



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

CHARAKTERIZACE OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ INAS NANODRÁTŮ

OPTICAL CHARACTERIZATION OF INAS NANOWIRES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michaela Hošková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Musálek

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Michaela Hošková**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Musálek**
Akademický rok: 2021/22

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

Charakterizace optických vlastností InAs nanodrátů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Polovodičové III–V materiály a zejména nanodráty jsou v současnosti intenzivně zkoumány, protože jejich vlastnosti (přímý přechod přes zakázaný pás, velká mobilita nosičů náboje, plasmonová frekvence ...) je předurčují k použití v optoelektronice. Práce je zaměřena na přípravu InAs nanodrátů a následnou charakterizaci jejich morfologie. K přípravě nanodrátů bude využita výhradně fyzikální depozice z plynné fáze ve vysokém vakuu a budou optimalizovány jejich růstové podmínky tak, aby bylo možné připravit nanodráty různých rozměrů. Navazujícím krokem bude měření optických vlastností v závislosti na morfologii nanodrátů.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Nalezněte podmínky pro růst InAs nanodrátů a připravte nanodráty různých délek.
- 2) Charakterizujte morfologii připravených nanodrátů.
- 3) Změřte optické vlastnosti nanodrátů v závislosti na jejich délce.

Seznam doporučené literatury:

JACKSON, H. E., a SMITH, L. M. Optical Properties of Semiconductor Nanowires. Semiconductor Nanowires II: Properties and Applications [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 17-74 [cit. 2021-9-20]. Semiconductors and Semimetals. ISBN 9780128040164. Dostupné z: doi:10.1016/bs.semsem.2015.09.003.

SPIRKOSKA, D., COLOMBO, C., HEISS, M., HEIGOLDT, M., ABSTREITER, G., a Fontcuberta i MORRAL, A. Growth Methods and Properties of High Purity III-V Nanowires by Molecular Beam Epitaxy. HAUG, Rolf, ed. Advances in Solid State Physics [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, s. 13-26 [cit. 2021-9-20]. Advances in Solid State Physics. ISBN 978-3-540-85858-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-85859-1-2.

MÅRTENSSON, T., SVENSSON, C. P. T. , WACASER, B. A., et al. Epitaxial III–V Nanowires on Silicon. Nano Letters [online]. 2004, 4(10), 1987-1990 [cit. 2021-9-20]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl0487267.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu InAs nanodrátů a jejich následnou optickou charakterizaci. K přípravě nanodrátů je využita výhradně fyzikální depozice z plynné fáze pomocí metody selektivní epitaxy v aparatuře MBE. Jsou optimalizovány růstové podmínky pro tvorbu nanodrátů a jejich rozměry jsou charakterizovány rastrovacím elektronovým mikroskopem. S pomocí konfokální spektroskopie a spektroskopie ztrát energie elektronů je měřena optická odezva a studován vliv geometrie jednotlivých nanodrátů. Motivací je vývoj nové optické metody monitorující nanodráty přímo při růstu v aparatuře MBE.

Summary

This bachelor thesis deals with the fabrication and optical characterization of InAs nanowires. Physical vapor deposition is used for the fabrication of nanowires via method selective epitaxy in the MBE chamber. The growth conditions for the formation of nanowires are optimized and their dimensions are characterized by a scanning electron microscope. Confocal spectroscopy and electron energy loss spectroscopy are employed for measurement of the optical response and the influence of the geometry of individual nanowires is studied. The motivation is the development of a new optical method that monitors nanowires directly during growth in the MBE apparatus.

Klíčová slova

polovodiče, InAs, nanodráty, MBE, SEM, konfokální spektroskopie, EELS, Mieho rezonance

Keywords

semiconductors, InAs, nanowires, MBE, SEM, confocal spectroscopy, EELS, Mie resonance

HOŠKOVÁ, M. *Charakterizace optických vlastností InAs nanodrátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 54 s. Vedoucí Ing. Tomáš Musálek.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Charakterizace optických vlastností InAs nanodrátů* vypracovala samostatně za odborného vedení Ing. Tomáše Musálka, s použitím uvedené literatury.

