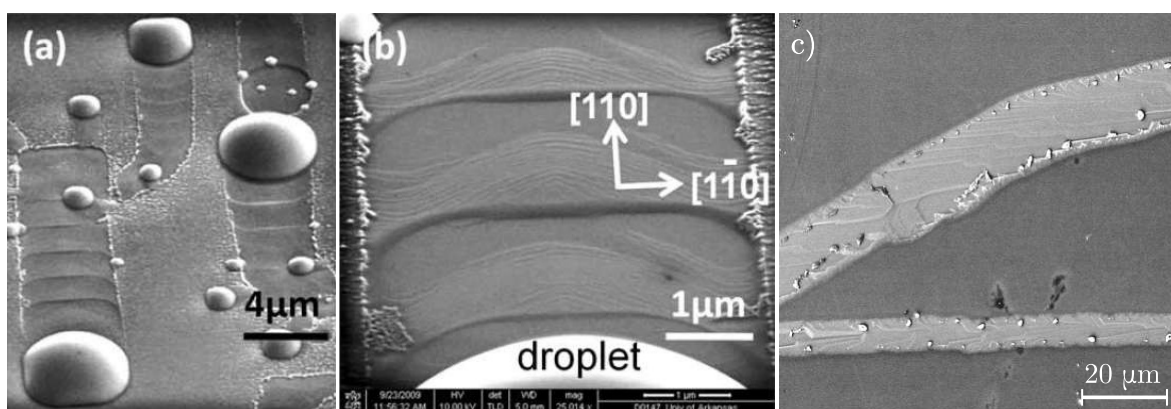


Obrázek 1.16: Vznik samovolného pohybu kapek: a) nerovnoměrný ohřev kapky vytváří teplotní gradient a gradient koncentrace, b) gradient koncentrace způsobí tok germania a pohyb kapky, c) během pohybu se z kapky pravděpodobně odpařuje germanium a tím vzniká stopa s charakterem drážky.

čivosti. Tím vzniká plynulý pohyb směrem k teplejší oblasti substrátu (obrázek 1.16).

V předchozích experimentech provedených na Ústavu Fyzikálního Inženýrství byl pozorovaný pohyb kapek velmi nekonzistentní a často končil předčasným uváznutím kapky, což bylo přisouzeno členitosti povrchu substrátu a nečistotám. Kapky však bylo zpravidla možné bez omezení přesouvat po trasách, kterými již jednou putovaly, a mnohdy bylo obtížné je z těchto tras vymanit. Na základě toho vznikla hypotéza, že stopy vzniklé pohybem kapek mají charakter drážek. Potřebný úbytek materiálu by v takovém případě zajistilo odpařování germania z povrchu kapky během pohybu. Změření charakteru těchto stop a případné potvrzení hypotézy bylo předmětem experimentální části práce.

Během měření popsanych v této práci byly pozorovány i samovolně se pohybující kapky dosud neurčeného složení, které za sebou zanechávaly viditelné stopy zcela odlišného charakteru. Tyto stopy se vzdáleně podobaly stopám diskutovaným v článku [59], kde autoři zkoumali modifikaci povrchu GaAs kapkami Galia rovněž pomocí SEM a AFM v pokleповém režimu. V tomto případě se za samovolně se pohybujícími kapkami tvořily stopy s velmi hladkým povrchem, s pravidelnými schody, tvořenými shluky atomárních teras. Tyto schody vznikly pohybem kapek, probíhající v diskretních krocích. Stopy pozorované v provedených experimentech rovněž obsahovaly nezvyklé struktury, ačkoliv vznikly plynulým pohybem (obrázek 1.17).



Obrázek 1.17: Stopy s jemnou vnitřní strukturou: a) stopy po kapkách Ga na povrchu GaAs se schodovitým uspořádáním shluků atomárních rovin, b) detail stopy. Oba obrázky byly převzaty z [59]. c) Stopy po kapkách neznámého složení pozorované v provedených experimentech.

2. Experimentální část

2.1 Příprava vzorku

Původní vzorek [1] pro experimenty s pohyby kapek slitiny Au-Ge vznikl prostým ponořením úlomku germaniového *wafery* do koloidního roztoku zlatých nanočástic v citrátovém pufru [60, 61] (tlumivém roztoku tvořeném vodou, monohydrátem kyseliny citrónové a dihydrátem citronanu trisodného). Po odpaření roztoku na vyhřívané plotně byl celý povrch rovnoměrně pokryt částicemi, které po roztavení v UHV vytvořily kapky slitiny Au-Ge. Nevýhodou tohoto jinak velmi rychlého a jednoduchého postupu byly zbytky vysušeného roztoku, které ulpěly na povrchu germania. To znesnadnilo pozorování pohybu kapek, neboť nebylo možné rozhodnout, zda případné uváznutí kapky na místě způsobil zaschlý zbytek roztoku, nebo nerovnost povrchu vzniklá předchozím pohybem kapky. Nerovnost zaschlého roztoku by také komplikovala měření stop pomocí AFM

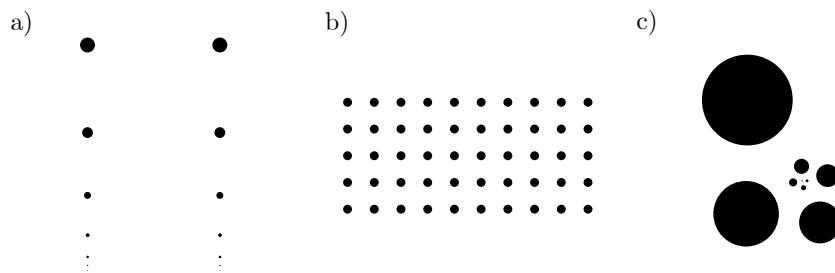
Nový vzorek byl navržen tak, aby čistota povrchu byla co nejvyšší. Pomocí elektronové litografie bylo na germaniovém substrátu vyrobeno mnoho malých zlatých disků různých velikostí, jejichž roztavením měly vzniknout kapky slitiny Au-Ge. Takto bylo možné volbou průměru a tloušťky zlatých disků předurčit velikost kapek. Byly navrženy tři vzory rozmístění disků (obrázek 2.1), dále nazývané podle svého účelu jen *hřiště*, *pískoviště* a *galerie*.

Hřiště mělo poskytnout sadu kapek různých velikostí v dostatečných rozestupech, aby zbyl dostatek volného substrátu pro tvorbu stop. *Pískoviště* mělo být zásobárnou stejně velkých kapek pro organizování do větších vzorů pro případný růst nanodrátů a *galerie* měla umožnit pozorovat všechny velikosti disků najednou během jejich prvního rozpouštění. Protože disky měly být náhradou kulových částic zlata, byly jejich průměry odvozeny od koulí stejného objemu (tabulka 2.1). Tloušťka disků 26 nm byla zvolena tak, aby nejmenší navržený disk měl poměr výšky ku průměru 1:1.

Účelem výroby prvního vzorku bylo vyzkoušet techniku elektronové litografie bez použití hůře dostupných materiálů. Jako substrát byl proto zvolen křemík, na který bylo nanášeno 100 nm pozitivního rezistu, konkrétně PMMA. Osvětlení rezistu bylo pro-

Tabulka 2.1: Průměry 26 nm tlustých disků a koulí ekvivalentního objemu.

| | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|
| průměr disku (nm) | 26 | 57 | 100 | 160 | 300 | 450 | 830 | 1 300 | 1 800 |
| průměr ekvivalentní koule (nm) | 30 | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 500 |



Obrázek 2.1: Vzory rozmístění zlatých disků: a) *hřiště*, b) *pískoviště*, c) *galerie*. Poměry velikostí disků ve vzorech *hřiště* a *galerie* odpovídají rozměrům v tabulce. 2.1

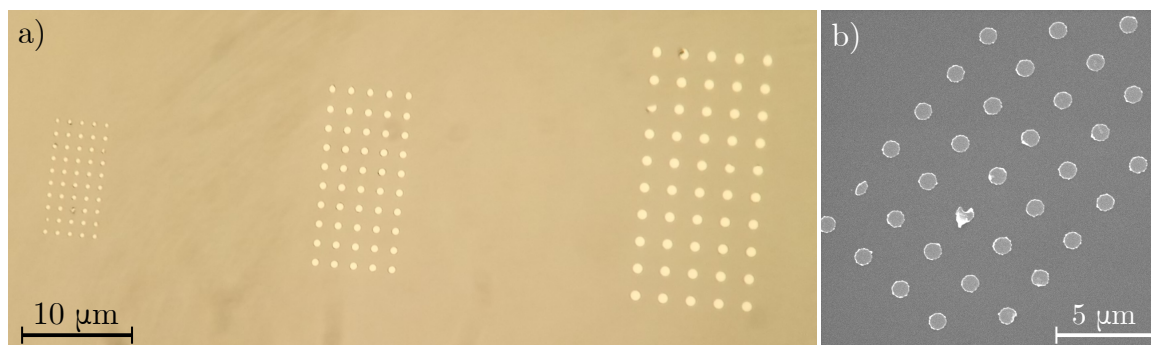
veden v mikroskopu *TESCAN Vega* pomocí softwaru *DrawBeam*. Rezist byl vyvolán ponořením vzorku do roztoku methyloisobutylketonu (MKIB) a isopropanolu (IPA) v poměru 1:3 na devadesát sekund. Následoval oplach čistým isopropanolem.

Vyvolaný vzorek byl vložen do vakuové komory vybavené zařízením pro depozici pomocí iontového svazku (*Ion Beam Assisted Deposition – IBAD*), kde byla nanášena tenká vrstva titanu pro zvýšení přilnavosti následně nanášené vrstvy zlata.

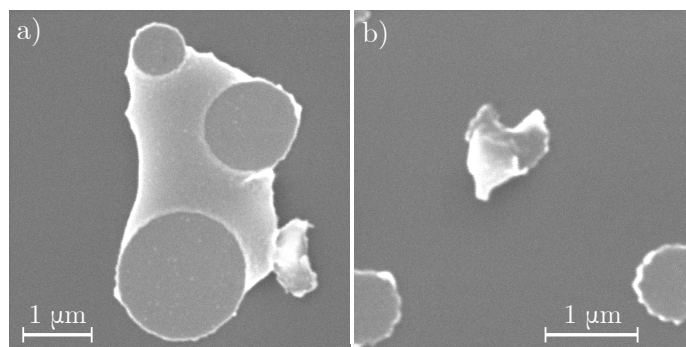
Následovala procedura *lift-off*, neboli ponoření vzorku do kádinky s acetonem na přibližně 18 hodin. Po této době byla kádinka krátce vložena do ultrazvukové čističky, kde byly jemně odstraněny zbytky rezistu i s vrstvou kovu. Po opláchnutí vzorku byly výsledné struktury pozorovány nejprve optickým a následně elektronovým mikroskopem (obrázek 2.2).

Bylo pozorováno hned několik problémů, především absence disků o průměrech menších než 830 nm. Pravděpodobnou příčinou bylo použití špatné dávky osvitů. Ta u vzorů *hřiště* a *galerie* nemohla být upravena s ohledem na velikost jednotlivých disků, neboť byly vykresleny najednou. Zatímco větší disky byly osvětleny s dostatečnou dávkou díky *proximity effectu*, u menších disků dávka osvitů nedostačovala. Dalším problémem bylo odlupování disků nebo naopak neodstranění zbytků kovové vrstvy v galeriích, kde byly disky příliš blízko u sebe (obrázek 2.3).

Pro druhý vzorek byly vzory rozmístění disků upraveny, aby se zamezilo vzniku defektů. Vzor galerie byl vynechán, protože ze své podstaty vyžadoval změny dávky osvitů během kreslení. Namísto *hřiště* byl ke vzoru *pískoviště* přidán jeden řádek stejně



Obrázek 2.2: První litografický vzorek. a) několik velikostí *pískoviště* pozorovaných optickým mikroskopem, b) nejmenší *pískoviště* pozorované elektronovým mikroskopem.



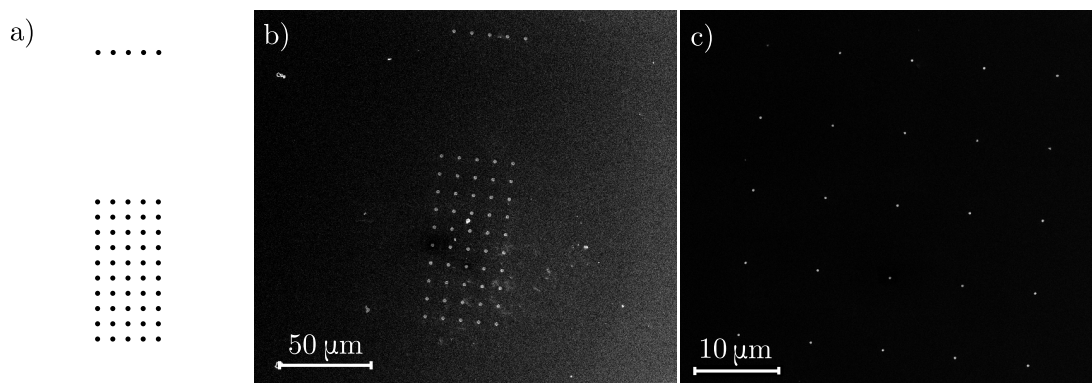
Obrázek 2.3: Defekty prvního litografického vzorku: a) neodstraněná zlatá vrstva mezi disky v *galerii*, b) sloupnutý disk.

velkých disků ve větší vzdálenosti, aby zbyl prostor pro pohyb kapek. Výsledný vzor je na obrázku 2.4 a.

Pro druhý vzorek byl zvolen pozitivní rezist CSAR 6200,04. Osvit proběhl v mikroskopu *TESCAN Mira* s využitím software *K-Layout*. Po vyvolání rezistu byla opět nanášena tenká vrstva titanu pro zvýšení odolnosti struktur vůči odplavení během *lift-offu*. Na titan bylo deponováno zlato o jmenovité tloušťce 100 nm. Skutečnou tloušťku zlata se nepodařilo změřit. *Lift-off* proběhl v dioxolanu, ve kterém byl vzorek ponořen po dobu více než 12 hodin. Zbytky neodplaveného rezistu byly opět odstraněny v ultrazvukové čističce. Po opláchnutí byl vzorek pozorován elektronovým mikroskopem (obrázek 2.4, b, c). Nejmenší vyrobený průměr disků byl 450 nm, čemuž odpovídá průměr zlatých částic 200 nm.

Elektronová litografie byla nakonec zavržena, protože zlepšení čistoty povrchu nevyvážilo zdlouhavou a nespolehlivou výrobu. Pomocná titanová vrstva navíc zbytečně vnesla do slitiny kapek další prvek, což by změnilo podstatu případných experimentů.

Finální výrobní postup je obdobou postupu, kterým byl vyroben původní vzorek. Namísto ponoření substrátu do koloidního roztoku zlatých nanočástic byla na germaniový substrát lokálně nanášena jen malá dávka roztoku. Po vysušení a následném zahřátí v elektronovém mikroskopu bylo možné extrahovat kapky slitiny Au-Ge pomocí elektro-



Obrázek 2.4: Druhý litografický vzorek: a) upravený jednotný vzor vzniklý sloučením *hřiště* a *pískoviště*, b) stejný vzor pozorovaný elektronovým mikroskopem, c) detail nejmenších vyrobených disků.

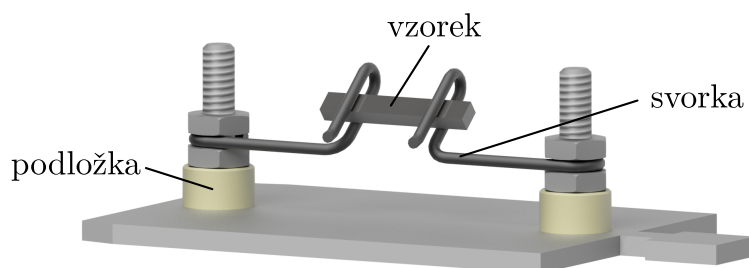
nového svazku z oblasti znečištěné roztokem na čistý substrát a zde jimi dále pohybovat. Takto vyrobené vzorky byly pro většinu experimentů dostačující, i když nečistoty často způsobovaly nežádoucí jevy, jako například kontaminaci skenované oblasti uhlíkem, či tvorbu kapek neznámého složení, viditelně odlišných od kapek Au-Ge.

2.2 Pohyb kapek a počáteční experimenty

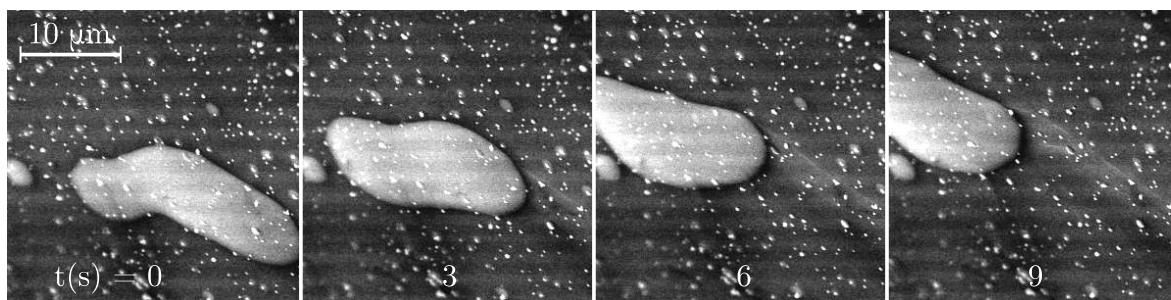
K měření topografie povrchů modifikovaných kapkami byl okrajově použit vysokoteplotní ultravakuový mikroskop atomárních sil, pracující v poklepovém režimu s využitím sondy Akiyama. Mikroskop byl pro snadnější nalezení objektů pozorování používán v kombinaci s rastrovacím elektronovým mikroskopem *TESCAN Vega* používaném v rámci Ústavu Fyzikálního Inženýrství na FSI VUT v Brně.

Primárním mikroskopem pro měření topografie a hloubky stop byl mikroskop atomárních sil *LiteScope* od firmy *Neno Vision*. Mikroskop rovněž pracoval v poklepovém režimu s využitím sond *Akiyama* a byl využíván v kombinaci s rastrovacím elektronovým mikroskopem *TESCAN Lyra* pro měření metodou CPEM. Poslední tři zmíněné mikroskopy patří laboratořím *CEITEC Nano*. Experimenty s pohybem kapek byly prováděny v prototypu ultravakuového rastrovacího elektronového mikroskopu (dále jen UHV SEM), rovněž od firmy *TESCAN*, který je vlastnictvím Ústavu Fyzikálního Inženýrství a je umístěn v laboratořích *CEITEC Nano* v budově Podnikatelské Fakulty VUT.

UHV SEM disponuje ohřevem vzorků a ochrannými clonami umožňujícími pozorovat vzorky za velmi vysokých teplot, kdy dochází k poměrně silné emisi elektronů i viditelného světla. Mikroskop využívá systém jednotných paletek pro vzorky (obrázek 2.5). Vzorek (krystal germania) je v paletce přidržován pomocí dvou wolframových drátů ohnutých do tvaru svorek. Při správném založení paletky do mikroskopu se tyto dráty vodivě spojí s externím zdrojem napětí, což umožňuje zahřívat vzorek elektrickým proudem během pozorování. Paletka však není vybavena žádným měřičem teploty a všechny uvedené teplotní záznamy jsou tedy buď orientační (vyjádřeny výkonem zdroje), anebo převedeny na teplotu zpětně pomocí teplotní kalibrace ohřívacího výkonu. Ten byl získán prostým vynásobením napětí a proudu dodávaného zdrojem. Pro popis ohřevu byl zvolen výkon namísto proudu, neboť bylo předpokládáno, že jak odpor krystalu, tak



Obrázek 2.5: Ohřívací paletka a vzorek (model). Sloupky tvořené šrouby s maticemi jsou elektricky izolovány od paletky pomocí keramických podložek. Vzorek je přidržován wolframovými svorkami, které zprostředkovávají ohřev. Celá paletka je dlouhá přibližně 3 cm.