Michaela Hošková

Mé velké díky patří především vedoucímu práce, Ing. Tomáši Musálkovi, za odborné vedení, cenné rady, profesionální přístup, za odpovědi na mé dotazy, kterých nebylo málo a za ochotu vždy poradit a navést správným směrem. Velké díky patří především za trpělivost při odhalování všech nejasností, vzbuzování planých nadějí, které výzkum přinesl a za možnost učit se právě od něj. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za hlavní myšlenku, kterou do práce vložil, za nápady a kroky, které vždy odhalily spoustu nejasností a posunuly výzkum značně dál.

Mé poděkování patří Ing. Andrei Konečné, Ph.D., doc. Mgr. Vlastimilu Křápkovi, Ph.D. a Ing. Martinu Hrtoňovi za cenné rady a podnětné diskuze při vyhodnocování experimentálních výsledků. Velké díky patří doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za rady a připomínky, jimiž práci obohatil a za korekturu textu.

Také bych chtěla poděkovat Ing. Michalu Horákovi, Ph.D. za měření EELS dat a poskytnuté konzultace ohledně zpracování měřených spekter. Dále Ing. Karlu Vařekovi za úpravu délek nanodrátů pomocí metody FIB, Martinu Ošmerovi a Jiřímu Kabátovi za cenné rady ohledně teoretických úsudků.

Děkuji prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D. za možnost studia fyzikálního inženýrství a možnost věnovat se studiu, které mě naplňuje.

V neposlední řadě velké díky patří mé rodině, přátelům, a hlavně příteli za velkou podporu a toleranci při cestě dosavadním studiem.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Michaela Hošková

Obsah

Úvod	3
1 Polovodiče	5
1.1 Vlastní a příměsová vodivost	6
1.2 Nízkodimenzionální struktury	8
1.2.1 Mechanismy přípravy nanostruktur	8
Mechanismus VLS	9
Selektivní epitaxe	10
1.2.2 Krystalická struktura InAs	10
2 Interakce světla s pevnou látkou	13
2.1 Optické vlastnosti	13
2.2 Buzené excitace v polovodičích	14
2.2.1 Excitonový polariton	15
2.2.2 Lokalizovaný povrchový plazmon	15
3 Metody měření optické odezvy nanodrátů v závislosti na geometrii	17
4 Použité metody	21
4.1 Molekulární svazková epitaxe	21
4.2 Rastrovací elektronový mikroskop	22
4.3 Konfokální optická spektroskopie	23
4.4 Spektroskopie ztrát energie elektronů	25
5 Experimentální část	27
5.1 Příprava InAs nanodrátů metodou SAE	27
5.1.1 Vliv teploty a doby zahřívání vzorku	28
5.1.2 Vliv toku svazku india	29
5.1.3 Vliv teploty substrátu během depozice	30
5.1.4 Optimální růstové podmínky	30
5.1.5 Příprava vzorků pro optická měření	31
5.2 Optická charakterizace InAs nanodrátů	33
5.2.1 FDTD numerické simulace	33
5.2.2 Konfokální spektroskopie	34
5.2.3 EELS	36
5.2.4 Diskuze výsledků optické charakterizace	38
Závěr	41

Literatura	43
Seznam zkratek	49
Seznam obrázků	51

Úvod

Nedílnou součástí moderních technologií a řady elektronických komponent jsou bezpochyby polovodiče. Značný pokrok ve vývoji a výzkumu polovodičů otevírá možnosti novým aplikacím a rozšíření jejich unikátních vlastností. Jednou z mnoha aplikací je výroba polovodičových nanodráťů. Jedná se o nanostruktury mající průměr menší než 100 nm, přičemž délka může dosahovat až desítek mikrometrů. První nanodráty byly vyvinuty v šedesátých letech v Bellových laboratořích. Od té doby byly zkoumány pro možné aplikace v mnoha oblastech, včetně optiky, elektroniky a genetiky [1]. Nanodráty mohou být vyrobeny ze široké škály materiálů, včetně křemíku, germania, uhlíku a různých vodivých kovů, jako je zlato a měď. V současné době probíhá velký rozvoj a výzkum nanodráťů tvořených kombinací dvou a více materiálů. Jedná se o polovodiče typu III-V a mezi nejvyužívanější zástupce této skupiny řadíme například GaAs [2], InP [3] a InAs [4].

InAs je díky svým vlastnostem, jako je přímý přechod přes úzký zakázaný pás (0,36 eV při pokojové teplotě), nízká efektivní hmotnost elektronů ($0,023 m_0$) a vysoká mobilita elektronů ($33000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), předurčen k využití v optoelektronice, při konstrukci tranzistorů [5] a solárních článků [6]. Ukazuje se, že optické vlastnosti se mění nejen změnou materiálu, ale i změnou morfologie a krystalové struktury polovodičů. Je proto výhodné monitorovat optickou odezvu struktur během přípravy v růstových reaktorech.

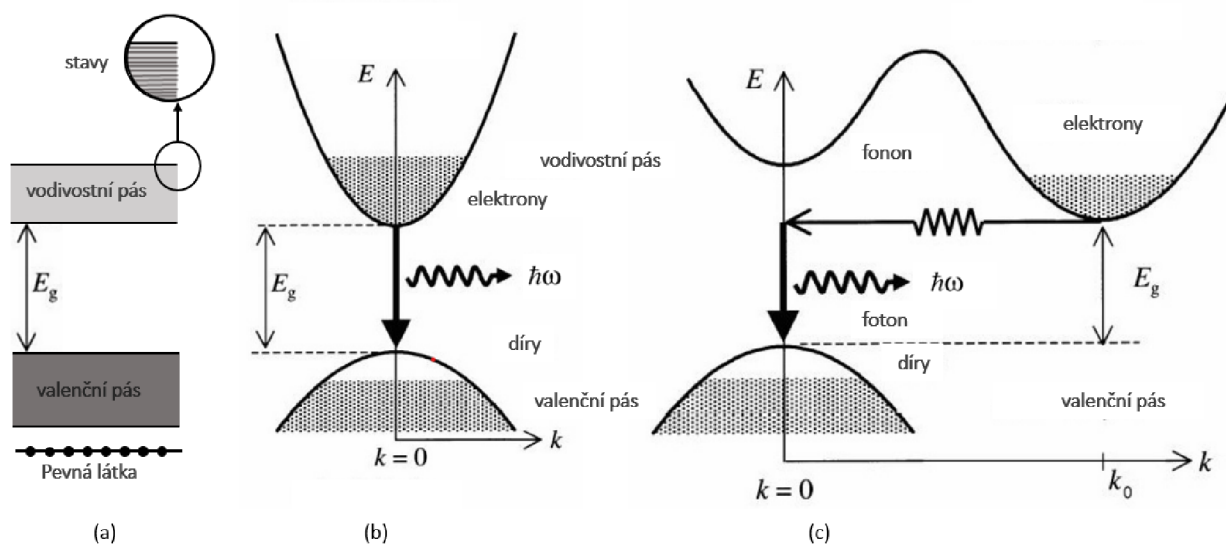
Při zmenšování rozměrů struktur dochází ke změně vlastností, které se od objemových struktur liší zejména vysokým poměrem počtu povrchových atomů vůči atomům v objemu. Jednou z rozměrových vlastností nanostruktur, včetně nanodráťů, je relaxovaný růst, kdy dochází k relaxaci vnitřního pnutí, které obecně vzniká při epitaxním růstu krystalových struktur. Dosáhnout epitaxního růstu je ale technicky velmi náročné na instrumentaci a v růstových komorách je jen velmi omezené spektrum analytických technik.