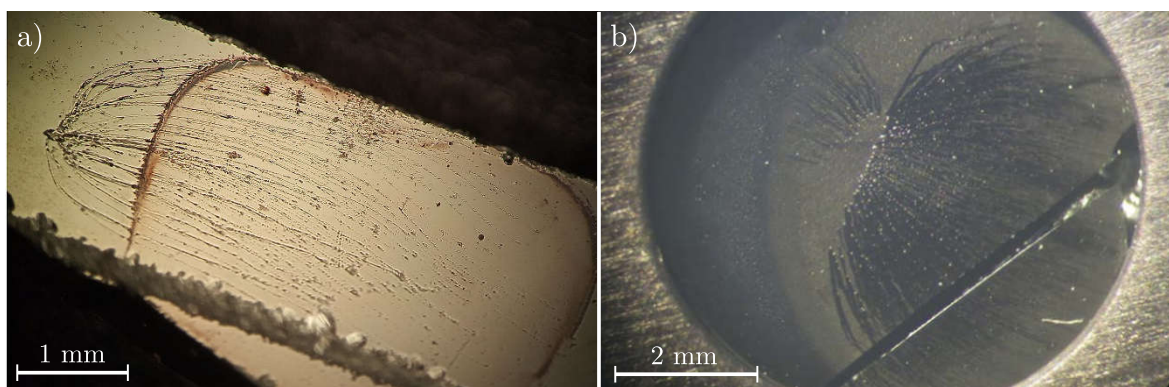
Obrázek 2.6: Samovolný pohyb kapky slitiny Au-Ge způsobený teplotním gradientem. Za kapkou zůstává viditelná stopa. Světlé body v okolí jsou tuhé částice zlata a menší kapky.

odpor kontaktů krystalu se svorkami nezůstal během ohřevu konstantní.

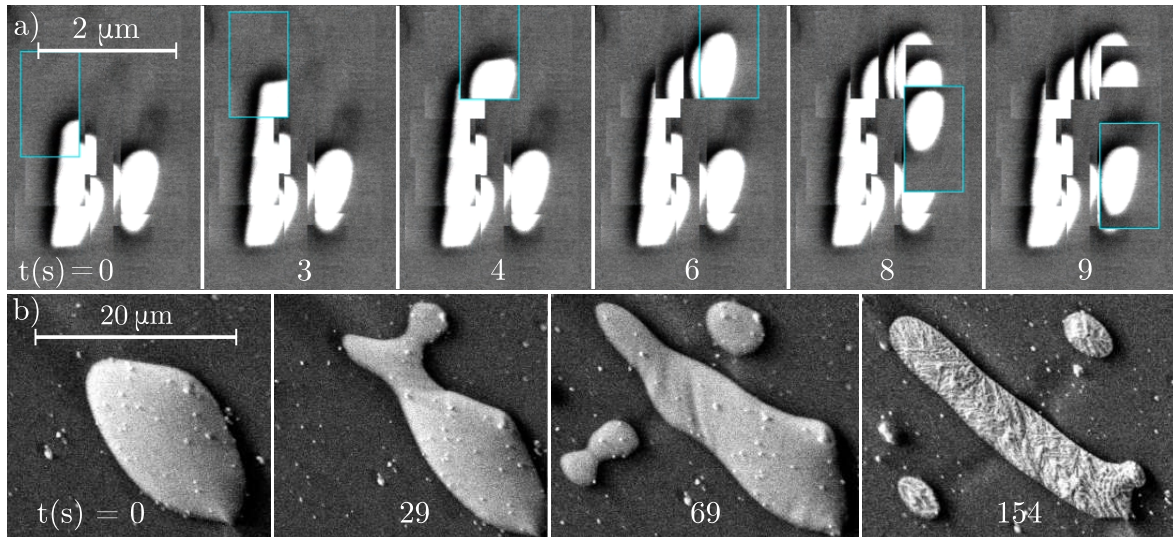
První použitý vzorek tvořil krystal Ge (110) s kapkou roztoku zlatých částic o průměru 200 nm. Pod zlatými částicemi se vytvořily velmi ploché kapky slitiny Au-Ge. Samotné zlaté částice většinou zcela nezmysly, což se zatím nepodařilo vysvětlit. Kapky slitiny Au-Ge začaly být mobilní až po dalším zvýšení teploty. Při teplotě, kdy vzorek zářil jasně oranžově, došlo ke skokovému spojení mnoha kapek slitiny v několik velkých o průměru 10 až 20 μm , které se samovolně pohybovaly stejným směrem vstříc silněji svítící elektrodě. Pohybující se kapky za sebou zanechávaly jasně viditelnou stopu (obrázek 2.6).

V praxi se nepodařilo přímo prokázat, zda samovolný pohyb kapek způsobil teplotní gradient nebo proud procházející krystalem. Po přepólování zdroje napětí se kapky sice pohybovaly opačným směrem, nicméně opět k silněji zářící (a potažmo teplejší) svorce. Byla tedy předpokládána platnost závěru z [2], kde byl pohyb kapek přisouzen teplotnímu gradientu. Pozdější pozorování v optickém mikroskopu (obrázek 2.7) dále ukázalo, že především u okrajů krystalu se trajektorie kapek stáčela ke kontaktu se svorkou, pravděpodobně ve směru nejvyššího růstu teploty.

Kromě samovolného pohybu bylo možné kapky přemísťovat elektronovým svazkem. Pohyb byl realizován omezením skenované oblasti na malý obdélník v blízkosti kapky, nejlépe tak, aby kapka do oblasti částečně zasahovala. Takto osvětlená kapka byla vta-



Obrázek 2.7: a) Následky samovolného pohybu kapek Au-Ge po povrchu Ge (110). Pozorováno v optickém mikroskopu. Hnědá skvrna je oblast, kde byl nanesen roztok zlatých nanočástic. b) Referenční obrázek obdobného experimentu publikovaný v [58].

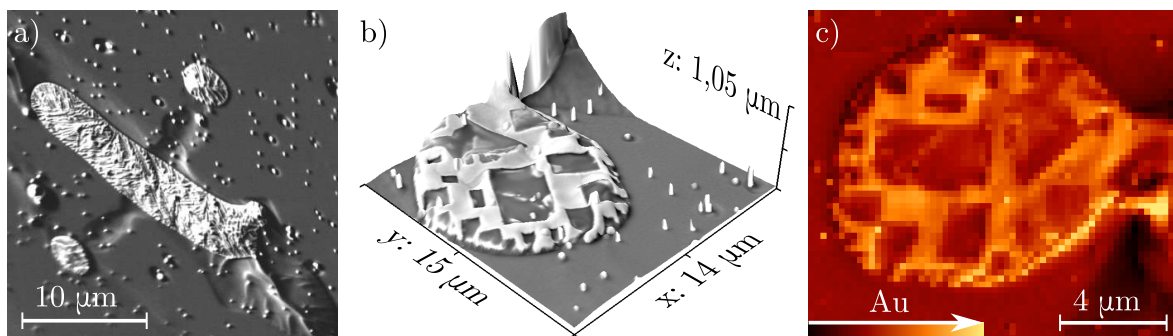


Obrázek 2.8: a) Kapka Au-Ge přesunovaná elektronovým svazkem. Obraz mimo oblast skenování (tj. mimo modrý rámeček) se nemění, vzniká tak záznam předchozích pozic kapky. Zdánlivé protažení obrazu je způsobeno náklonem vzorku. b) Kapka zlata protažená a rozdělená elektronovým svazkem do tvaru obráceného procenta. Stopy po pohybu kapky jsou vidět díky směrovému kontrastu od detektoru SE.

žena do oblasti skenování a ručním přemístováním skenovací oblasti bylo možné kapku skokově posunovat. Ukázka tohoto postupu je zachycena na sérii snímků 2.8, a.

Na druhém snímku v této sérii je vidět, jak se kapka deformuje do tvaru víceméně pravoúhlého rohu. Menší kapky na čistém substrátu jasně preferovaly pohyb podél krystalových směrů a na některých místech docházelo k úplnému omezení pohybu. Při pokusu překonat tyto neviditelné bariéry kapky přesně kopírovaly jejich tvar. Kapky větší než $2\ \mu\text{m}$ se většinou pohybovaly bez omezení. Obzvláště velké kapky bylo možné pomocí elektronového svazku rozdělit na menší (obrázek 2.8, b).

Rychlost ochlazení vzorku měla vliv na podobu ztuhlých kapek. Při prudkém ochlazení došlo k viditelnému zvrásnění povrchu kapek, pravděpodobně segregací složek slitiny (obrázek 2.9, a). Díky lamelovité struktuře zvrásnění se lze domnívat, že slitina



Obrázek 2.9: Kapky slitiny Au-Ge po rychlém ochlazení: a) lamelovitá struktura vzniklá pravděpodobně tuhnutím eutektické slitiny, b) obdélníkové díry v ochlazené kapce, zobrazeno metodou CPEM, c) totéž zobrazeno jako mapa přítomnosti zlata pomocí detekce Augerových elektronů (měření provedl Martin Štubian).

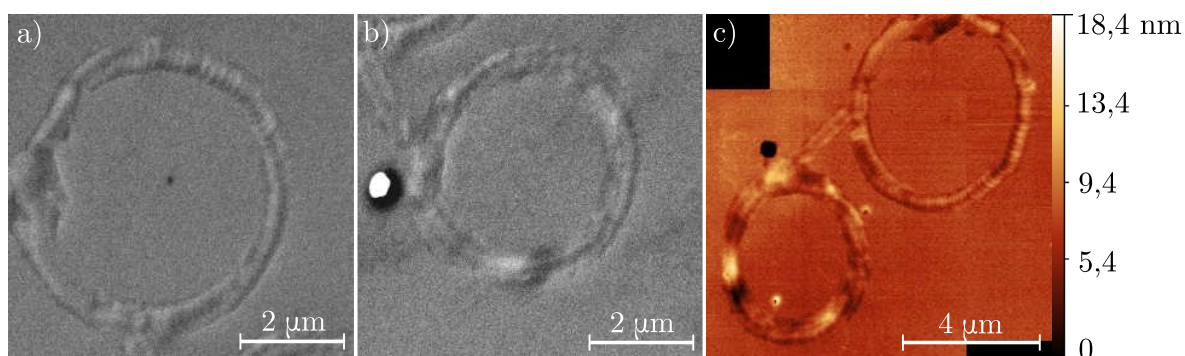
byla blízko eutektického bodu, čemuž by odpovídal i fakt, že na opětovné roztavení kapek stačil mnohem menší ohřívací výkon než na původní zlaté částice. V jednom případě se v prudce ochlazených kapkách otevřely pravoúhlé otvory, kterými bylo vidět na ostrůvek germania, který se vytvořil pod kapkou (jak potvrdila mapa Augerovské spektroskopie, obrázek 2.9). Orientace těchto děr souhlasila s orientací krystalových rovin substrátu.

Druhý vzorek opět tvořil substrát s orientací (110) a roztok 200 nm částic zlata. Ohřev byl proveden pomaleji, aby opět nedošlo ke slití kapek a jejich samovolnému pohybu, který poměrně rychle rozbil původní hladký povrch předchozího vzorku. Jednotlivé kapky o průměru přibližně $0,5\ \mu\text{m} - 1\ \mu\text{m}$ byly extrahovány svazkem mimo oblast kontaminovanou zbytky roztoku, kde bylo nejprve zkoumáno, zda při pohybu povrch pouze deformují, či opravdu odebírají materiál. Za pomoci jedné kapky byly vytvořeny dvě kruhové stopy, přičemž jedna z nich byla kapkou obkroužena celkem desetkrát. Následné měření pomocí AFM ukázalo, že mezi oběma stopami není na první pohled patrný rozdíl v hloubce, jak by se dalo čekat, kdyby kapka ubírala značné množství materiálu (obrázek 2.10). Dále je patrné, že stopa nemá čistě charakter příkopu/drážky, jak bylo očekáváno na základě předchozích experimentů.

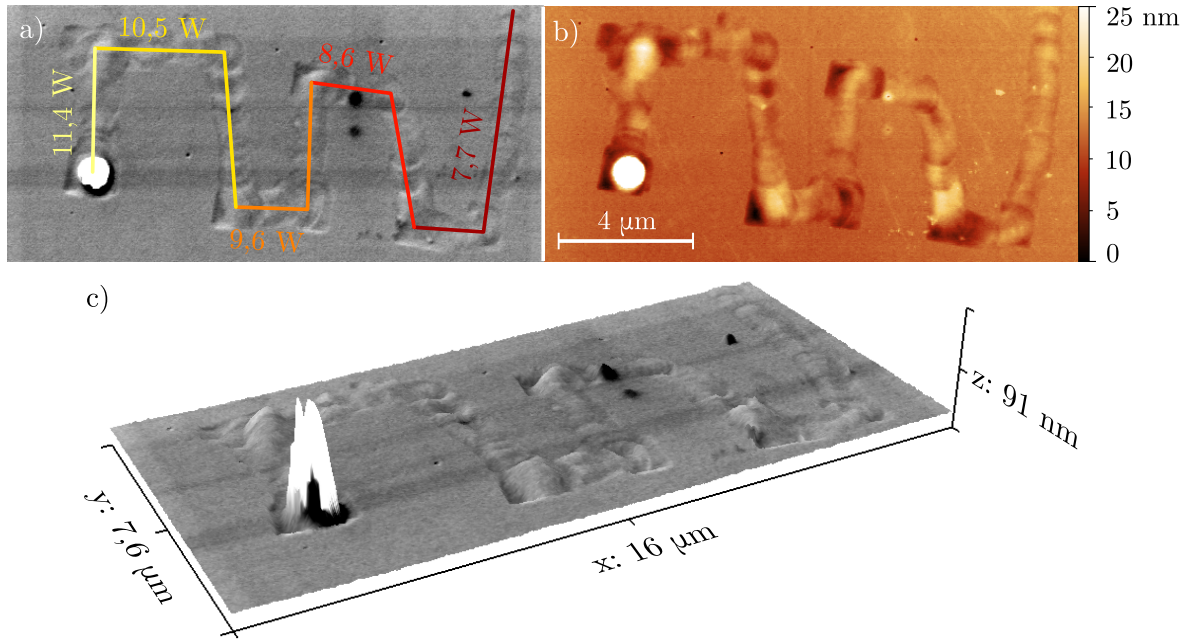
Další vytvořená stopa (orientačně pojmenovaná *had*) měla sloužit k měření vývoje průřezu stopy s rostoucí teplotou substrátu. Přibližně $1\ \mu\text{m}$ velká kapka byla naváděna podél klikaté trajektorie v preferovaných směrech. Po každém úseku byl ohřívací výkon zvýšen, zatímco kapka stála na místě v rohu trajektorie, což je dobře patrné na obrázku 2.11 kde je v těchto místech vidět pravoúhlé prohlubně. V poslední prohlubni, vzniklé při ohřívacím výkonu 11,4 W, již kapka uvízla trvale.

Měření profilu stopy v obrazech topografie získaných pomocí AFM komplikovala její nerovnoměrnost vzniklá skokovým pohybem kapky. Kapka vylučovala přebytečné germanium pouze při přesunu do skenovací oblasti. Během přesouvání skenovací oblasti na další místo však kapka stála a celou svou plochou vstřebávala germanium, které pak vyloučila při dalším skoku do skenovací oblasti. Výsledná stopa vizuálně připomínala hrubý svar.

Pro vykreslení rovnějších stop byla nalezena nová metoda navádění kapky, dále zvaná jen metoda zúžené skenovací oblasti. Oblast skenování byla totiž zúžena na roz-



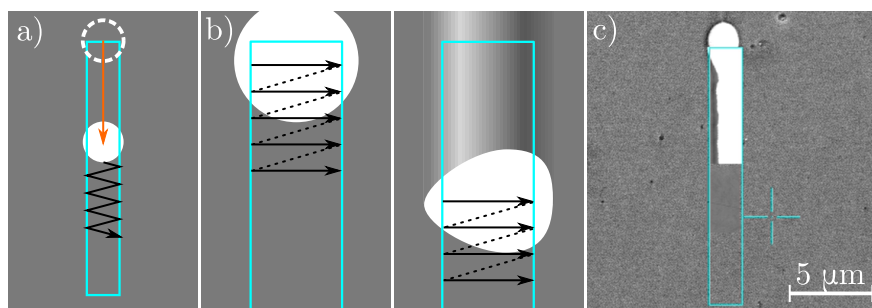
Obrázek 2.10: Kruhové trajektorie: a) obkroužená jednou, b) obkroužená desetkrát, c) obraz topografie obou drážek vytvořený pomocí AFM (obrázek vznikl spojením dvou obrazů se stejným výškovým rozsahem).



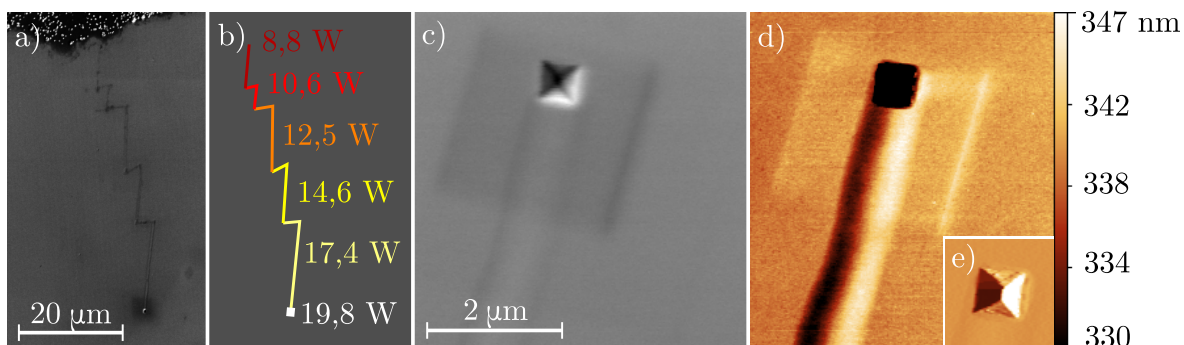
Obrázek 2.11: Teplotně stupňovaná trajektorie kapky. a) obraz sekundárních elektronů, b) odpovídající obraz topografie z AFM, c) složený obraz CPEM.

měr srovnatelný s průměrem kapky, takže svazek ve výsledku mířil na kapku neustále. Naopak délka skenované oblasti byla nastavena co největší. Svazek tak rychle kmital těsně před kapkou, a zatímco se pomalu posunoval ve směru kolmém k řádkům, kapka se posouvala spolu s ním konstantní rychlostí (obrázek 2.12, a). Poměrně přesně tuto situaci vystihuje představa hráče curlingu, který pomocí rychlých pohybů koštěte lehce ohřívá led před klouzajícím kamenem, a řídí tak jeho rychlost. Jediný rozdíl spočívá v tom, že smeták kámen neuvádí do pohybu (tak jako v případě svazku a kapky), pouze mu pomáhá zachovat si déle počáteční hybnost.

Touto metodou byla vytvořena klikatá stopa (orientačně pojmenovaná *blesk*) s dlouhými hladkými úseky vykreslenými při různých ohřívacích výkonech. Po navýšení ohřívacího výkonu na 19,8 W se kapka opět přestala pohybovat, a poté v rozpětí asi dvaceti



Obrázek 2.12: Metoda zúžené skenovací oblasti: a) svazek skenuje těsně před kapkou a plynule ji posunuje podél protažené oblasti skenování. b) Svazek se během skenování posunuje jedním směrem a na začátek dalšího řádku se vrací skokem, c) snímek pořízený během vykreslování stopy, kdy se kapka viditelně přesunula ke straně skenované oblasti. Co se s kapkou ve skutečnosti děje není během kreslení patrné.



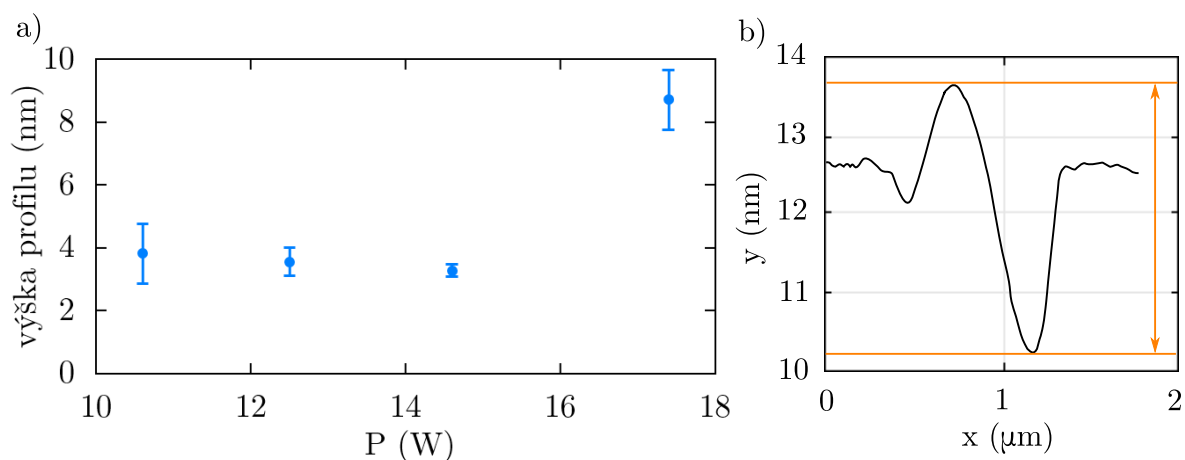
Obrázek 2.13: Teplotně rozlišená stopa: a) pohled v SEMu, b) teplotní legenda, c) pyramidová díra na konci stopy, zanechaná odpařenou kapkou. d) topografie stejné oblasti, e) detail díry zobrazený v diferenciální topografii. Tmavý obdélník v obrázku c) je oblast kontaminovaný uhlíkem během předchozího zobrazování.

sekund zmizela a zanechala po sobě pyramidovou díru (obrázek 2.13). Orientace stěn pyramidy opět odpovídala preferovaným směrům pohybu kapek a potažmo krystalovým směrům na povrchu vzorku. Orientace rovných úseků trajektorie však nebyla krystalovými směry zásadně omezena.

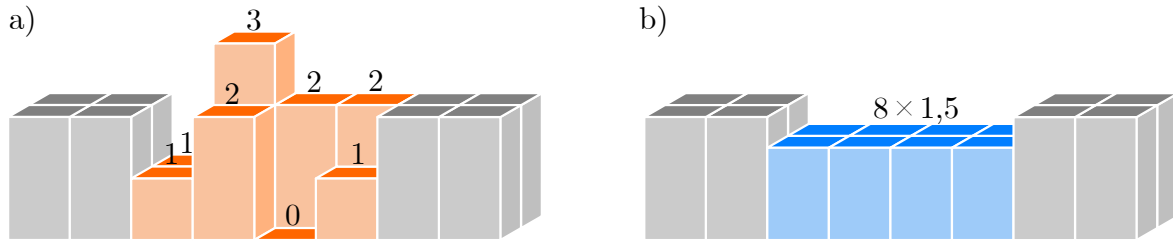
Na obrázku (obrázek 2.13, d) je dále patrné, že profil stopy je nesymetrický a je tvořen vyvýšenou částí a údolím. Příčinou této asymetrie mohl být způsob skenování v elektronovém mikroskopu, kde svazek zpravidla skenuje jen jedním směrem a na začátek nového řádku se vrací skokově (na rozdíl od AFM, kde se hrot musí vracet po stejné trase zpět). V důsledku toho byla kapka nejspíše neustále naváděna k jedné straně (obrázek 2.12).

Pro zpracování dat z AFM byl použit program *Gwyddion*. Z obrazů topografie byly odečteny profily stopy tvořené průměrem desítek řádků pixelů. Z většiny stop bylo vytvořeno alespoň pět profilů. Průměr výšek těchto profilů byl posléze zakreslen do grafu vzhledem k ohřívacímu výkonu (obrázek 2.14)).

Mnohem důležitějším parametrem je však průměrná hloubka stopy, jinými slovy



Obrázek 2.14: a) Závislost výšky profilu stopy na ohřívacím výkonu. Svislé čáry odpovídají intervalům spolehlivosti 95 %. b) Ukázkový profil stopy s vyznačenou měřenou výškou.

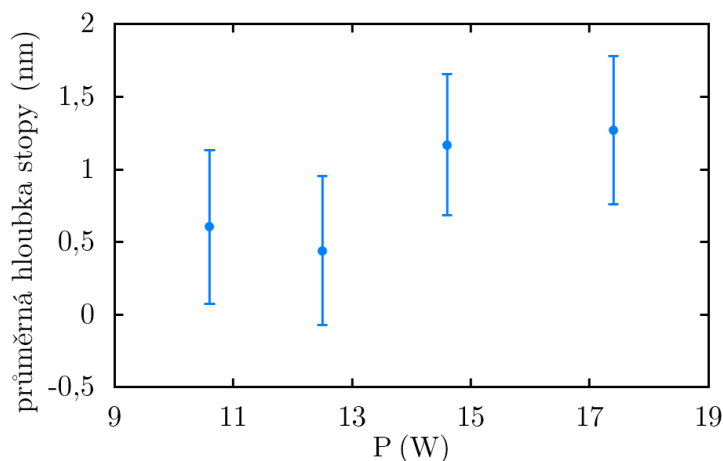


Obrázek 2.15: Znázornění měření hloubky stop: a) skutečná stopa s různými výškami pixelů, b) ekvivalentní stopa, jejíž pixely mají stejnou výšku (rovnou průměru výšky pixelů skutečné stopy). Obě stopy mají stejnou průměrnou hloubku vůči okolnímu substrátu (značenému šedě).

kolik materiálu ubylo vypařováním z kapky během jejího pohybu. Měření bylo opět prováděno v programu Gwyddion. Každý obraz topografie byl ručně rozdělen na oblast stopy a okolí, načež program vypočítal průměrnou hodnotu výšky všech pixelů tvořících obě oblasti.

Každý pixel v obrazu topografie lze považovat za sloupec s objemem daným konstantní plochou pixelu a jeho výškou. Nahrazením všech pixelů zvolené oblasti pomocí pixelů o průměrné výšce tedy nikterak nezmění pomyslný objem materiálu pod povrchem (obrázek 2.15). Porovnáním průměrných výšek pixelů tvořících stopu a její okolí lze v podstatě odečíst úbytek materiálu způsobený vykreslením stopy. Průměrná hloubka stopy je tedy hloubka ideálně ploché stopy se stejným úbytkem materiálu jako u reálné stopy.

I tento postup však má své nevýhody. Před odečítáním průměrných výšek stopy a jejího okolí bylo nutné celý obraz vyrovnat, aby případný náklon vzorku či deformace obrazu neposunuly průměrnou výšku okolí stopy. V mnoha případech bylo zapotřebí odečíst pozadí ve formě polynomu třetího stupně ve směru skenování a lineární funkce (náklonu) ve směru kolmém. Tato deformace obrazu pravděpodobně vznikla jako projev hystereze piezomotorů skeneru a za normálních okolností bývá zanedbatelná. Protože zvrásnění stop se většinou pohybovalo v řádu jednotek nanometrů, zatímco rozsah



Obrázek 2.16: Průměrná hloubka stop v závislosti na ohřevacím výkonu. Svislé čáry odpovídají intervalům spolehlivosti 95 %.

skenované oblasti naopak až v desítkách mikrometrů, mohla mít i drobná deformace obrazu značný vliv na průměrnou výšku okolí stopy.

Dalším faktorem byla kontaminace povrchu uhlovodíky (obrázek 2.13, c, d), která místy dosahovala tloušťky v řádu jednotek nanometrů, tedy přibližně stejně jako hloubka stop, a mohla tak zkreslit průměrnou výšku okolí. Ostatní jevy způsobující jemné zvlnění substrátu nešlo prakticky odlišit od možného skutečného zvlnění povrchu. Většinou tak pro každý obraz topografie existovalo hned několik možností jak vyrovnat substrát a hodnoty průměrných výšek se poměrně silně měnily v závislosti na zvoleném postupu. Všechna měření byla proto provedena nejméně šestkrát pro každý úsek stopy vytvořený při konstantní teplotě. Úseky zachycené na více než jednom obraze byly změřeny duplicitně. Výsledné hodnoty v grafu 2.16 jsou doplněny o intervaly, do kterých skutečná hodnota spadá s pravděpodobností 95 % (stejný interval je použit u všech grafů s chybovými úsečkami v následujícím textu).

S uvažováním těchto intervalů experiment domněnku o závislosti hloubky stopy na teplotě nevyvrátil, ale bohužel ani zcela jednoznačně nepotvrdil.

2.3 Teplotní kalibrace

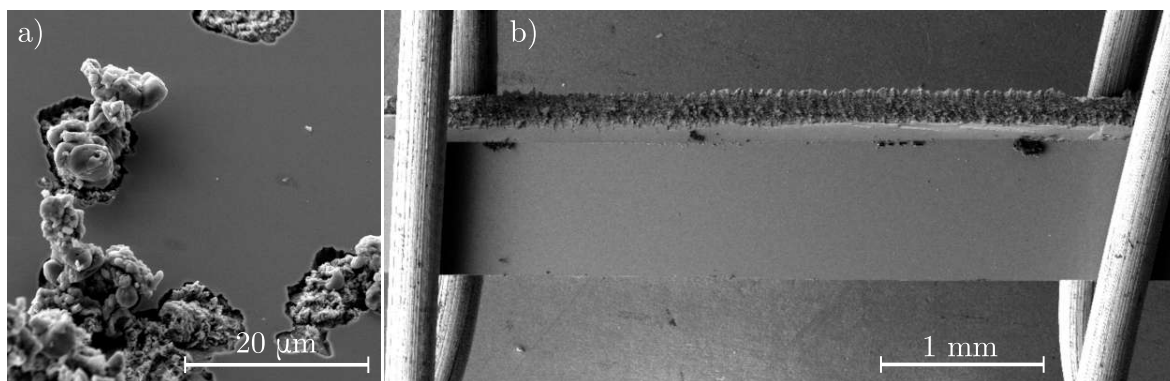
Cílem teplotní kalibrace bylo umožnit převod ohřívacího výkonu na skutečnou teplotu. Hlavní náplní experimentů tak bylo hledání a zdokonalování metody měření teploty vzorku.

Pro opakovatelnost měření teploty byly použity substráty stejných rozměrů. Substrát tvořily krystaly germania (100) a (111) o příčném průřezu $1 \times 0,5$ mm. Použití jiné krystalové orientace substrátu nebylo iniciováno hlubší myšlenkou a vyplynulo čistě z momentální dostupnosti materiálu. Substráty orientace (100) byly preferovány kvůli konzistentnosti experimentů.

Teplota vzorku byla pozorována nepřímou pomocí dvou metod. První metodou bylo použití laků s krystaly o známé teplotě tání a druhou bylo měření teplotní roztažnosti pomocí známé vzdálenosti na vzorku. Vyzkoušena byla i tradičnější metoda měření teploty pomocí pyrometru, nepřinesla však téměř žádné výsledky. Měřicí rozsah dostupného zařízení činil 600°C až 1600°C , což je značně nad rámec teplot běžně dosažovaných při ohřevu. Vzorek byl navíc příliš malý a zaměřit na něj dostatečně přesně hledáčkem pyrometru bylo obtížné.

Laky s krystaly o známé teplotě tání OMEGALAQ jsou komerčně dostupné v široké škále teplot [62]. Použity byly laky s teplotou tání krystalů 371°C , 677°C , 704°C a 816°C . Laky byly na krystal nanесeny pomocí tenkého drátu v co nejmenším množství, aby nedošlo k jejich vzájemnému promíchání a omezila se kontaminace vakua. Podstatou měření bylo pozorování krystalů během pozvolného ohřívání vzorku. V okamžiku, kdy krystaly roztály, byl zaznamenán ohřívací výkon pomocí proudu a napětí.

Měření nebylo příliš spolehlivé, neboť bylo obecně těžké přesně rozlišit okamžik, kdy krystaly začaly tát. Změna skupenství (v ideálním případě skoková) probíhala v poměrně širokém rozsahu ohřívacího výkonu a často roztála jen část krystalů. V některých případech se krystaly začaly nořit do substrátu (obrázek 2.17, a) dlouho před



Obrázek 2.17: a) krystaly o známé teplotě tání zabořené do substrátu bez viditelného natavení, b) čtyři shluky krystalů o různých teplotách tání rozmístěné podél horní hrany vzorku.

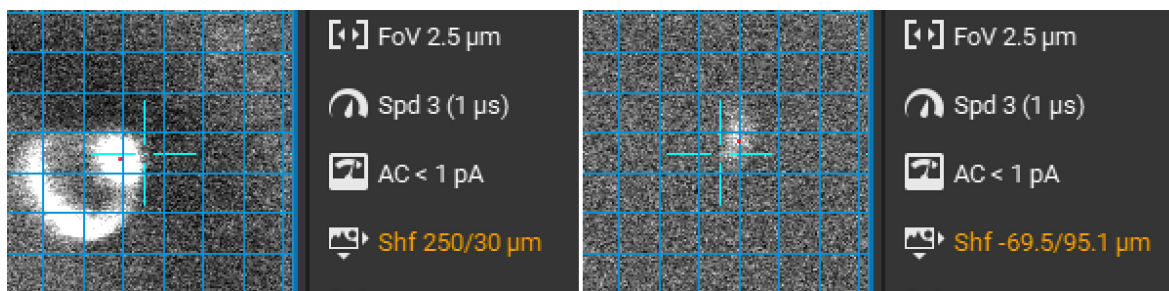
dosažením teploty tání. Rozpoznání bodu tání pravděpodobně nejvíce komplikoval fakt, že lak je určen k použití ve větším množství, zatímco na vzorek bylo většinou možné nanést jen hrudky o průměru méně než čtvrt milimetru. Chování krystalů tedy mnohem více ovlivnily náhodné jevy vzniklé například různou velikostí kontaktu s povrchem. Měření pomocí krystalů také ze své podstaty nedovolovalo měřit teplotu konkrétního místa na vzorku, neboť nesmělo dojít k promíchání krystalů a hrudky musely být nánášeny daleko od sebe (obrázek 2.17, b).

Hlavní metodou určování teploty vzorku bylo měření teplotní roztažnosti pomocí posunu svazku. Na vzorku byly zvoleny dva charakteristické „měrné“ body, jejichž vzájemná vzdálenost byla měřena během ohřevu. Změna vzdálenosti měrných bodů v závislosti na ohřevacím výkonu byla posléze přepočtena na teplotu dle různých modelů teplotní roztažnosti.

Změření polohy bodu spočívalo v přesunutí skenovací oblasti pomocí posunu svazku tak, aby záměrný kříž vyznačující střed skenovací oblasti ležel přesně na měrném bodě (v případě pozdější zdokonalené metody se stačilo křížem k bodu přiblížit). Zvolené měrné body musely být snadno rozpoznatelné a jasně definované v řádu alespoň stovek nanometrů. Často se jednalo o vrcholy hranatých objektů či pomyslné středy přibližně kruhových útvarů. Takovéto objekty navíc musely zůstat neměnné a nehybné v průběhu ohřívání, což značně komplikovalo výběr. Mnoho nečistot mělo tendenci se v průběhu měření tavit či odpařovat, čímž docházelo k posunu nebo zániku měrných bodů (a tím k znehodnocení poměrně zdlouhavého měření).

Často byly charakteristickým objektem původní zlaté nanočástice z roztoku, nebo jejich zbytky, které paradoxně zůstávaly na povrchu i po vytvoření kapek slitiny Au-Ge. Díky svým rozměrům (100 nm nebo 200 nm) a pravidelnému tvaru bylo možné odhadnout polohou jejich středu s přesností až na desítky nm. Tato přesnost byla nezbytná, neboť změny vzdálenosti měrných bodů byly velmi malé, zpravidla kolem 0,5 % původní délky při teplotě okolo 600 °C. Větší přesnost vylučovalo rozlišení mikroskopu a také samotný posun svazku použitého mikroskopu, jež bylo možné ovládat pouze v diskrétních krocích o velikosti 100 nm.

Velkým problémem měření teplotní roztažnosti byl teplotní drift, který místy dosa-



Obrázek 2.18: Ukázkové měření vzdálenosti: snímky obrazovky (v původním rozlišení) zahrnují měrné body, mřížku čar vzdálených 100 nm od sebe a záměrné kříže uprostřed zobrazovaných oblastí. Snímky obsahují i souřadnice záměrných křížů (žlutý text) a ručně přikreslené středy měrných objektů (červené body). V tomto případě byla měřená vzdálenost 326,06 μm .

hoval rychlosti stovek nanometrů za sekundu. Čas potřebný k zaměření měrných bodů, odečtení aktuální polohy středu skenovací oblasti a přesun mezi měrnými body tak hrál poměrně významnou roli.

Ve většině případů byl teplotní drift poměrně rovnoměrný a jednosměrný. Jeho vliv tak bylo možné omezit měřením vzdálenosti střídavě v obou směrech. I při vysokých rychlostech driftu tak příliš velkou vzdálenost změřenou v jednom směru kompenzovala příliš krátká vzdálenost změřená ve směru druhém. Další zlepšení měřicí metody přineslo postupné zrychlování a zpřesňování záznamu polohy měrných bodů.

Finální postup měření teploty spočíval v překrytí obrazu mřížkou čar v pravidelných 100 nm rozestupech. Měrný bod byl rychle umístěn do okolí středu skenované oblasti, načež byl pořízen snímek obrazovky zachycující jak obraz samotný, tak souřadnice středu skenované oblasti (obrázek 2.18). Po přesunu na druhý měrný bod byl pořízen další snímek obrazovky a celý proces mohl být zopakován. Tímto způsobem vznikaly poměrně rychle posloupnosti snímků obrazovky, ze kterých byly posléze odečítány vzdálenosti měrných bodů mezi po sobě jdoucími snímky. Na pořízení jednoho snímku posloupnosti (včetně zaměření měrného bodu) bylo obvykle potřeba 2 až 2,5 sekundy. Zaměřování měrných bodů navíc usnadnila mřížka, díky které nemusely být měrné body vždy ve středu zobrazované oblasti a jejich přesnou polohu bylo možné odpočítat. Tento postup by bylo možné dále zdokonalit vytvořením specializovaného programu, který by po zadání přibližných poloh měrných bodů vytvořil řetězec snímků jejich poloh ještě rychleji.

Hůře odstranitelným problémem byla lehká ztráta ostrosti obrazu při vysokých hodnotách posunu svazku, ať už způsobena mimoosovými vadami, nebo jen vlivem rozdílné vzdálenosti vzorku od objektivu. Tato vzdálenost se navíc během ohřevu měnila v intervalu asi 600 nm, pravděpodobně vlivem relaxace pnutí ve svorkách a tím způsobeného pohybu celého vzorku. Během měření se také občas projevoval zvláštní pohyb vzorku podobný teplotnímu driftu, který měl však charakter prudkých posunů o stovky nanometrů. Pro jednu hodnotu ohřívacího výkonu tak bylo někdy možné změřit dvě různé vzdálenosti mezi body, jednu před skokovou změnou a druhou po.

Velmi podobně se projevovala nestabilita posunu svazku, kdy se při skokových posunech mezi měrnými body někdy obraz nevrátil na stejné místo, ačkoliv systém zobra-

zoval stejné souřadnice. Četnost tohoto jevu naštěstí omezovala pravidelná demagnetizace zobrazovací soustavy pomocí vestavěné funkce mikroskopu. Přesto pravděpodobně značně přispěl k nejistotě měření.

Změřené délky byly převedeny na teploty pomocí iteračního výpočtu. Základem pro tento výpočet byly teploty vypočtené dvěma zjednodušujícími modely. Prvním z nich byl klasický model, s konstantním koeficientem teplotní roztažnosti, daný vztahem:

$$\Delta T = \frac{L - L_0}{L_0 \alpha}, \quad (2.1)$$

kde ΔT je změna teploty oproti původnímu stavu, L_0 je délka při počáteční teplotě, L je délka při konečné teplotě a α je konstantní koeficient teplotní roztažnosti. V literatuře nepanuje shoda ohledně hodnoty konstantního koeficientu teplotní roztažnosti germania. Autoři uvádějí hodnoty v rozmezí od $5,86 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ při pokojové teplotě [63], přes $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (bez udání teploty) [64], až po $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [65]. Pro výpočty byl použit koeficient z [63], volba koeficientu ale vzhledem k následujícímu postupu hrála pouze malý vliv.

Druhý model vycházel ze vztahu:

$$\frac{L - L_0}{L_0} = A_0 + A_1 T + A_2 T^2, \quad (2.2)$$

což je obdoba vztahu (2.1) v podobě kvadratické rovnice pro teplotu, kterou lze vyřešit převedením do podoby:

$$T = \frac{-A_1 \pm \sqrt{A_1^2 - 4A_2 \left(A_0 - \frac{L-L_0}{L_0} \right)}}{2A_2}, \quad (2.3)$$

kde L_0 je opět původní délka, L délka po ohřevu na teplotu T . A_0 , A_1 a A_2 jsou kvadratické koeficienty teplotní roztažnosti, jejichž hodnota byla, spolu se vztahem (2.2), převzata z [66], kde však autor doporučuje užití modelu pouze do teploty $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

Výsledky poskytnuté oběma modely jsou pro ukázkou prezentovány na vzorku s teplotně kalibrovanými rozpustnými krystaly (graf 2.19 a tabulka 2.2). Nerovnost mezi teplotami určenými pomocí obou modelů postupně roste, přičemž rozdíl u nejvyšších teplot činí přibližně $250 \text{ }^\circ\text{C}$, což odpovídá zhruba čtvrtině skutečné teploty. Ani jeden z modelů navíc nelze jednoduše prohlásit za správný. Model s konstantním koeficientem překročil teplotu tání germania, zatímco kvadratický model omezuje jeho neznámá spolehlivost nad $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

Konečné hodnoty teploty tak podal až iterační výpočet. Ten byl založen na popisu teplotní roztažnosti germania publikovaném v [67]:

$$\alpha = 3 \sum_{i=1}^n X_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2}, \quad (2.4)$$

kde T je teplota v Kelvinech a X_i a θ_i jsou parametry, které autoři získali proložením této funkce experimentálními daty.

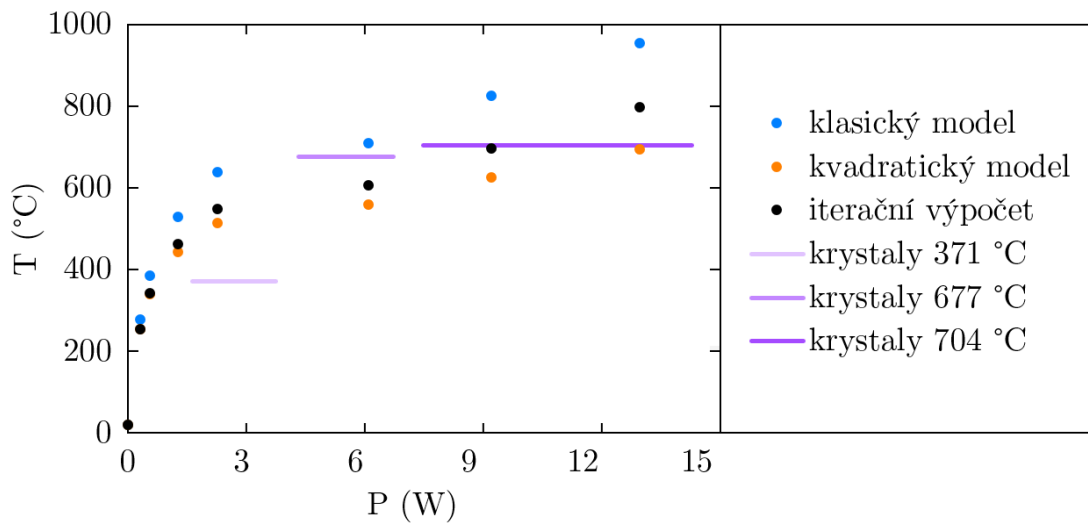
Teploty vypočtené z roztažnosti oběma předchozími modely byly považovány za

Tabulka 2.2: Data ke grafu 2.19. $T_{\text{konst.}}$ resp. $T_{\text{kvad.}}$ jsou teploty získané modelem s konstantním resp. kvadratickým koeficientem teplotní roztažnosti a $T_{\text{iter.}}$ je teplota získaná iteračním výpočtem.

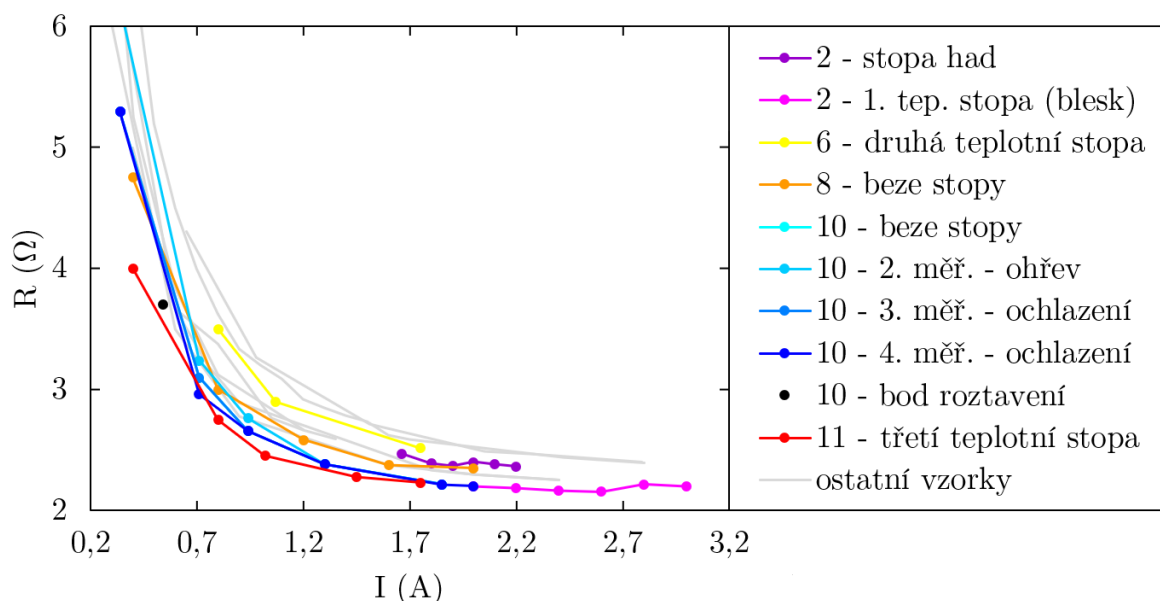
| P (W) | $T_{\text{konst.}}$ (° C) | $T_{\text{kvad.}}$ (° C) | $T_{\text{iter.}}$ (° C) |
|-------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,00 | 20 | 20 | 20 |
| 0,30 | 279 | 254 | 254 |
| 0,54 | 385 | 340 | 343 |
| 1,26 | 530 | 444 | 462 |
| 2,25 | 638 | 515 | 549 |
| 6,08 | 711 | 559 | 606 |
| 9,20 | 825 | 625 | 696 |
| 12,96 | 955 | 696 | 797 |

počáteční iteraci. Z nich byly vypočteny středy intervalů mezi těmito body, ke kterým byly dále přiřazeny příslušné koeficienty teplotní roztažnosti dle vztahu (2.4). Ty byly následně použity v druhé iteraci výpočtu podle vztahu (2.1) namísto konstantního koeficientu roztažnosti. Celý proces byl opakován, dokud se teploty mezi iteracemi nepřestaly významně měnit, k čemuž většinou stačilo pět iterací. Výpočet konvergoval ke stejným teplotám neohledně na to, kterým modelem byly vypočteny počáteční teploty.

Mnoho pokusů o teplotní kalibraci (hlavně zpočátku) selhalo na nedostatečné přesnosti měření délky. Kromě vzorků přímo určených ke kalibraci tak byla měření teplotní roztažnosti dále prováděna při každém experimentu s pohybem kapek, což vedlo k postupnému zdokonalení měřicího postupu. Neúspěšné pokusy o změření teploty či o vykreslení stop kapkami navíc alespoň přinesly data pro porovnání odporu různých vzorků. Ten byl vypočten dle Ohmova zákona ze zaznamenaných dvojic napětí a ohřívacího proudu (obdobně jako byl určován ohřívací výkon) a zanesen do grafu v závislosti



Obrázek 2.19: Porovnání teplot odvozených od teplotní roztažnosti pomocí lineárního a kvadratického modelu, finálních teplot získaných iteračním výpočtem a rozmezí výkonů, při kterých bylo pozorováno tání kalibrovaných krystalů.



Obrázek 2.20: Graf závislosti celkového odporu krystalu germania, svorek paletky a přívodních vodičů v závislosti na ohřivacím proudu. Vzorky byly číslovány chronologicky dle vzniku. Mezi vytvořením stopy „had“ a „blesk“ byl vzorek vyjmut a znovu vložen do paletky. Všechny vzorky kromě čísla 2 měly stejný rozměr. Uvedeny jsou pouze křivky mající nějaký další význam. Například křivky vzorku číslo 10 odpovídají měření stability měřicí metody (graf 2.21).

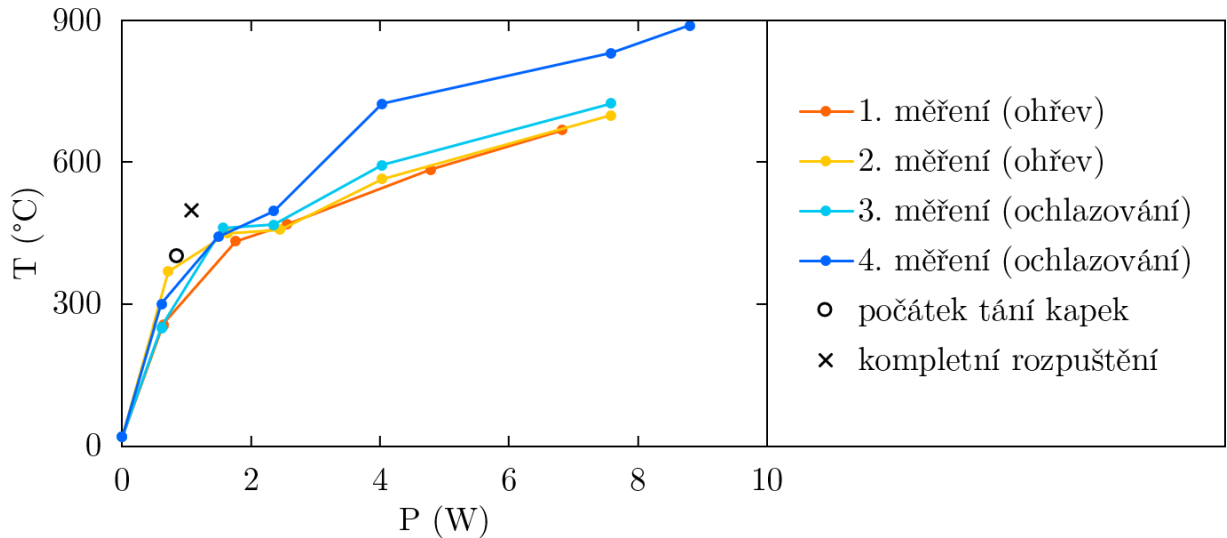
na ohřivacím proudu (obrázek 2.20).

Z podobnosti průběhu většiny křivek vyplývá, že upnutí do svorek paletky má na jeho odpor poměrně malý vliv. Je také velmi dobře vidět, že odpor s rostoucí teplotou (danou ohřivacím proudem) klesá, jak by se u polovodiče dalo čekat.

Měření teploty vzorku přímo během vykreslování stop kapkami Au-Ge nebylo možné, neboť pro navádění kapek byl potřebný velký proud elektronového svazku (až 10 nA). Použití takto vysokého proudu značně zhoršilo rozlišení, a tím klesla i přesnost měření polohy měrných bodů. Střídaté snižování a zvyšování proudu elektronového svazku mezi měřením teploty a kreslením drážek problém nevyřešilo, neboť každá změna proudu svazku si vyžádala drobné ladění zobrazovací soustavy, a nebylo by tak možné zaručit stejné podmínky při měření všech délek.

Po několika neúspěšných pokusech bylo tedy měření teploty pomocí roztažnosti a vykreslování teplotně škálovaných stop odděleno. Měření teploty bylo prováděno zpravidla až po kreslení, a to buď během kontrolovaného ochlazování vzorku, nebo při druhém, dodatečném ohřevu. Toto rozdělení však mohlo mít negativní vliv na přesnost měření, neboť teplota dosažená při daném ohřivacím výkonu během ochlazování (nebo nezávislém opakovaném ohřevu) nemusela být stejná jako teplota dosažená při stejném výkonu během kreslení stop. Důvodem mohla být změna odporu systému vlivem natavení kontaktů nebo vlivem posunu krystalu vůči svorkám během teplotní expanze. Samotná teplotní roztažnost také u některých materiálů projevuje hysterezi [68] a to včetně monokrystalů [69].

Opakovatelnost měření teploty byla proto testována. Graf 2.21 zobrazuje teplotní



Obrázek 2.21: Stabilita měření teploty. Všechna měření byla provedena na jednom vzorku, mezi prvním a druhým měřením byl vzorek vyjmut a opět vložen do svorek paletky.

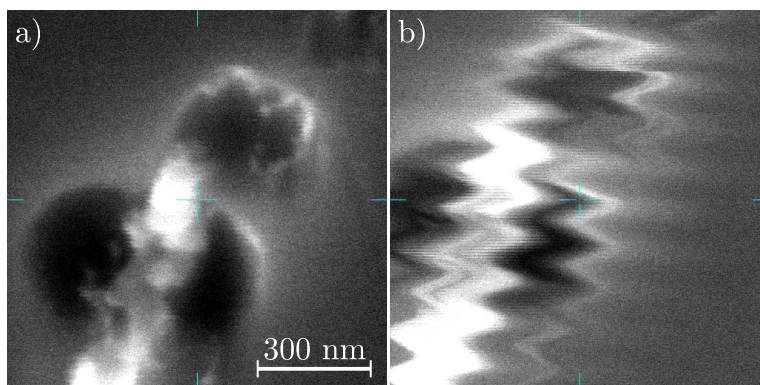
křivky získané při několika nezávislých měřeních při ohřívání a ochlazování vzorku. Mezi prvním a druhým měřením byl vzorek vyndán a znovu založen do svorek paletky, zatímco ostatní měření proběhla beze změny polohy vzorku.

Černý kroužek znázorňuje bod, kdy byl v praxi pozorován počátek tání kapek Au-Ge (při teplotě 401 °C). Černý křížek značí bod, kdy se v kapkách viditelně rozpustily poslední zbytky tuhé fáze (při teplotě 497 °C). Teplota kompletního roztavení kapek byla změřena stejnou metodou jako ostatní křivky při nezávislém ohřevu. Teplota odpovídající počátku rozpouštění kapek byla posléze přiřazena k příslušnému výkonu lineární interpolací (tj. nebyla fyzicky změřena). Přesto poměrně dobře odpovídá teplotě tání eutektické slitiny Au-Ge 361 °C [53].

Bod kompletního roztavení kapek je naopak od ostatních měřených křivek poněkud odlehlý. Měření teploty příslušné tomuto bodu proběhlo poté, co vzorek setrval na stejné teplotě déle než obvykle. Je možné, že při klasickém měření teploty zahrnujícím více bodů, se mezi změnami ohřívacího výkonu nestihla teplota vzorku dostat do rovnovážného stavu. Měření vzdálenosti měrných bodů bylo zpravidla započato ve chvíli, kdy se teplotní drift zpomalil, avšak ne zcela zastavil (měření by pak trvalo příliš dlouho). Na základě této domněnky by měly být teploty změřené při ohřevu nižší než skutečné (vzorek se v okamžiku měření stále ještě ohříval) a teploty změřené během ochlazování naopak vyšší než skutečné (vzorek během měření stále ještě chladl). Rozdíly mezi teplotními křivkami však nejsou tak velké, aby odlehlost bodu tání zcela vysvětlily.

Další, naštěstí nepřilíš častou komplikací, byly vibrace obrazu objevující se v určitém rozmezí ohřívacích výkonů. Tyto vibrace byly pravděpodobně způsobeny zdrojem napětí a dosahovaly amplitudy přibližně 50–100 nm, která je sice zanedbatelná oproti rozměrům kapek (a nijak tak nenarušila jejich přesunování), zároveň je však srovnatelná s krokem posunu svazku (100 nm) a velikostí měrných bodů. V daném rozmezí ohřívacího výkonu tak nebylo možné měřit vzdálenosti (obrázek 2.22).

Protože nebylo možné změřit pomocí roztažnosti teplotu odpovídající všem ohřívá-



Obrázek 2.22: Vibrace znemožňující měření teplotní roztažnosti: a) měrný bod tvořený středem zlaté kuličky mezi třemi otvory, b) tentýž bod během ohřevu.

cím výkonům, bylo zapotřebí proložit data vhodnou křivkou a posléze interpolovat teploty odpovídající ohřívacím výkonům použitým při vykreslování stop. Hledání vhodné funkce k proložení dat vycházelo z myšlenky, že v ustáleném stavu se teplota vzorku nemění a ohřívací výkon se tak nutně rovná teplu které odebírá okolí. Odvod tepla z krystalu skrze svorky byl pro první přiblížení zanedbán a jediným způsobem odvodu tepla tak zůstalo vyzařování, neboť vzorek se během experimentu nacházel ve vakuu. Průběh výkonu vyzařovaného absolutně černým tělesem v závislosti na teplotě popisuje Stefanův-Boltzmannův zákon:

$$\frac{P}{S} = \sigma T^4, \quad (2.5)$$

kde σ je Stefanova-Boltzmannova konstanta a P je výkon vyzářený do všech směrů absolutně černým tělesem o povrchu S a teplotě T . Krystal germania lze jen stěží považovat za absolutně černé těleso. O něco lépe jej lze nahradit tzv. „šedým tělesem“, které má nenulovou emisivitu ϵ nezávislou na teplotě a frekvenci záření:

$$P = \epsilon \sigma S T^4. \quad (2.6)$$

Úpravou získáme

$$T = \alpha \sqrt[4]{P}, \quad (2.7)$$

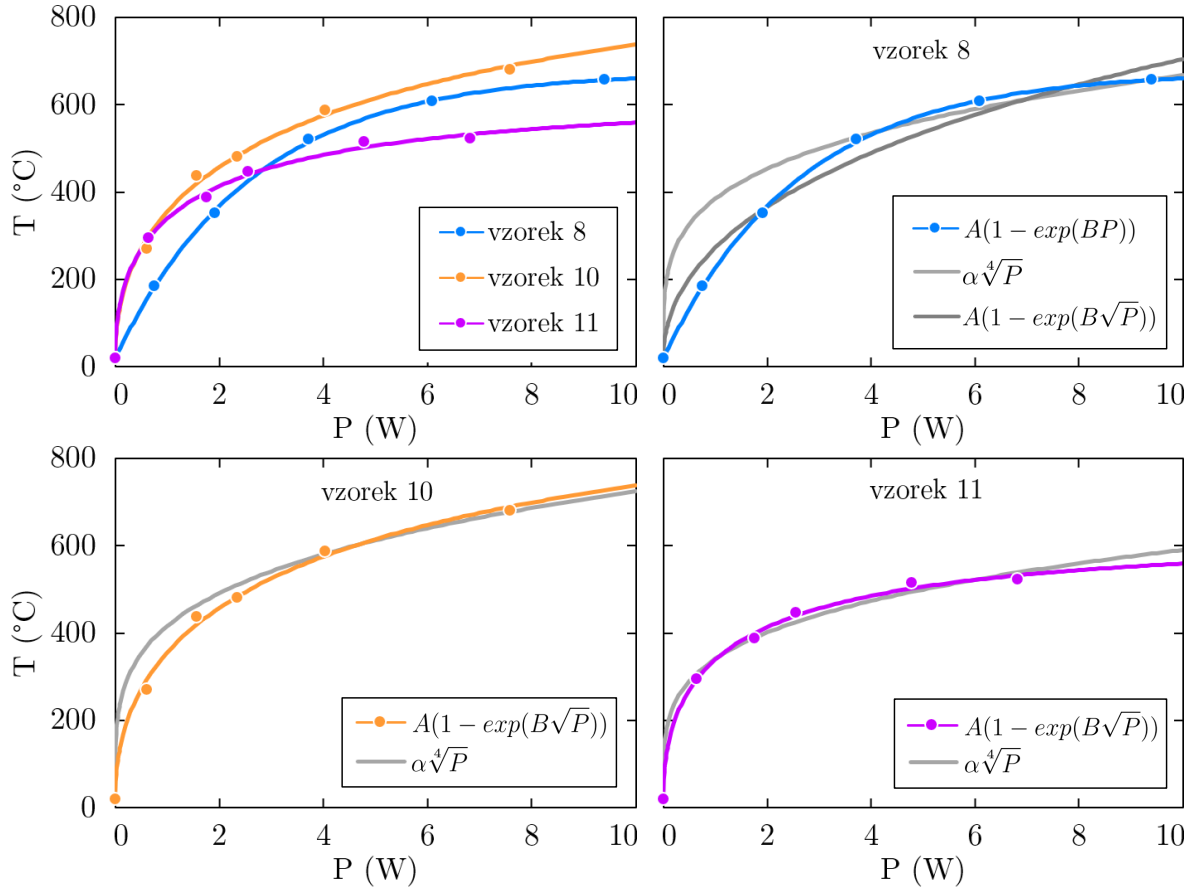
kde α je konstanta a zároveň volný parametr prokládané funkce.

Teploty vypočtené z roztažnosti byly umocněny na čtvrtou a prokládány přímkou pomocí metody nejmenších čtverců. Zpětnou transformací vzniklo proložení čtvrtou odmocninou. Ta je rostoucí a neomezená, což však nevadí, neboť její průběh nad teplotou tání germania není podstatný.

Průběh většiny křivek se lépe podařilo proložit exponenciální funkcí, zvolenou na základě vizuální podobnosti. Typicky se jednalo o funkci:

$$T = A(1 - \exp(-B\sqrt{P})), \quad (2.8)$$

kde teplota T je vztažena k výkonu P . A a B jsou parametry fitu. V ojedinělých



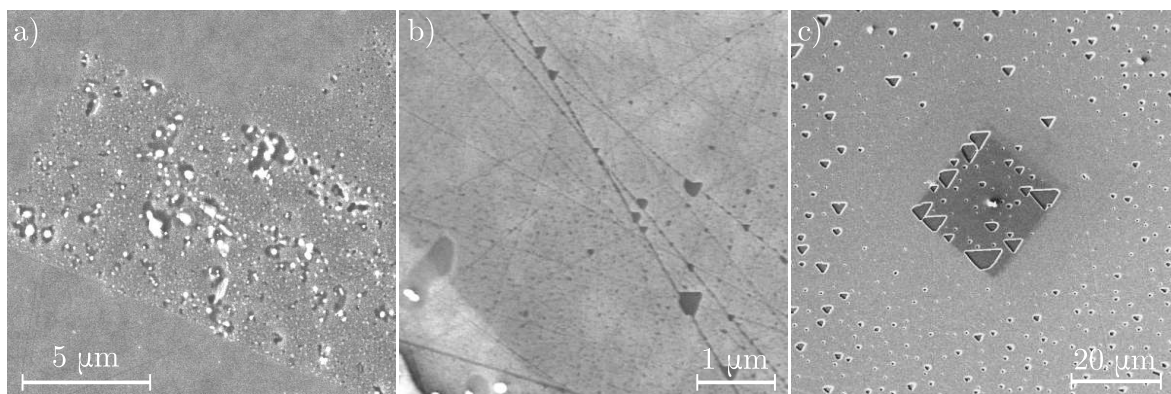
Obrázek 2.23: Proložení změřených teplot. Všechny grafy mají společnou osu y . Šedé křivky znázorňují alternativní, méně vhodné funkce.

případech byla vhodnější obdoba této funkce:

$$T = A(1 - \exp(BP)), \quad (2.9)$$

která se od funkce (2.8) liší jen absencí odmocniny. Obrázek 2.23 znázorňuje proložení vybraných změřených dat zmíněnými funkcemi.

Navzdory vzájemné podobnosti odporu příslušných vzorků (obrázek 2.20) se jednotlivé teplotní křivky značně liší. Nebylo tedy možné stanovit univerzální převod ohřívacího výkonu na teplotu platný pro různé vzorky, a teplota proto musela být měřena pro každý vzorek zvlášť.



Obrázek 2.24: Prohlubně vznikající v povrchu vzorku při ohřevu: a) kolem zlatých částic, b) podél škrábanců, c) v oblastech kontaminovaných uhlíkem.

2.3.1 Překážky měření

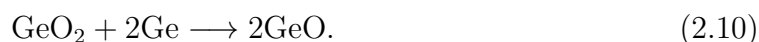
Mnoho pokusů o vykreslení stop pro měření teplotní závislosti jejich hloubky neuspělo především kvůli nepohyblivosti kapek a jiným jevům, probíhajícím na povrchu substrátu na vyšších teplotách.

Hlavní příčinou nepohyblivosti kapek Au-Ge v mnoha experimentech byl proud svazku elektronů, který při nesprávném vyladění zobrazovací soustavy nedosahoval hodnot deklarovaných softwarem a nevytvářel tak dostatečný teplotní gradient pro pohyb kapek. Problém byl vyřešen prostým pečlivým seřízením zobrazovací soustavy, odhalení tohoto problému ale bohužel trvalo poměrně dlouho, neboť mikroskop i před seřízením fungoval takřka bez problémů a dosahoval přijatelného rozlišení i kontrastu. Příliš velká pozornost byla naopak věnována ohřevu vzorku a podmínkám panujícím na povrchu substrátu, které ve skutečnosti způsobovaly jen méně významné komplikace.

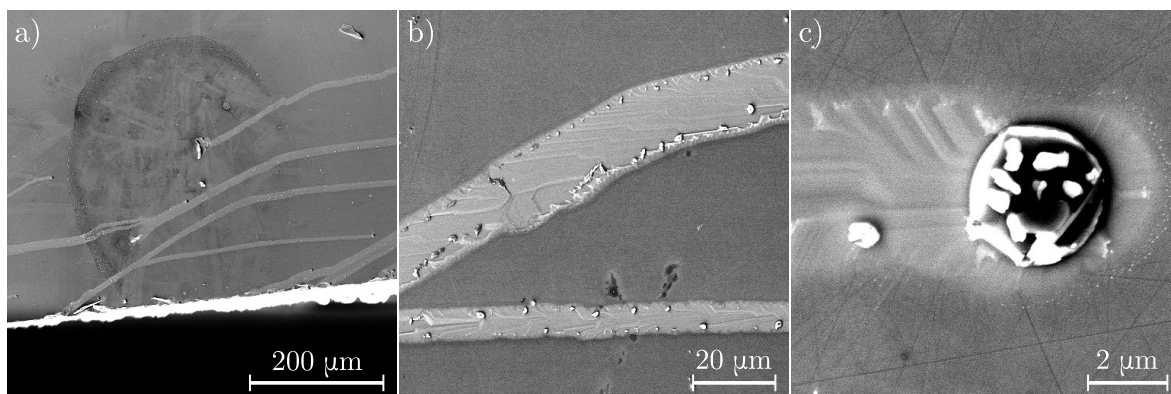
Jednou z těchto komplikací byly ostře ohraničené prohlubně, objevující se při vysokých teplotách na povrchu substrátu. K jejich vzniku docházelo především na substrátu krystalové orientace (111) a jejich tvar tak poměrně přesně odpovídal rovnostranných trojúhelníků (orientovaných dle krystalových směrů). Prohlubně vznikaly jak pod zlatými částicemi, tak mimo ně, preferovaně podél jemných škrábanců, které rovněž vystoupily především při vyšších teplotách. Preferovaným místem vzniku prohlubní byly také okraje oblastí kontaminovaných uhlovodíky (obrázek 2.24).

Za příčinu vzniku prohlubní byla zpočátku uvažována tenká vrstva nativních oxidů (především GeO_2 a GeO) kterým se povrch germania v atmosférickém tlaku přirozeně pasivuje [70, 71]. Po zahřátí by se taková vrstva začala rozkládat a odhalovat skutečný povrch germania. Ačkoliv se nepodařilo hloubku prohlubní změřit pomocí AFM, na obrázcích v SEM se všechny zdají přibližně stejně hluboké, což by této myšlence odpovídalo.

Termální rozklad oxidové vrstvy je dobře popsán v [71] a probíhá přeměnou oxidu germaničitého na oxid germanitý dle rovnice:



Vzniklý oxid germanitý se z povrchu odpařuje. Autoři uvádí, že při teplotě 420°C je



Obrázek 2.25: Stopy vytvořené kapkami neznámého složení: a) kapky vznikaly na úlomcích neznámého materiálu, b) světlé stopy po kapkách byly lemovány ostrůvky, c) povrch stop byl tvořen hranatými schody patrnými při zvýšení kontrastu.

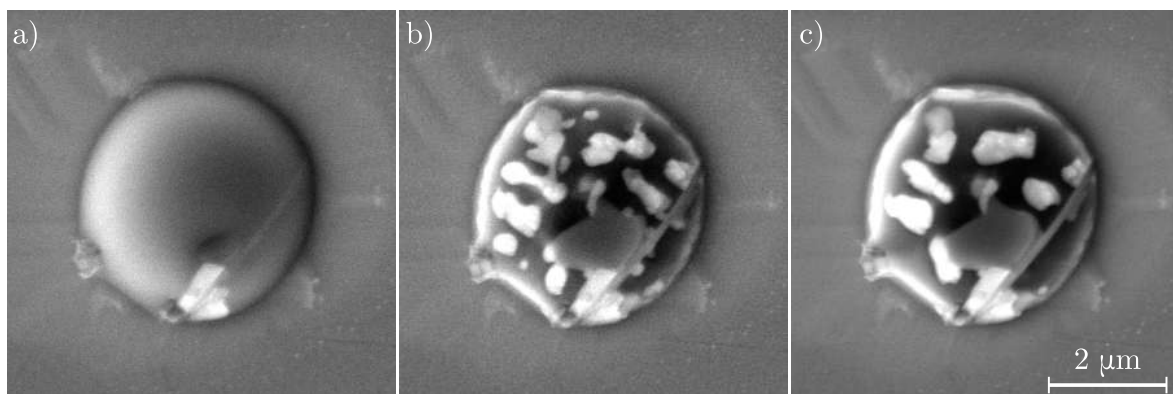
již většina vrstvy tvořena oxidem germanitým a přibližně kolem $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k jeho úplnému odpaření.

Průběh pozorovaný v experimentech byl však jiný. Teploty změřené pomocí roztažnosti značně přesáhly hranici $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přesto povrchová vrstva nezmizela úplně, prohlubně zdaleka nepokryly ani polovinu plochy vzorku. Přítomen mohl být jiný jev omezující odpařování oxidu, pravděpodobnější ale je, že vznik prohlubní s oxidovou vrstvou nesouvisel. Na substrátu (100) byl vznik podobných prohlubní pozorován v mnohem menší míře a častěji se jednalo spíše o pyramidové otvory podobné tomu na obrázku 2.13 e. Prohlubně samotné naštěstí neznamenal pro vykreslování stop příliš velký problém, neboť ve většině případů bylo pouze nutné navádět kapku jiným směrem, aby se prohlubním vyhnula.

Čistotu substrátu značně snižovala kontaminace uhlovodíky. Pro čerpání vakua využívá UHV SEM kombinaci bezolejových rotačních a turbomolekulárních vývěv. Hlavním zdrojem uhlíku tedy musela být zbytková atmosféra a samotný citrátový pufr. Zbytková atmosféra mohla být navíc obohacena uhlíkem díky občasnému připouštění ethylenu, potřebnému pro experimenty jiných uživatelů mikroskopu.

Na některých vzorcích byla dokonce pozorována tvorba kapek neznámého složení, které se samovolně pohybovaly stejným směrem rychlostí až $13\text{ }\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Tyto kapky dosahovaly rozměrů v řádech jednotek mikrometrů a vyznačovaly se oproti kapkám slitiny Au-Ge mnohem tmavší barvou v obrazu sekundárních elektronů. Stopy, které za sebou tmavé kapky zanechávaly, byly naopak světlejší než okolní substrát a vynikaly především jemnou strukturou viditelnou na obrázku 2.25. Rovné hrany a plochy uvnitř stop naznačují, že stopa vzniká rekrytalizací substrátu a vyvstává otázka, proč stopy po kapkách slitiny Au-Ge nevypadají podobně.

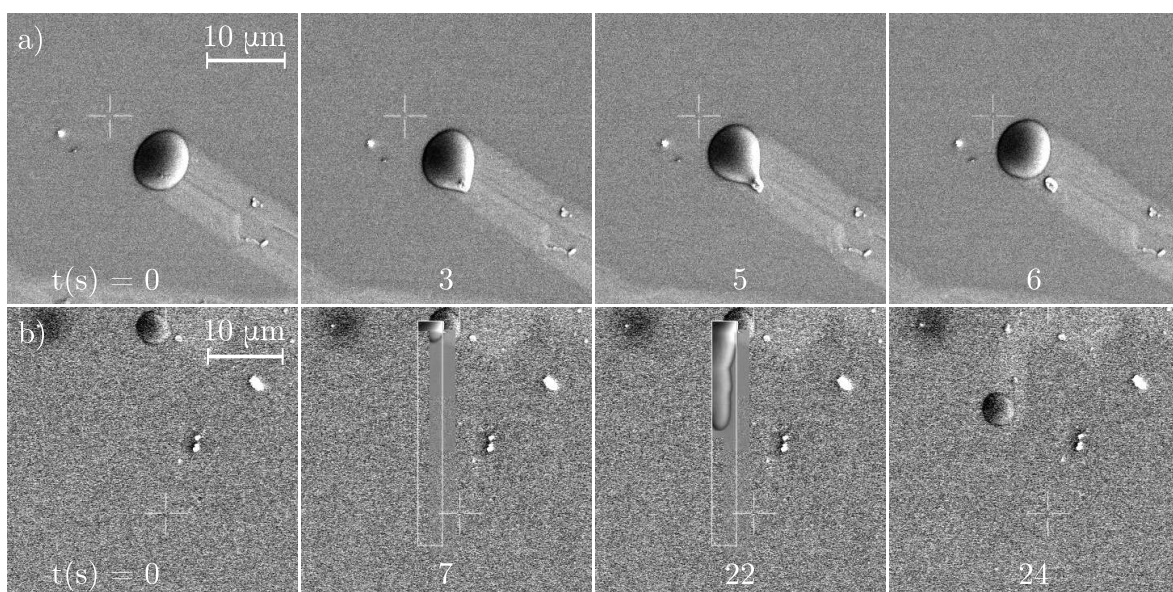
Na obrázku 2.25 a, je dále patrné, že tmavé kapky vznikaly na nečistotách přesně v místech, kam mohly být nanесeny plastovou pinzetou používanou pro zasouvání krystalu do svorek paletky. Soudě podle materiálů používaných pro práci na ostatních projektech v laboratoři mohla pinzeta přijít do kontaktu s mědí či platinou. Pozorované kapky však tuhly při teplotě přibližně 260 ° , zatímco bod tání a tuhnutí slitiny Cu-Ge je $644\text{ }^{\circ}\text{C}$ [72], a pro roztavení slitiny Pt-Ge je zapotřebí teplota až $772\text{ }^{\circ}\text{C}$ [73].



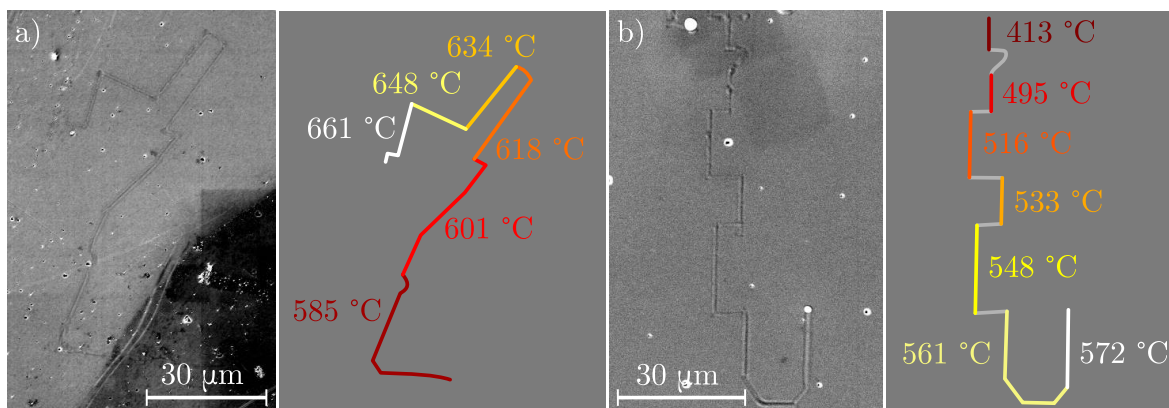
Obrázek 2.26: Tuhnutí tmavé kapky: a) kapka na hranici tuhnutí, b) tatáž kapka těsně po skokovém ztuhnutí a c) po několika minutách při konstantní teplotě. Menší světlé ostrůvky se ztratily, zatímco velké ostrůvky mírně zmohtnuly.

Tuhnutí tmavých kapek mělo rovněž zajímavý průběh. Rovnoměrně šedý povrch kapky se při snížení teploty pod 260° viditelně rozdělil na světlé ostrůvky na tmavém podkladu. I beze změny teploty však počet malých ostrůvků pomalu klesal a větší ostrůvky se dále zvětšovaly (obrázek 2.26).

Během pohybu uvnitř tmavých kapek pravidelně segregoval tuhý materiál a samotnou stopu tak doplňoval řetízek ostrůvků (obrázek 2.27, a). V jednom případě se dokonce podařilo přesunout tmavou kapku pomocí elektronového svazku kolmo ke směru jejího samovolného pohybu (obrázek 2.27, b), což dokazuje, že řízené pohyby kapek po povrchu germania nejsou omezeny pouze na případ slitiny Au-Ge. Pozorování tmavých kapek však nebylo cílem práce a vzhledem k jejich neurčitému původu nemělo smysl se jimi dále zabývat.



Obrázek 2.27: Tvorba stop tmavými kapkami: a) vznik ostrůvků ve stopě samovolně se pohybující kapky, b) přesouvání tmavé kapky pomocí elektronového svazku.

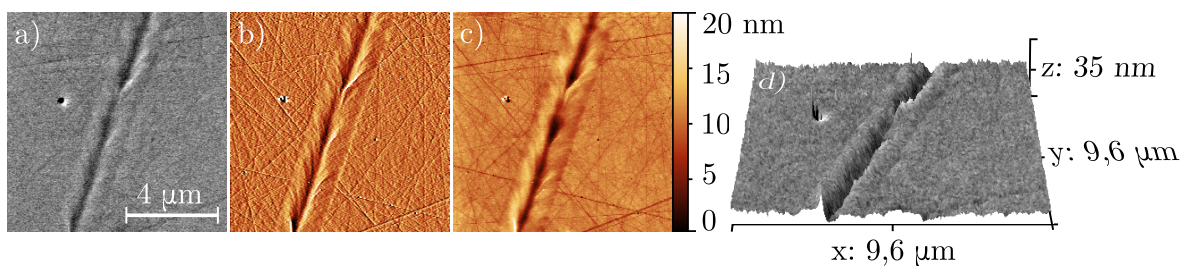


Obrázek 2.28: a) stopa použitá pro druhé měření vlivu teploty, b) stopa použitá pro třetí měření vlivu teploty. Vzorky se liší orientací povrchu substrátu.

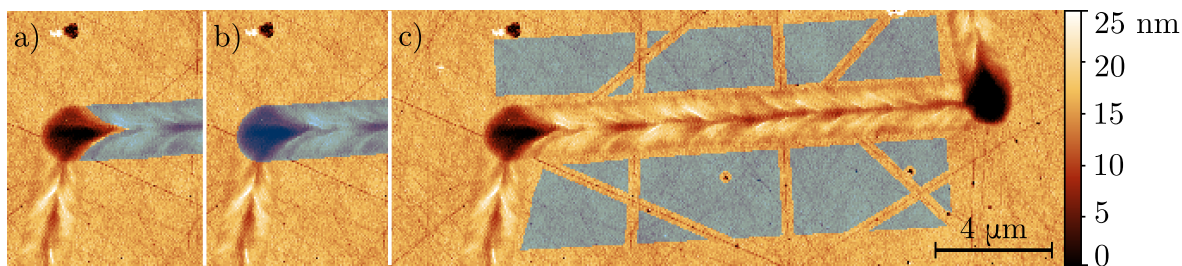
2.4 Teplotně kalibrovaná měření

Po teplotní kalibraci byla úspěšně provedena ještě dvě další měření teplotní závislosti hloubky stop s teplotní kalibrací. Pro přehlednost budou tato měření označována jako druhé a třetí, přičemž za první bude považováno měření na stopě "blesk". Druhé měření bylo provedeno na dráze vykreslené kapkou Au-Ge o průměru přibližně 2 μm na substrátu orientace (111). Kapka vznikla extrakcí z větší kapky a nepodařilo se ji dále rozdělit. Díky své velikosti však alespoň dokázala překonat některé menší trojúhelníkové prohlubně v povrchu, byť za cenu ztráty malého množství slitiny Au-Ge, která v nich zůstala. Tak jako v předchozích experimentech byla kapka naváděna metodou zúžené skenovací oblasti podél lomené trajektorie, přičemž každý rovný úsek byl vytvořen při jiné teplotě substrátu (obrázek 2.28, a). Pohyb kapky nebyl nijak vázán na krystalové směry povrchu substrátu. Experiment ukončilo až trvalé uvíznutí kapky po zvýšení teploty.

Vytvořená stopa se překvapivě lišila od všech předchozích (obrázek 2.29). Kromě symetrie profilu je výjimečná především rovnoměrným zvrásněním povrchu připomínajícím vlny za zádí rychle plujícího člunu. Mechanismus pohybu kapek, uvažovaný v teoretické části, nepočítá s možností proudění germania ve směru kolmém k nákrešně. Je však možné, že při pohybu větší kapky převládá uvnitř kapky nějaký jiný mód proudění germania, vyznačující se právě symetrickým tokem v rovině rovnoběžné s povrchem substrátu. Toto proudění pak možná zanechalo složitěji strukturované stopy.



Obrázek 2.29: Úsek stopy vytvořené při 601 °C: a) obraz sekundárních elektronů v SEM, b) diferenciální topografie c) skutečná topografie z AFM, d) složený obraz CPSEM



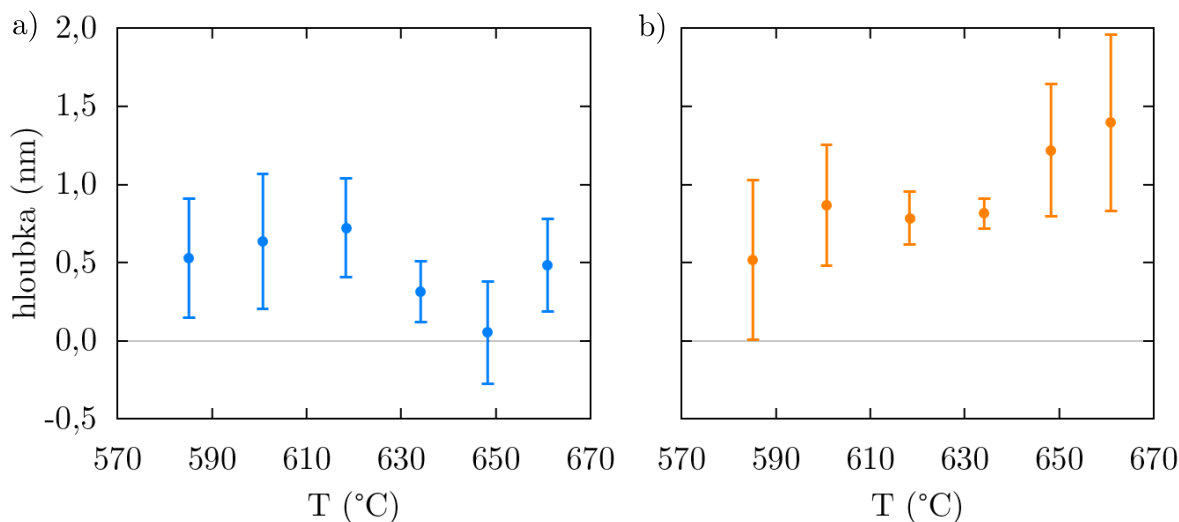
Obrázek 2.30: Výběr oblasti stopy a okolí pro měření celkové hloubky stop: a) první způsob definice stopy nezahrnující prohlubeň po statické kapce, b) druhý způsob definice stopy použitý pro měření, c) typický výběr pozadí bez velkých škrábanců a lokálních nečistot.

Určování celkové hloubky stop z obrazů topografie komplikovalo více faktorů. Hloubka zvlnění stopy byla v mnoha případech srovnatelná s hloubkou škrábanců v okolním substrátu. Ty proto musely být při výběru okolí stopy pečlivě vynechány, aby nezkrusovaly průměrnou výšku okolí (obrázek 2.30, c). S výběrem okolí stopy navíc opět vyvstal již zmíněný problém vyrovnání obrazu. Okolí stop bylo tak ve výsledku většinou tvořeno jen malými nesouvislými oblastmi v těsné blízkosti stopy. Každé vyhodnocení bylo opět provedeno nejméně pětkrát, pokaždé s jiným postupem vyrovnání okolí stopy, aby výsledky nebyly zkresleny způsobem zpracování.

Zdaleka největší komplikací byly změny rychlosti pohybu kapky během kreslení vzniklé nedopatřením. Rychlost skenování je v mikroskopu nastavována pomocí deseti rychlostních stupňů. Rychlost posunu aktuálního řádku skenování na daném rychlostním stupni je dána počtem naskenovaných pixelů za sekundu. Skutečná rychlost posunu aktuálního skenovaného řádku (a tím i celé kapky) však závisí i na zvětšení, neboť jeden pixel obrazu může představovat různou vzdálenost na vzorku. Během vykreslování stopy kapkou Au-Ge bylo však zvětšení několikrát změněno a rychlost pohybu kapky se tak během kreslení teplotních úseků lišila. Vliv rychlosti pohybu kapky na celkovou hloubku stopy nelze jednoduše zanedbat, neboť podle předpokládaného mechanismu tvorby stop (popsanému v teoretické části) vzniká úbytek materiálu pouze odpařováním germania z povrchu kapky během pohybu. Pomalejší pohyb tak znamená více času k opaření většího množství germania a tím pádem i hlubší stopu. Vliv rychlosti na hloubku stopy potvrdilo zběžné porovnání částí stopy vykreslených při stejné teplotě jinou rychlostí.

Nabízely se zde dvě možnosti definice stopy. První možností bylo považovat za stopu pouze rovnou část trajektorie kapky, která vznikla při konstantní teplotě rovnoměrným pohybem. Druhou možností bylo započítat do oblasti stopy i místa, na kterých kapka stála během zvyšování teploty substrátu (obrázek 2.30).

Obě varianty přinesly zásadně odlišné výsledky (obrázek 2.31). Zatímco u první možnosti (stopy bez prohlubní) je závislost hloubky stopy na teplotě nejasná, u druhé možnosti výběru stopy (zahrnující i prohlubeň) je vidět stoupavý trend. Je jasné, že vliv prohlubní na celkovou hloubku stop je značný a jejich vznik je převážně způsoben zvýšením rozpustnosti germania při zvýšení teploty. První možnost výběru stop vypovídá více o vypařování germania během pohybu kapky. Při průměrné hloubce drážky



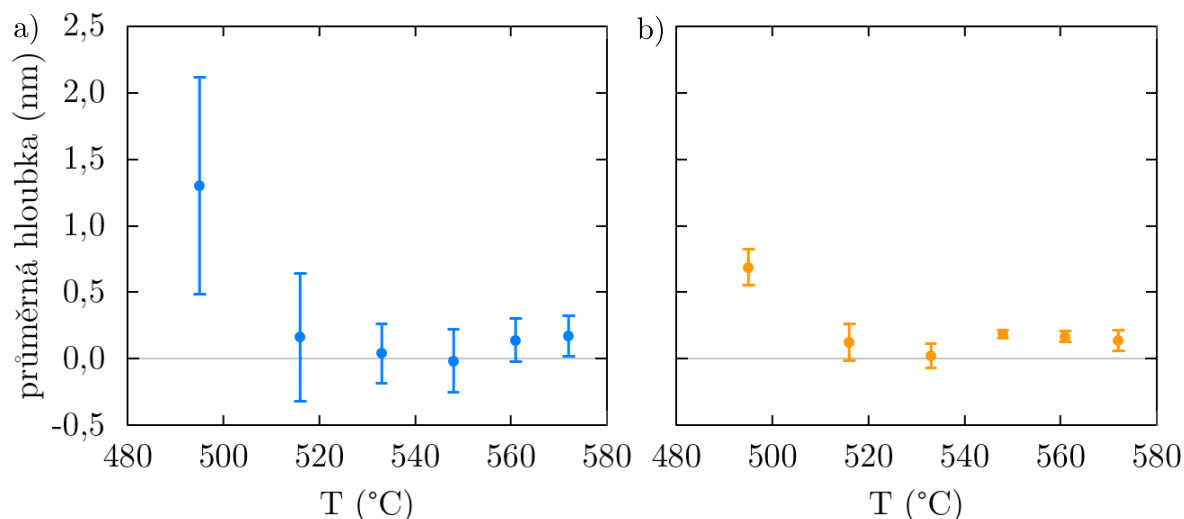
Obrázek 2.31: Porovnání závislosti hloubky stopy na teplotě a) bez započtení prohlubní po statické kapce, b) se započtením prohlubní po statické kapce.

řádově v desetinách nanometrů vzniká otázka, zda je úbytek materiálu při kreslení kapkou dostatečně velký ke spolehlivému změření.

Třetí kalibrované měření vlivu teploty na hloubku a charakter stopy bylo provedeno opět na substrátu (100). Kapka Au-Ge o průměru 1,1 μm byla během vykreslování stop důsledně naváděna stejnou rychlostí a stejným směrem vzhledem ke krystalové orientaci substrátu (obrázek 2.28, b). Z celkového počtu sedmi teplotně odlišených úseků stopy byly vyloučeny dva úseky vytvořené při nejnižších teplotách, neboť kapka se při těchto teplotách nedokázala udržet v závěsu za linií skenování ani při nejnižší skenovací rychlosti. Vzniklá drážka tak byla přerušovaná a pro vyhodnocení příliš nespolehlivá. Rychlost by bylo sice možné dále snížit zmenšením zobrazované oblasti, výsledná stopa by však byla příliš krátká a její průřez by rovněž nemusel být dostatečně reprezentativní.

Průměrná hloubka stop byla stejně jako u předchozích měření získána porovnáváním průměrné výšky pixelů v oblasti stopy a jejím vyrovnaném okolí. Protože však vzniklo podezření, že proces vyrovnávání pozadí mohl výsledky předchozích měření ovlivnit, bylo vyhodnocení provedeno paralelně jinou metodou. Z neupravených map topografie úseků drážky byly vytvořeny průřezy tvořené deseti až padesáti sousedícími řádky (kolmými ke stopě). Z průřezů byla následně ručně odečtena průměrná výška pixelů uvnitř a vně stopy. V některých případech bylo vyrovnání náklonu vzorku nezbytné, bylo však provedeno co nejprostším způsobem (odečtení přímky). Výsledky získané z neupravených dat se víceméně přesně shodují s výsledky získanými klasickým přístupem (obrázek 2.32).

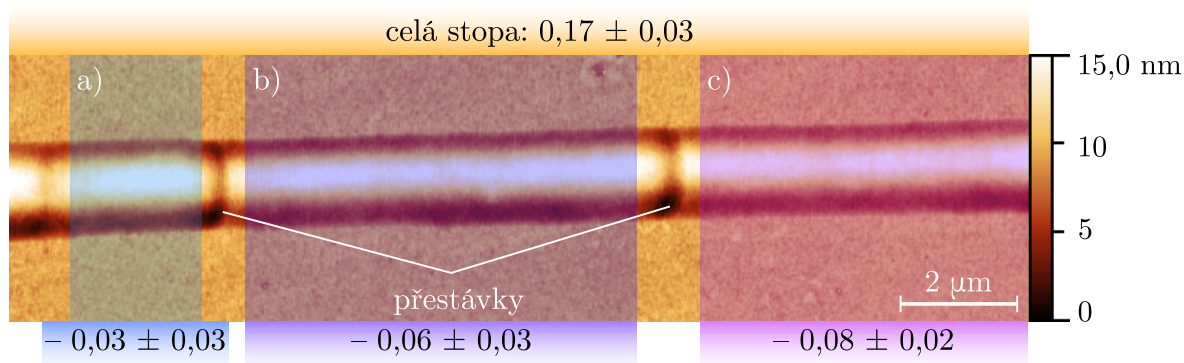
Vzhledem k výsledkům všech tří měření se zdá, že vliv teploty na hloubku vykreslované drážky je velmi malý a pravděpodobně jej přehluší jiné jevy, jako například celková plynulost pohybu kapky, která roste s rostoucí teplotou. Vliv plynulosti pohybu je patrný z pokusu provedeného se stopou vykreslenou při teplotě 548 $^{\circ}\text{C}$ (obrázek 2.33). Stopu tvoří tři úseky vykreslené při stejné teplotě stejnou rychlostí bezprostředně po sobě (kromě přibližně sedmisekundových přestávek nutných pro přesunutí skenovací



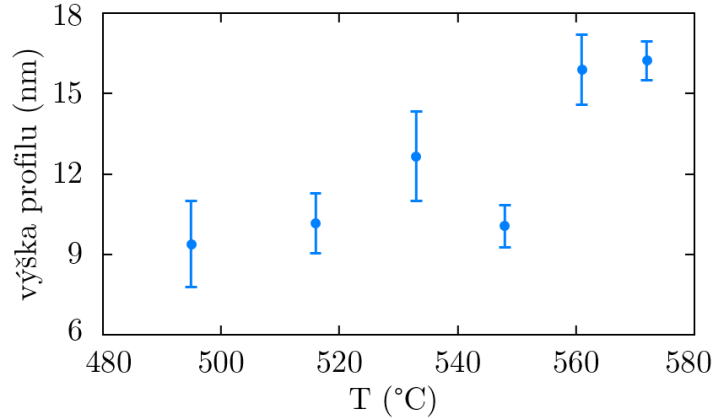
Obrázek 2.32: Výsledky posledního měření vlivu teploty na průměrnou hloubku stop: a) průměrné hloubky odečtené z průřezů neupravených map topografie b) průměrné hloubky odečtené po vyrovnání okolí stopy.

oblasti). Navzdory minimálním rozdílům v podmínkách vzniku se úseky značně liší průměrnou hloubkou, a dokonce mají charakter vyvýšenin (jejich hloubka je záporná). Průměrná hloubka celé stopy zahrnující i přestávky mezi jednotlivými úseky je však kladná, celá stopa má tedy v průměru charakter prohlubně. Důvodem by mohlo být nasycení kapky germaniem během přestávky (čímž vznikla hluboká jáma) a jeho následného zvýšeného vylučování během pohybu (čímž vznikla stopa s průměrným charakterem vyvýšeniny). I u zdánlivě dokonalých stop tak mohl výběr oblasti stopy mít na průměrnou hloubku vliv srovnatelný s vlivem teploty substrátu.

Kromě obtížně měřitelného úbytku germania během kreslení stopy byla s měnící se teplotou sledována i výška profilu stop, jak bylo zmíněno dříve. Protože profil stop vykreslených při druhém měření byl značně netypický, není z hlediska dvou ostatních měření relevantní. Výška profilu stop vykreslených při třetím měření však (stejně jako v případě stopy „blesk“) poměrně spolehlivě rostla s rostoucí teplotou (obrázek 2.34).



Obrázek 2.33: Měření lokální průměrné hloubky úseků stopy vykreslené při teplotě 548 °C.



Obrázek 2.34: Teplotní závislost výšky profilu stopy, změřená při třetím měření vlivu teploty.

2.4.1 Vliv rychlosti pohybu

S myšlenkou, že průběh pohybu má na stopu větší vliv než teplota substrátu, bylo dalším logickým krokem měření vlivu rychlosti vykreslování na hloubku stop. Potřebná stopa byla vykreslena kapkou Au-Ge o průměru $1,3 \mu\text{m}$ při fixní teplotě. Jednotlivé rovné úseky stop byly opět vykresleny metodou zúžené skenovací oblasti a lišily se jen rychlostí vykreslování volenou pomocí rychlostních stupňů daných softwarem mikroskopu. Aby bylo měření rychlosti jednodušší, délka každé stopy byla přesně $10 \mu\text{m}$. Použity byly rychlostní stupně 10 – 6, přičemž stupeň deset byl nejpomalejší a na stupni pět již kapka nestíhala držet krok s aktuálně skenovaný řádkem.

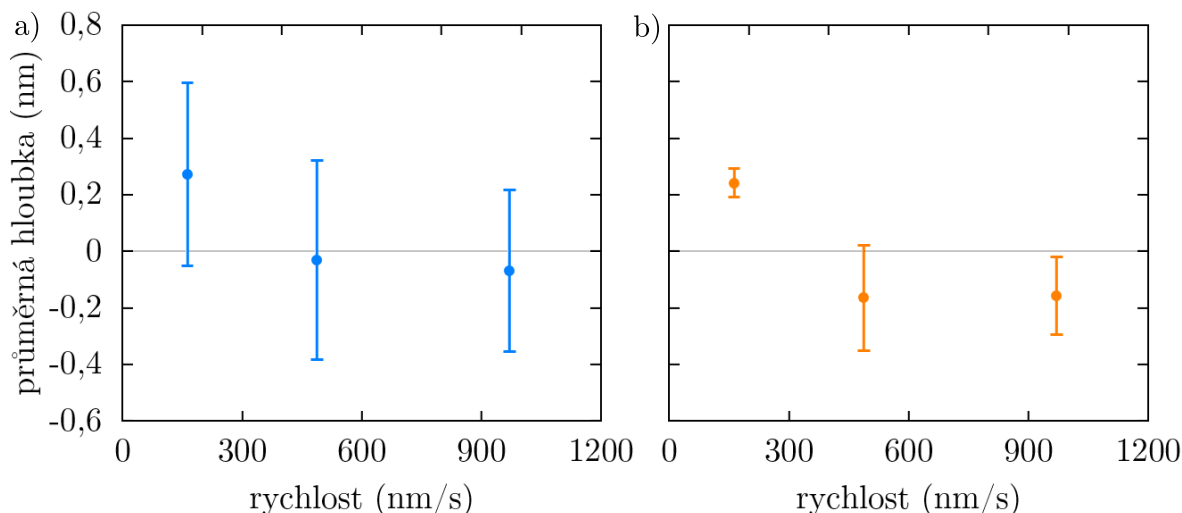
Skutečná rychlost pohybu kapky byla zjištěna z videozáznamu vykreslování pečlivým změřením doby, za kterou kapka urazila celých $10 \mu\text{m}$. Ukázalo se, že šestému, sedmému i osmému rychlostnímu stupni příslušela v podstatě stejná rychlost posunu skenovacího řádku (tabulka 2.3). Tyto stupně se pravděpodobně odlišují pouze způsobem záznamu dat a úseky stopy vykreslené při těchto rychlostech byly považovány za rovnocenné.

Průměrná hloubka stop byla určována stejně jako u posledního měření vlivu teploty, tj. jak s využitím vyrovnání okolí stopy, tak bez. I zde obě metody přinesly podobné výsledky (obrázek 2.35).

Na grafu je patrný výrazný rozdíl mezi nejpomaleji vykresleným úsekem a ostatními úseky stopy. Tomuto rozdílu také odpovídá největší odlišnost v příčném průřezu stopy. Ukázalo se, že čím rychleji je stopa vykreslována, tím více je symetrická (obrázek 2.36). To potvrdilo závěr z počátečních experimentů. Při dostatečně pomalém skenování je teplotní gradient nejspíše více soustředěn kolem svazku a pohybuje se s ním, zatímco

Tabulka 2.3: Změřené hodnoty rychlosti posunu skenovacího řádku příslušící stupňům rychlosti skenování. Stupně 8, 7, a 6 jsou víceméně stejně rychlé a dále budou zahrnovány pod společnou rychlostí 970 nm/s .

| stupeň: | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 |
|------------------|-----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| rychlost (nm/s): | $162,6 \pm 0,4$ | 487 ± 4 | 972 ± 14 | 960 ± 20 | 970 ± 20 |

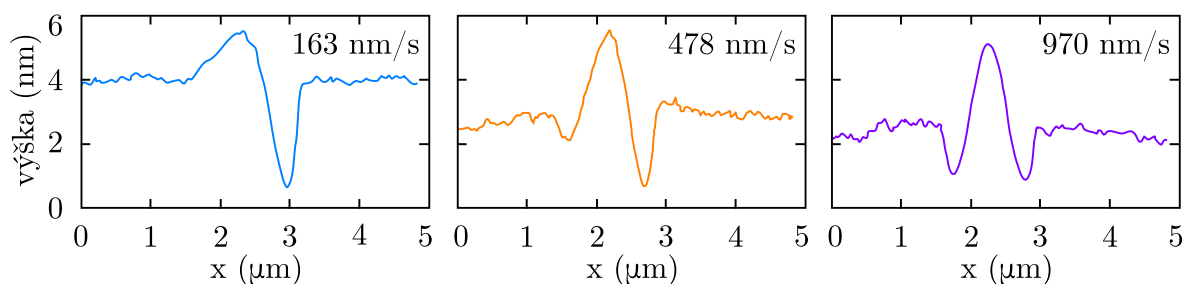


Obrázek 2.35: Vliv rychlosti vykreslování stopy na její průměrnou hloubku. Grafy mají společnou osu y . a) Průměrné hloubky odečtené z průřezů neupravených map topografie, b) průměrné hloubky odečtené klasicky po vyrovnání okolí stopy.

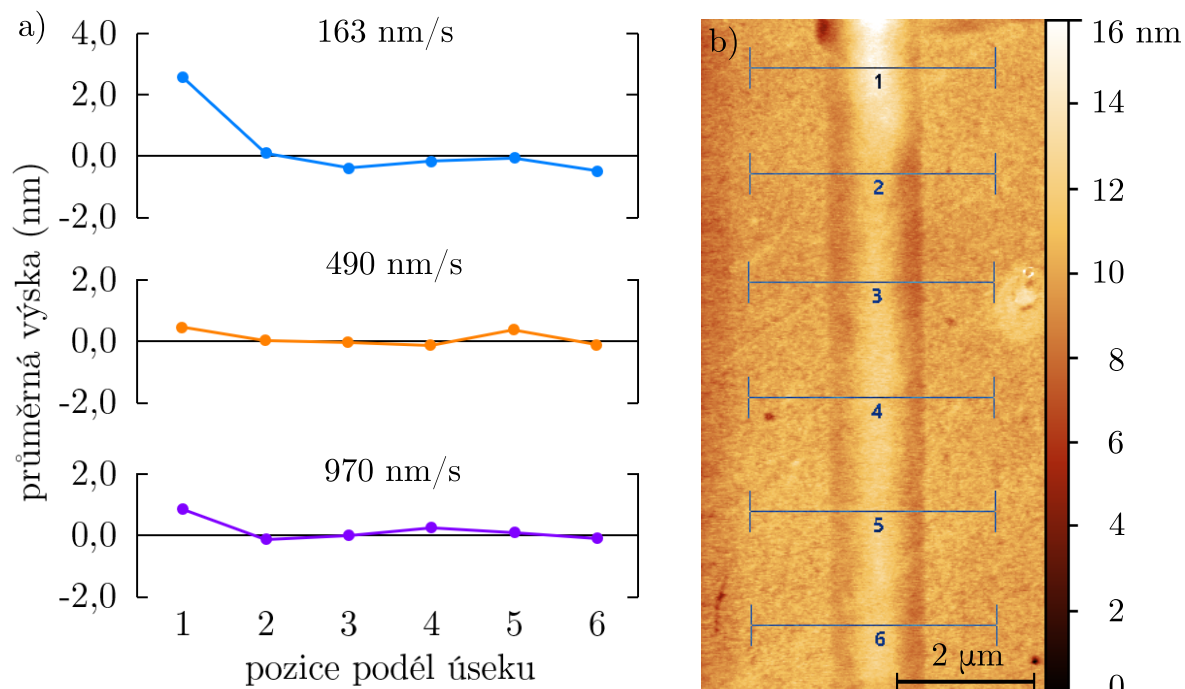
u rychlého skenování se aktuálně skenovaný řádek ohřívá rovnoměrněji. Kapka se tak může při pomalém skenování deformovat nebo lehce pohybovat ze strany na stranu, neboť v podstatě sleduje nesymetricky kmitající svazek, zatímco při rychlém skenování naopak na kapku působí celý skenovaný řádek najednou a vzniká symetrická stopa.

Možné vysvětlení záporné průměrné hloubky u rychleji vykreslených úseků přineslo vykreslení podélného vývoje hloubky stopy. Hodnoty průměrné hloubky úseků stop získané z neupravených dat (obrázek 2.35, a) vznikly jako průměr hloubek šesti průřezů rozmístěných podél úseku stopy. Vykreslení průměrných hloubek jednotlivých průřezů podává představu o vývoji průměrné hloubky stopy po délce úseku (obrázek 2.37).

Nejpomaleji vykreslený úsek začíná značně vyvýšeným bodem a následně pokračuje vesměs pod úroveň okolního substrátu. Naopak u rychleji vykreslených úseků je počáteční vyvýšení plošší a pravděpodobně protažené tak, že průměrná výška stopy se povětšinou drží na úrovni substrátu. Příčina záporných průměrných hloubek rychleji vykreslených úseků tak nejspíše spočívá v rychlosti rozjezdu kapky. Jak již bylo zmíněno, kapka nasycená germaniem během rozjezdu vyloučí určité množství přebytečného germania, než se její koncentrace ustálí. V závislosti na rychlosti vykreslování tak vzniká různě dlouhý úsek, na němž je odpařování germania vynulováno, nebo zcela



Obrázek 2.36: Změna symetrie profilu stopy vlivem rychlosti skenování svazku navádějícího kapku.



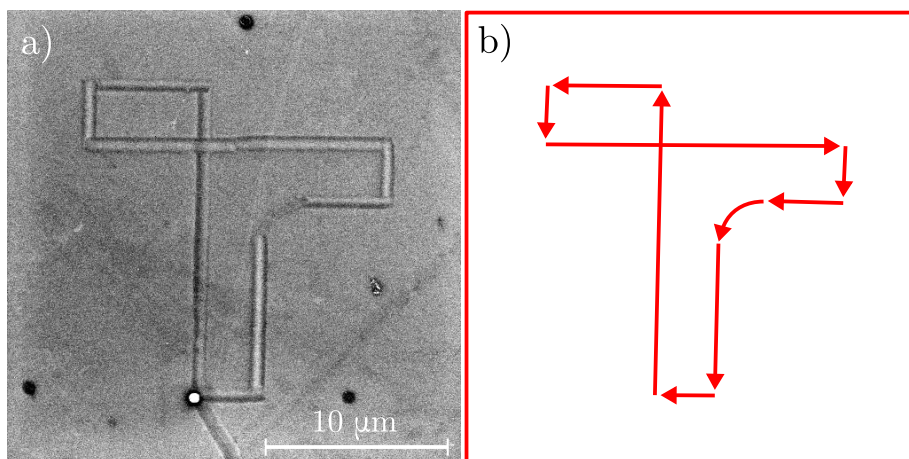
Obrázek 2.37: Průběh průměrné hloubky stop v závislosti na poloze v úseku stopy (rychlosti zaokrouhleny): a) tři podélné průběhy průměrné hloubky stop. Na svislé ose je namísto hloubky výška v ose z (tj. záporně vzatá hloubka). Výsledné grafy tak přímo znázorňují pomyslný podélný řez celou drážkou. Úroveň okolního substrátu znázorňuje osa v nule. b) Typické rozmístění průřezů na měřeném úseku rychlostně škálované stopy.

přehlušeno depozicí přebytečného germania z kapky. Je možné, že u vyšších rychlostí byl tento úsek dost dlouhý na to, aby ovlivnil hloubku celé stopy. Původ rozdílu rovnovážné koncentrace germania ve statické a pohybující se kapce však zůstává neobjasněn.

2.4.2 Ostatní faktory

Případnému využití řízeného pohybu kapek Au-Ge pro přípravu nanostruktur by výrazně pomohla možnost vykreslovat co nejmenšími kapkami libovolné obrazce s homogenní a stálou stopou po celé délce. Jedním z pokusů tedy bylo vykreslení písmene T pomocí kapky Au-Ge o průměru 890 nm metodou zúžené skenovací oblasti. Obrázek 2.38 zachycuje výsledné písmeno v obrazu sekundárních elektronů. Topografický kontrast je dostatečný k odhalení nesymetrického profilu stop tvořících písmeno. Stopy byly vykresleny rychlostí 163 nm/s nebo méně, asymetrie průřezu je tedy v souladu s očekáváním. Zajímavější je fakt, že orientace průřezu stopy vzhledem ke směru pohybu kapky zůstala zachována, což dále potvrzuje vliv skenovacího pohybu svazku. Zajímavé je násobně menší zvlnění povrchu v zakulaceném úseku stopy. Tento úsek nebyl vykreslován klasicky metodou zúžené skenovací oblasti, nýbrž ručním posouváním malé čtvercové skenovací oblasti podél čtvrtkruhové trajektorie.

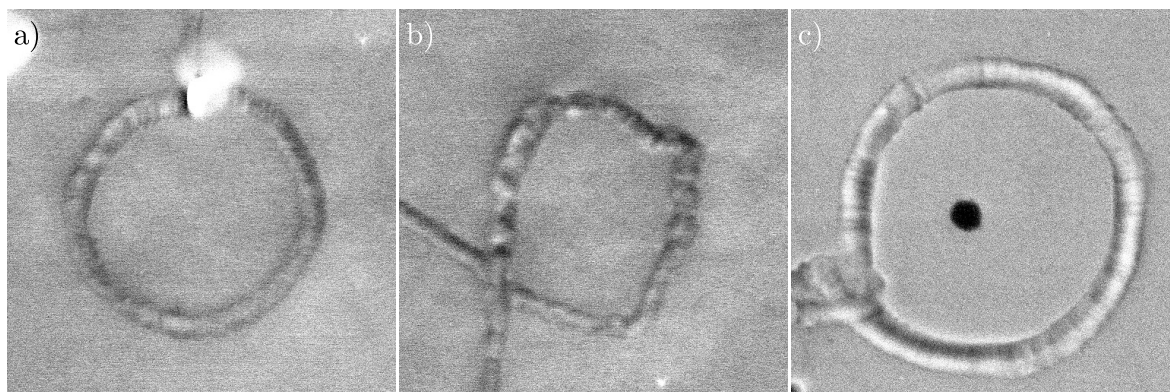
Pro vykreslení okrouhlých částí stopy byly použity dvě nové metody. První metoda spočívala v plynulém tažení čtvercové skenovací oblasti o rozměru srovnatelném s kap-



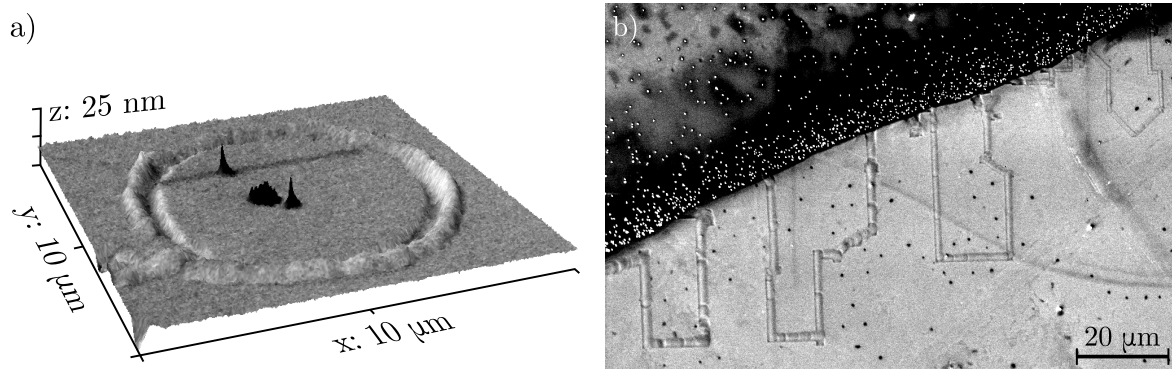
Obrázek 2.38: Test vykreslování složitějšího obrazce metodou zúžené skenovací oblasti: a) obraz sekundárních elektronů. Díky směrovému kontrastu je vidět nesymetrický profil stopy. b) směr pohybu kapky během vykreslování. Orientace profilu kapky je na všech úsecích stejná vzhledem ke směru pohybu (tj. vyšší strana stopy je vpravo při pohledu ve směru šipky).

kou pomocí posunu svazku. Metoda je v podstatě obdobou ručního přesouvání skenovací oblasti, liší se jen mnohem větší plynulostí pohybu kapky. Velkou nevýhodou této metody je nemožnost sledovat vykreslovaný obrazec. Obraz se mimo oblast skenování nemění, a nevzniká tak záznam předchozích pozic kapky jako u ručního vykreslování, neboť poloha skenovací oblasti vzhledem k obrazu je neměnná. To prakticky znemožňuje kreslit jakékoliv přesné obrazce. Druhou metodou byla obdoba metody zúžené skenovací oblasti a spočívala v umístění kapky do malé skenovací oblasti mimo střed obrazu. Pomocí rotace obrazu okolo středu byla skenovací oblast plynule naváděna po kružnici a vláčela kapku s sebou. Na rozdíl od předchozí metody se směr skenování vůči směru pohybu kapky nemění. Ačkoliv je touto metodou možné vykreslovat pouze kružnice nebo jejich části, kreslení touto metodou je značně jednodušší.

Kroužky vykreslené touto metodou se dále vyznačují stálou orientací stopy vzhledem ke směru pohybu kapky (stejně jako u písmene T). Vnější obvod kroužku tedy



Obrázek 2.39: Kroužky kreslené různými metodami: a) ručním přesouváním skenovací oblasti, b) přesouváním skenovací oblasti posunem svazku, c) pomocí rotace obrazu kolem středu mimo skenovací oblast.



Obrázek 2.40: a) složený CPEM obraz posledního kroužku z obrázku 2.39, b) přehled stop vykreslených postupně zvětšovanou kapkou zprava doleva.

tvoří val, zatímco vnitřní tvoří údolí, na rozdíl od kroužků vytvořených přesouváním skenovací oblasti, kde se v horizontálních částech kruhu orientace vystřídá tak, aby ve vertikálních částech byl val vždy vlevo a údolí vpravo. Výsledky všech tří metod vykreslování oblých stop shrnuje obrázek 2.39. Kromě směrového kontrastu v obraze sekundárních elektronů potvrdilo symetrii kroužku vykresleného pomocí poslední metody i měření AFM (obrázek 2.40, a).

Dalším zkoumaným faktorem byla velikost kapky. Kapka Au-Ge o počáteční velikosti $1,25\ \mu\text{m}$ byla použita pro vykreslení rovné stopy metodou zúžené oblasti a poté zvětšena slučováním s jinými kapkami na průměr $1,96\ \mu\text{m}$. Po vykreslení další rovné stopy byla kapka postupně zvětšena slučováním s jinými kapkami na $2,55\ \mu\text{m}$ a $3,03\ \mu\text{m}$ (obrázek 2.40, b). Kromě vlivu velikosti kapky samotné byl u největší kapky zkoumán i vliv šíře skenovací oblasti vzhledem k průměru kapky. Výsledky shrnuje tabulka 2.4.

Šíře skenovací oblasti zřejmě hrála na šířku stopy značný vliv. Zatímco u nejmenší kapky byla výsledná stopa širší než průměr kapky, u ostatních kapek byla stopa zpravidla užší. Nejvíce je tento jev patrný na největší kapce, kterou bylo možné kreslit stopu až o šestinu jejího průměru užší. Ani u jedné velikosti kapek nebylo pozorováno zvrásnění stopy jako u prvního teplotně kalibrovaného měření (obrázek 2.29). Je otázkou, co mohlo toto zvrásnění způsobit. Nejnápadnější odlišností oproti ostatním experimentům bylo použití substrátu s povrchem orientace (111).

V menší míře byl testován software vyvinutý Stanlim Hakirou, umožňující ovládat

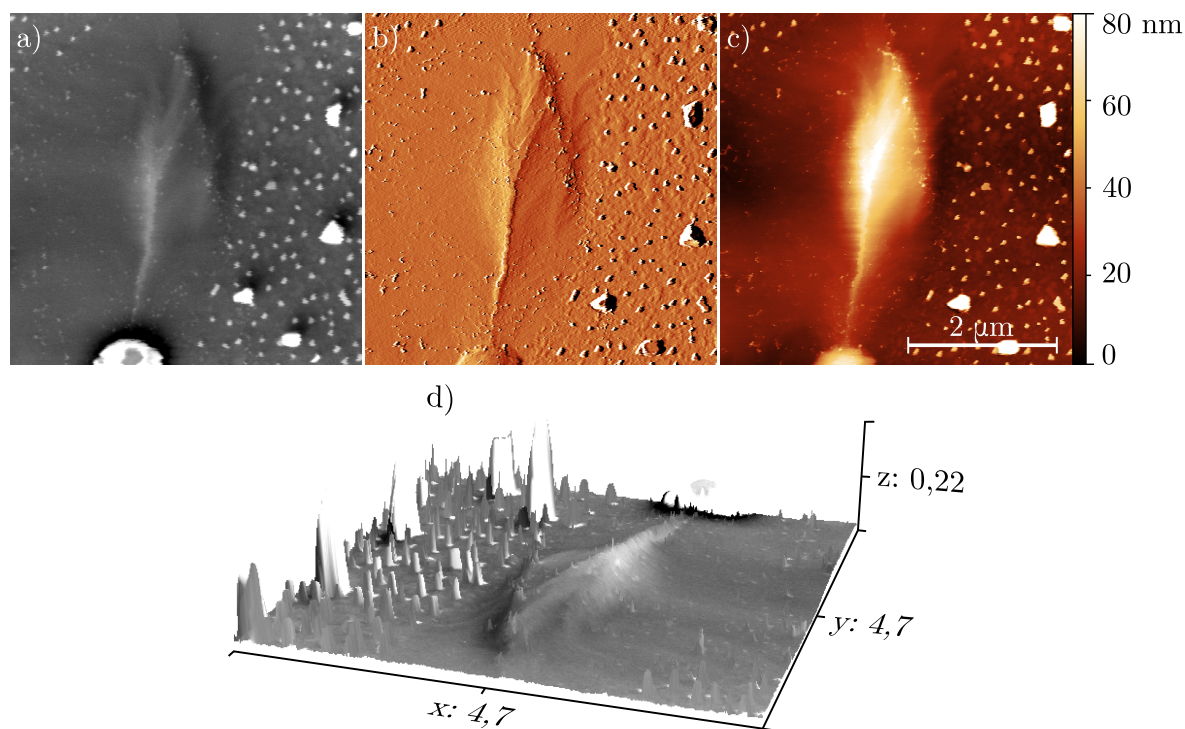
Tabulka 2.4: Srovnání průměrů kapek Au-Ge, šířky jimi vytvořených stop a šířky skenovací oblasti použité pro vykreslování. Všechny rozměry jsou uvedeny v mikrometrech.

| průměr kapky | šířka skenovací oblasti | šířka stopy |
|--------------|-------------------------|-------------|
| 1,25 | 0,58 | 1,38 |
| 1,96 | 0,58 | 1,91 |
| 2,55 | 0,58 | 2,16 |
| 3,03 | 0,58 | 2,51 |
| 3,03 | 1,21 | 2,66 |
| 3,03 | 2,48 | 2,99 |

elektronový svazek nad rámeček standardního rozhraní mikroskopu. Bylo tak možné například automaticky posunovat skenovací oblast v pravidelných časových intervalech nebo provést totéž s jediným skenovaným řádkem namísto celé oblasti. Úpravou délky skenovaného řádku bylo možné svazek prakticky zastavit na místě a pomalu jej posunovat před kapkou. Stopy vytvořené pomocí testovaných verzí tohoto softwaru měly mírně hrubší povrch než stopy kreslené metodou zúžené skenovací oblasti.

Nejdůležitějším testem z hlediska dalších aplikací řízeného pohybu kapek Au-Ge byla depozice germania během pohybu kapky. Vzorek použitý pro měření vyrobil Martin Štubian. kapka Au-Ge o průměru $1,2\ \mu\text{m}$ byla naváděna pomocí výše zmíněného softwaru po krátké úsečce tam a zpět. Během jejího pohybu bylo na vzorek deponováno germanium z plynné fáze pomocí efúzní cely.

Výsledný vzorek byl pozorován v AFM (obrázek 2.41). Kromě vysokých ostrůvků germania, které narostly v okolí, je vidět, že kapka vylučovala přijaté germanium pod sebou podle předpokladu. Objem plochého kopce, který kapka vytvořila, byl vypočten jako součin průměrné výšky pixelů tvořících tento kopec a plochy, kterou kopec v obraze zaujímal. Stejným způsobem byl získán objem vysokých ostrůvků germania, které vznikaly v okolí samovolně bez působení kapky. Výsledný objem kopce byl přibližně 2,7krát vyšší než objem ostrůvků, což značí, že kapka depozici germania vskutku usnadnila a vytvářela tak stopu s přírůstkem materiálu.



Obrázek 2.41: Depozice germania asistovaná řízenou kapkou Au-Ge: a) obraz sekundárních elektronů, b) diferenciální topografie, c) topografie, d) složený obraz CPEM.

Závěr

V rámci diplomové práce byly zkoumány změny povrchu krystalu germania vyvolané řízeným pohybem mikroskopických kapek slitiny Au-Ge. Ačkoliv pohyb nanokapek slitin kovů, ovládaný elektronovým svazkem není zcela novým objevem, jedná se stále o poměrně řídkou prozkoumanou oblast s potenciálně širokými aplikacemi v přípravě nanostruktur. Za pomyslnou cílovou metu lze považovat 3D tisk germaniových struktur pomocí VLS růstu pohybující se kapkou. Tato myšlenka tvořila základ pro volbu zkoumaných jevů souvisejících s pohybem kapek.

Na základě pozorování uvedených v experimentální části práce je možné tvrdit, že nanokapky slitiny Au-Ge vytvářejí při pohybu po hladkém povrchu germania velmi ploché stopy. Výškový rozsah profilu stop dosahoval nejvýše jednotek nanometrů, zatímco jejich šíře byla dána především průměrem kapek pohybujícím se v řádu jednotek mikrometrů. Poměr stran průřezu stopy je tak přibližně tisíc ku jedné.

Tvorba stop je limitována teplotou. Při příliš nízkých teplotách, těsně nad teplotou rozpuštění kapek Au-Ge, bylo mnohdy obtížné kapkami pohybovat dost plynule, zatímco při příliš vysokých teplotách, blížících se sedmi stům stupňů Celsia, zase docházelo k trvalému uváznutí či dokonce vypaření kapek. Při vysokých teplotách se také více projevil nerovnoměrný ohřev vzorku, způsobující samovolný pohyb kapek. V intervalu mezi těmito teplotami jsou však rozdíly stop vykreslených kapkami minimální, alespoň co se týče celkového úbytku germania vypařováním z kapky během kreslení stopy. To je poměrně dobrá zpráva z hlediska využití pro kontrolovanou depozici materiálů.

Mnohem větší vliv na vykreslovanou stopu má plynulost pohybu, respektive metoda, jakou je kapka pomocí svazku naváděna. Několik takových metod bylo vyvinuto a otestováno v praxi. Nejlépe se osvědčila tzv. metoda zúžené skenovací oblasti, při které kapka následuje rychle kmitající (skenující) svazek, který se pomalu pohybuje směrem kolmo ke skenování. Stopy vykreslené touto metodou jsou rovné, hladké a vyznačují se velmi stálým profilem po celé délce, která je limitovaná zobrazovanou oblastí. Kromě rovných úseků lze úpravou této metody vykreslovat i části kružnic, a to bez jakýchkoliv zásahů do ovládacího softwaru elektronového mikroskopu.

Podobu stopy vykreslené metodou zúžené skenovací oblasti ovlivňuje do značné míry také rychlost vykreslování stopy. Při velmi pomalém skenování kapka více interaguje přímo s lokálním teplotním gradientem na povrchu vzorku, který je vytvářen kmitajícím elektronovým svazkem. Díky jednostrannosti kmitů svazku pravděpodobně vzniká nesymetrická stopa, jejíž průřez mírně připomíná jednu periodu funkce sinus od 0 do 2π . Naopak při rychlém vykreslování (a rychlých kmitech svazku před kapkou) ohřívá svazek celý skenovaný řádek prakticky najednou a kapka tak cestuje vstříc

rovnoměrnému teplotnímu gradientu, přičemž vytváří stopu symetrickou.

Kromě pokusů s vykreslováním stop kapkami Au-Ge byly dále vyzkoušeny různé metody přípravy vzorku včetně elektronové litografie. Ta byla i přes přijatelné výsledky nakonec shledána zbytečně komplikovanou a nahrazena jednoduchou přípravou vzorku pomocí koloidního roztoku zlatých nanočástic. Kromě možnosti připravovat vzorky mimo čisté prostory navíc tato metoda přinesla výhodu při měření teploty pomocí teplotní roztažnosti.

Pro zkoumání vlivu teploty na vlastnosti stop vykreslovaných kapkami bylo zapotřebí změřit teplotu vzorku. Za tímto účelem byla otestována a uvedena do provozu poměrně neobvyklá metoda měření teploty pomocí teplotní roztažnosti vzorku. Pomocí stávajícího ovládacího softwaru mikroskopu bylo možné měřit vzdálenosti na vzorku v řádech stovek mikrometrů s přesností na desítky nanometrů. Rozdíly měřené délky mezi fixními body při různých teplotách byly převedeny na teplotu pomocí tří různých modelů teplotní roztažnosti. Přesnost metody je sice diskutabilní a odchylky od skutečné teploty mohly dosahovat až desítek stupňů Celsia, v porovnání s jinými metodami měření teplot v daných experimentálních podmínkách ji však lze považovat za poměrně spolehlivou. Srovnání bylo provedeno s teplotně kalibrovanými rozpustnými krystaly a pyrometrem, který omezila především malá velikost vzorku a nízká měřená teplota, nacházející se na hranici nominálního měřicího rozsahu přístroje.

Za první krok vstřícnému růstu nanostruktur řízeně se pohybující kapkou lze považovat plochý kopec, který vytvořila kapka Au-Ge navigovaná po dobu několika hodin po krátké úsečce za stálé pomalé depozice germania z plynné fáze. Výsledný kopec podle obrazu topografie z AFM obsahuje mnohem více materiálu než okolo stojící spontánně vzniklé ostrůvky. Lze se domnívat, že pohybující se kapka napomáhá depozici germania ve své stopě, což dává naději uskutečnění vize 3D tisku.

Bibliografie

- [1] 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>
- [2] 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](https://doi.org/10.1143/jjap.32.1379). URL: <https://doi.org/10.1143/jjap.32.1379>
- [3] Technische Universität Wien: *Multiphoton lithography*. [online] [cit. 14. 4. 2020]. URL: https://amt.tuwien.ac.at/projects/multiphoton_lithography/
- [4] 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>
- [5] MARTIN, Y., C. C. WILLIAMS a H. K. WICKRAMASINGHE: Atomic force microscope — force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics* 61.10, 1987, s. 4723–4729. DOI: [10.1063/1.338807](https://doi.org/10.1063/1.338807). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.338807>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.338807>
- [6] MEYER, Ernst, Hans Josef HUG a Roland BENNEWITZ: *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. 1. vyd. Tiergartenstrasse 17: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. 210 s. ISBN: 978-3-662-09801-1. DOI: [10.1007/978-3-662-09801-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09801-1)
- [7] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ: *Nanoskopie*. 1. vyd. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. 122 s. ISBN: 978-80-244-3102-4. URL: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/nanoskopie.pdf>
- [8] YAMADA, Hirofumi et al.: Molecular Resolution Imaging of Protein Molecules in Liquid Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy. *Applied Physics Express* 2.9, zář. 2009, s. 095007. DOI: [10.1143/apex.2.095007](https://doi.org/10.1143/apex.2.095007). URL: <https://doi.org/10.1143/apex.2.095007>

- [9] MILLER, Ethan J. et al.: Sub-nanometer resolution imaging with amplitude-modulation atomic force microscopy in liquid. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)* 118, 2016. [online] [cit. 30. 3. 2020], e54924
- [10] PAN, Chengbin, Yuanyuan SHI, Fei HUI, Enric GRUSTAN-GUTIERREZ a Mario LANZA: History and Status of the CAFM. *Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials*, 2017. URL: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527340912_c01.pdf
- [11] PARK, Jeong Y, Sabine MAIER, Bas HENDRIKSEN a Miquel SALMERON: Sensing current and forces with SPM. *Materials today* 13.10, 2010, s. 38–45. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702110701851>
- [12] RUGAR, D., H. J. MAMIN a P. GUETHNER: Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 55.25, 1989, s. 2588–2590. DOI: [10.1063/1.101987](https://doi.org/10.1063/1.101987). URL: <https://doi.org/10.1063/1.101987>
- [13] SHIBA, Yuji, Takahito ONO, Kazuyuki MINAMI a Masayoshi ESASHI: Capacitive AFM probe for high speed imaging. *IEEE Transactions on Sensors and Micromachines* 118.12, 1998, s. 647–651
- [14] ROGERS, B., L. MANNING, T. SULCHEK a J.D. ADAMS: Improving tapping mode atomic force microscopy with piezoelectric cantilevers. *Ultramicroscopy* 100.3, 2004. Proceedings of the Fifth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, s. 267–276. ISSN: 0304-3991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.01.016>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399104000397>
- [15] NOVOTNÝ, O.: *Mechanické buzení SPM sond s integrovaným senzorem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 53 s. Vedoucí Ing. Michal Pavera, Ph.D. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/117685>
- [16] Nanonis GmbH: *Piezoelectric Quartz Tuning Forks for Scanning Probe Microscopy*. [online] [cit. 3. 2. 2018]. 2005. URL: <http://www.specs-zurich.com/upload/cms/user/TF2.pdf>
- [17] TYNDALL J.: *Sound*. A Library of universal literature. [online]. [cit. 1. 2. 2020]. D. Appleton, 1897, s. 2588–2590. 448 s. URL: <http://www.gutenberg.org/files/54969/54969-h/54969-h.htm>
- [18] DAO, R.: *Měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 41 s. Vedoucí Ing. Michal Pavera, Ph.D. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/109651>
- [19] GIESSIBL, Franz J.: Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters* 76.11, 2000, s. 1470–1472. DOI: [10.1063/1.126067](https://doi.org/10.1063/1.126067). URL: <https://doi.org/10.1063/1.126067>

- [20] AKIYAMA, T., U. STAUFER a N. F. de ROOIJ: Self-sensing and self-actuating probe based on quartz tuning fork combined with microfabricated cantilever for dynamic mode atomic force microscopy. *Applied Surface Science* 210, 2003, s. 18–21. DOI: [10.1016/S0169-4332\(02\)01471-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01471-X). URL: <https://doi.org/10.1063/1.111597>
- [21] Nanosensors: *Novel self-sensing and self-actuating (-exciting) probe for dynamic mode atomic force microscopy*. [online] [cit. 2. 2. 2020]. URL: <https://www.nanosensors.com/self-sensing-self-actuating-afm-tip-Akiyama-Probe>
- [22] MIRONOV, Victor: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: The Russian Academy of Sciences, Institute for Physics of Microstructures, 2004, s. 31. 97 s. URL: http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/Fundamentals_SPM.pdf
- [23] ERLANDSSON, Ragnar, Lars OLSSON a Per MÅRTENSSON: Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of Si(111)7×7. *Phys. Rev. B* 54, 12 zář. 1996, R8309–R8312. DOI: [10.1103/PhysRevB.54.R8309](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R8309). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.R8309>
- [24] HAWKES, Peter W.: Ernst Ruska. *Physics Today* 43, 7 1990, s. 84. DOI: [10.1063/1.2810640](https://doi.org/10.1063/1.2810640). URL: <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.2810640>
- [25] Globalsino: *Practical Electron Microscopy and Database - - An Online Book*. [online] [cit. 6. 4. 2020]. URL: <https://www.globalsino.com/EM/page4900.html>
- [26] REIMER, Ludwig: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition*. 2. ed. Tiergartenstrasse 17: Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, s. 1–6, 132, 133. 527 s.
- [27] JEOL ltd. (Japanese Electron Optics Laboratory): *Scanning Electron Microscope A To Z*. [online]. [cit. 9. 2. 2020]. URL: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
- [28] ROBINSON, V. N. E.: The origins of the secondary electron signal in scanning electron microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* 7.16, lis. 1974, s. 2169–2173. DOI: [10.1088/0022-3727/7/16/304](https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/16/304). URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/16/304>
- [29] EGERTON, Ray F. et. al.: *Physical principles of electron microscopy*. Springer Science+Business Media, 2005, s. 202. 125–139
- [30] EDUARD, Rau, Sergey ZAITSEV, S. KUPREENKO a Andrey TATARINTSEV: Semiconductor Detectors of Backscattered Electrons in a Scanning Electron Microscope: Characteristics and Applications. *Instruments and Experimental Techniques* 58, lis. 2015, s. 757–764. DOI: [10.1134/S0020441215060123](https://doi.org/10.1134/S0020441215060123)

- [31] AUTRATA, R., R. HERMANN M. a MÜLLER: An efficient single crystal BSE detector in SEM. *Scanning* 14.3, 1992, s. 127–135. DOI: [10.1002/sca.4950140302](https://doi.org/10.1002/sca.4950140302). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sca.4950140302>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sca.4950140302>
- [32] Nenovision s. r. o.: *LiteScope*. [online]. [cit. 22. 2. 2020]. URL: <https://www.nenovision.com/litescope/litescopetm/description/>
- [33] HEGROVÁ, V.: *Aplikace korelativní AFM/SEM mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 64 s. Vedoucí: Ing. Martin Konečný. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117632>
- [34] Nenovision s. r. o.: *Gallery of applications*. [online]. [cit. 22. 2. 2020]. URL: http://www.nenovision.com/applications/gallery/?_fid=yasp
- [35] ŠAMOŘIL, T.: *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. URL: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/89444>
- [36] GANGNAIK, Anushka, Yordan GEORGIEV a Justin HOLMES: New Generation Electron Beam Resists: A Review. *Chemistry of Materials* 29.5, 2017, s. 1898–1917. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b03483](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03483). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03483>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03483>
- [37] MA, Siqu, Celal CON, Mustafa YAVUZ a Bo CUI: Polystyrene negative resist for high-resolution electron beam lithography. *Nanoscale research letters* 6.1, 2011. [online][cit. 18. 02. 2020], s. 446
- [38] MANFRINATO, Vitor R. et al.: Determining the resolution limits of electron-beam lithography: direct measurement of the point-spread function. *Nano letters* 14.8, 2014. [online]. [cit. 19. 02. 2020], s. 4406–4412
- [39] OWEN, Geraint: Methods for proximity effect correction in electron lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 8.6, 1990, s. 1889–1892. DOI: [10.1116/1.585179](https://doi.org/10.1116/1.585179). URL: <https://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.585179>
- [40] HIRSCH, P., M. KÄSSENS, M. PÜTTMANN a L. REIMER: Contamination in a scanning electron microscope and the influence of specimen cooling. *Scanning* 16.2, 1994, s. 101–110
- [41] VLADÁR, A. a M. POSTEK: Electron beam-induced sample contamination in the SEM. *Microscopy and microanalysis* 11.S02, 2005, s. 764–765
- [42] HALLER, E. E.: Germanium: From its discovery to SiGe devices. *Materials science in semiconductor processing* 9.4-5, 2006, s. 408–422
- [43] BRIGGS, H. B.: Optical Effects in Bulk Silicon and Germanium. *Phys. Rev.* 77, 2 led. 1950, s. 287–287. DOI: [10.1103/PhysRev.77.287](https://doi.org/10.1103/PhysRev.77.287). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.77.287>

- [44] U. S. Geological Survey, National Minerals Information Center: *Germanium Statistics and Information*. [online]. [cit. 20. 2. 2020]. URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/germanium-statistics-and-information>
- [45] DAILEY, J. W. et al.: Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon. *Journal of Applied Physics* 96.12, 2004, s. 7556–7567. DOI: [10.1063/1.1815051](https://doi.org/10.1063/1.1815051). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1815051>
- [46] HANRATH, Tobias a Brian A. KORGEL: Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 124.7, 2002, s. 1424–1429
- [47] CIRACI, S., A. BULDUM a Inder P. BATRA: Quantum effects in electrical and thermal transport through nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.29, čvc 2001, R537–R568. DOI: [10.1088/0953-8984/13/29/201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/29/201). URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/29/201>
- [48] JIA, Chuancheng, Zhaoyang LIN, Yu HUANG a Xiangfeng DUAN: Nanowire Electronics: From Nanoscale to Macroscale. *Chemical Reviews* 119.15, 2019, s. 9074–9135. DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00164](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00164). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00164>
- [49] MAYER, B. et al.: Monolithically Integrated High- β Nanowire Lasers on Silicon. *Nano Letters* 16.1, 2016, s. 152–156. DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b03404](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03404). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03404>
- [50] GU, G. et al.: Growth and electrical transport of germanium nanowires. *Journal of Applied Physics* 90.11, 2001, s. 5747–5751. DOI: [10.1063/1.1413495](https://doi.org/10.1063/1.1413495). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1413495>
- [51] MAEDA, Yoshihito, Nobuo TSUKAMOTO, Yoshiaki YAZAWA, Yoshihiko KANEMITSU a Yasuaki MASUMOTO: Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices. *Applied Physics Letters* 59.24, 1991, s. 3168–3170. DOI: [10.1063/1.105773](https://doi.org/10.1063/1.105773). URL: <https://doi.org/10.1063/1.105773>
- [52] WAGNER, R. S. a W. C. ELLIS: Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters* 4.5, 1964, s. 89–90. DOI: [10.1063/1.1753975](https://doi.org/10.1063/1.1753975). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1753975>
- [53] 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](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.125414)
- [54] KOLÍBAL, Miroslav, Radek KALOUSEK, Tomáš VYSTAVĚL, Libor NOVÁK a Tomáš ŠIKOLA: Controlled faceting in <110> germanium nanowire growth by switching between vapor-liquid-solid and vapor-solid-solid growth. *Applied Physics Letters* 100.20, 2012, s. 203102. DOI: [10.1063/1.4714765](https://doi.org/10.1063/1.4714765). URL: <https://doi.org/10.1063/1.4714765>

- [55] WANG, Dunwei, Ryan TU, Li ZHANG a Hongjie DAI: Deterministic One-to-One Synthesis of Germanium Nanowires and Individual Gold Nanoseed Patterning for Aligned Nanowire Arrays. *Angewandte Chemie International Edition* 44.19, 2005, s. 2925–2929. DOI: [10.1002/anie.200500291](https://doi.org/10.1002/anie.200500291). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200500291>
- [56] YANG, W. C., H. ADE a R. J. Nemanich: Stability and dynamics of Pt-Si liquid microdroplets on Si(001). *Phys. Rev. B* 69, 4 led. 2004, s. 045421. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.045421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.045421). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.045421>
- [57] CURIOTTO, Stefano, Frédéric LEROY, FABIEN CHEYNIS a Pierre MÜLLER: In-plane Si nanowire growth mechanism in absence of external Si flux. *Nano letters* 15.7, 2015, s. 4788–4792
- [58] STENGER, B. H. et al.: Growth and motion of liquid alloy droplets of Au on Ge (110). *Ultramicroscopy* 183, 2017, s. 72–76
- [59] WU, Jiang et al.: Nanoscale Footprints of Self-Running Gallium Droplets on GaAs Surface. *PLOS ONE* 6, červ. 2011, s. 1–6. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0020765>
- [60] Sigma-Aldrich: *Gold nanoparticles 100 nm diameter, stabilized suspension in citrate buffer [datasheet]*. [online]. [cit. 11. 4. 2020]. URL: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/74/742031/742031-BULK_____ALDRICH__.pdf
- [61] Sigma-Aldrich: *Gold nanoparticles 200 nm diameter, stabilized suspension in citrate buffer [datasheet]*. [online]. [cit. 11. 4. 2020]. URL: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/74/742066/742066-25ML-PW____ALDRICH__.pdf
- [62] Omega Engineering Inc.: *OMEGALAQ Liquid Temperature Lacquers, datasheet*. [online] [cit. 20. 3. 2020]. URL: <https://assets.omega.com/pdf/test-and-measurement-equipment/temperature/temperature-indicators/indicator-lacquers-cements-and-epoxies/LAQ.pdf>
- [63] VICK, Yang et al.: Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates. *Journal of Applied Physics* 93, dub. 2003, s. 3859–3865. DOI: [10.1063/1.1558963](https://doi.org/10.1063/1.1558963)
- [64] HAWKINS, Gary, Richard SHERWOOD a Karim DJOTNI: *Mid-infrared filters for astronomical and remote sensing instrumentation. Advances in Optical Thin Films III*. Ed. Norbert Kaiser, Michel Lequime a H. Angus Macleod. Sv. 7101. International Society for Optics a Photonics. SPIE, 2008, s. 405–419. DOI: [10.1117/12.796635](https://doi.org/10.1117/12.796635). URL: <https://doi.org/10.1117/12.796635>

- [65] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database.: *GERMANIUM*. Podle: *The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. RAHWAY, N. J.: Merck and Co., Inc., 1989., p. 690 [non vidi]. [online] [cit. 2. 3. 2020]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2118#section=Other-Experimental-Properties>
- [66] PAPADAKIS, Emmanuel P.: Tabulation of the coefficients of a quadratic function for the thermal expansion of various alloys and other engineering materials. *Materials Science and Engineering* 10, 1972, s. 195–203
- [67] REEBER, Robert R a Kai WANG: Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors. *Materials Chemistry and Physics* 46.2-3, 1996, s. 259–264
- [68] TOLKACHEV, A. M., V. A. TITS a G. K. KLADOV: Thermal expansion and linear-dimension hysteresis for polycrystalline silicon carbide. *Journal of engineering physics* 59.6, 1990, s. 1555–1557
- [69] HAN, M. et al.: Thermal expansion of single-crystal Gd/sub 5/(Si/sub 1.95/Ge/sub 2.05/) showing unusual first-order transformation. *IEEE Transactions on Magnetics* 38.5, 2002, s. 3252–3254
- [70] SAHARI, Siti Kudnie et al.: Native Oxidation Growth on Ge(111) and (100) Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics* 50.4, dub. 2011, 04DA12. DOI: [10.1143/jjap.50.04da12](https://doi.org/10.1143/jjap.50.04da12). URL: <https://doi.org/10.1143%2Fjjap.50.04da12>
- [71] PRABHAKARAN, K., Fumihiko MAEDA, Yoshio WATANABE a T. OGINO: Thermal decomposition pathway of Ge and Si oxides: Observation of a distinct difference. *Thin Solid Films* 369, čvc 2000, s. 289–292. DOI: [10.1016/S0040-6090\(00\)00881-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00881-6)
- [72] OLESINSKI, R. W. a G. J. ABBASCHIAN: The Cu-Ge (Copper-Germanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7.1, 1986, s. 28–35
- [73] SAFAEI, A., B. POELSEMA, H. J. W. ZANDVLIET a R. van GASTEL: Spinodal decomposition driven formation of Pt-nanowires on Ge(001). *New Journal of Physics* 16.11, lis. 2014, s. 113052. DOI: [10.1088/1367-2630/16/11/113052](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/11/113052). URL: <https://doi.org/10.1088%2F1367-2630%2F16%2F11%2F113052>

Seznam zkratek

| | |
|---------------------|--|
| SPM | Scanning Probe Microscopy – Mikroskopie rastrující sondou |
| AFM | Atomic Force Microscopy – Mikroskopie atomárních sil |
| SEM | Scanning Electron Microscope – Rastrovací elektronový mikroskop |
| BSE | backscattered electrons – zpětně odražené elektrony |
| CPEM | Correlative Probe Electron Microscopy – Korelovaná sondová a elektronová mikroskopie |
| EBL | Electron Beam Microscopy – Elektronová litografie |
| VLS | Vapor Liquid Solid growth – růst nanodrátů na rozhraní kapaliny a pevné látky při depozici z plynné fáze |
| CEITEC | Central European Institute of Technology – Středoevropský technologický institut |
| IBAD | Ion Beam Assisted Deposition – Depozice s asistujícím iontovým svazkem |
| UHV | Ultra-High Vacuum – ultra vysoké vakuum |