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu indium arsenidových (InAs) nanodráťů pomocí selektivní svazkové epitaxe v aparatuře MBE (z anglického *Molecular Beam Epitaxy*). Cílem je nalezení optimálních růstových podmínek a příprava vzorků pro charakterizaci optických vlastností, závisících na geometrii nanodráťů. Optická odezva jednotlivých nanodráťů je následně analyzována pomocí konfokální spektroskopie v temném poli (DFM, z anglického *Dark-Field Confocal Spectroscopy*) a spektroskopie energiových ztrát elektronů (EELS, z anglického *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Prokázání vlivu geometrie struktur na optickou odezvu by umožnilo vznik nové metody, monitorování nanodráťů přímo při řízeném růstu v MBE komoře.

1. Polovodiče

Tato kapitola byla zpracována užitím literatury [7, 8]. Pevné látky klasifikujeme z hlediska schopnosti vést elektrický proud na kovy, polovodiče a izolanty. Základem polovodičových materiálů je kovalentní vazba, která je charakteristická překryvem vlnových funkcí valenčních elektronů sousedních atomů.

Při teplotě blízké absolutní nuly se bude čistý krystal většiny polovodičů chovat jako izolant, což lze názorně popsat pomocí pásové struktury látky. Poslední, zcela obsazený pás, se nazývá valenční. Ve schématu na obr. 1.1 dále následuje pás zakázaných energií, který značíme E_g a odděluje valenční pás od vodivostního pásu. Vodivostní pás je první, zcela neobsazený pás. Proto jsou při nízkých teplotách čisté polovodiče izolátory, všechny elektrony jsou vázané ve valenčním pásu a nevedou elektrický proud.



Obrázek 1.1: (a) Schématické znázornění pásové struktury pevné látky. Detailní pohled poukazuje na princip vzniku pásové struktury pevné látky, kdy dochází ke zhuštění povolených energetických stavů. Převzato a upraveno z [9]. Přímý přechod (b), při kterém dochází k vyžáření fotonu a nepřímý přechod (c) přes zakázaný pás E_g , při kterém dochází k současnemu vyžáření fotonu a vzniku fononu. Převzato a upraveno z [10].

V důsledku excitace, například tepelné, může dojít k vytržení elektronů z vazeb a k přechodu do pásu vodivostního. K tomu je zapotřebí dodání excitační energie vyšší, než je hodnota energie E_g . Takové elektrony nazýváme jako volné elektrony a přispívají k celkové vodivosti látky.

K celkové vodivosti také přispívá prázdný stav ve valenčním pásu, který vznikl důsledkem excitace elektronu a nazývá se díra. Následně může dojít k procesu zvanému rekombinace, kdy elektron z vodivostního pásu naopak obsadí místo díry ve valenčním pásu při současném uvolnění energie.

Polovodiče dělíme na materiály s přímým a nepřímým zakázaným pásem z hlediska polohy minima vodivostního pásu a maxima valenčního pásu v k - prostoru. V případě polovodičů s přímým přechodem přes zakázaný pás dochází k zářivé rekombinaci, kdy foton odnáší veškerou energii E_g . Jak je patrné z obr. 1.1, poloha minima vodivostního a poloha maxima valenčního pásu leží přímo pod sebou a dochází tedy k vertikálnímu přechodu, beze změny vlnového vektoru. Pokud k vertikálnímu přechodu nedochází, mluvíme již o nepřímém přechodu a aby byl splněn zákon zachování hybnosti, vzniká při rekombinaci další kvazičástice. Nejčastěji mluvíme o fononech, kmitech mřížky, jejichž energie je v řádech 10 až 30 meV. Velký vliv na vlastnosti polovodičů má přidání příměsí jiných prvků, nazývané dopování. Polovodiče pak dělíme na vlastní, které nejsou dopované, a nevlastní (příměšové).

1.1 Vlastní a příměšová vodivost

Nejnámějším příkladem vlastních polovodičů je nedopovaný křemík Si, který je typický čtyřmi valenčními elektrony (čtyřmocný prvek). Ty sdílí se sousedními atomy a za nízkých teplot jsou pevně vázány v mřížce. Dojde-li k excitaci, následnému rozkmitání iontů a uvolnění valenčních elektronů, nastává proces generace a rekombinace páru elektron díra.

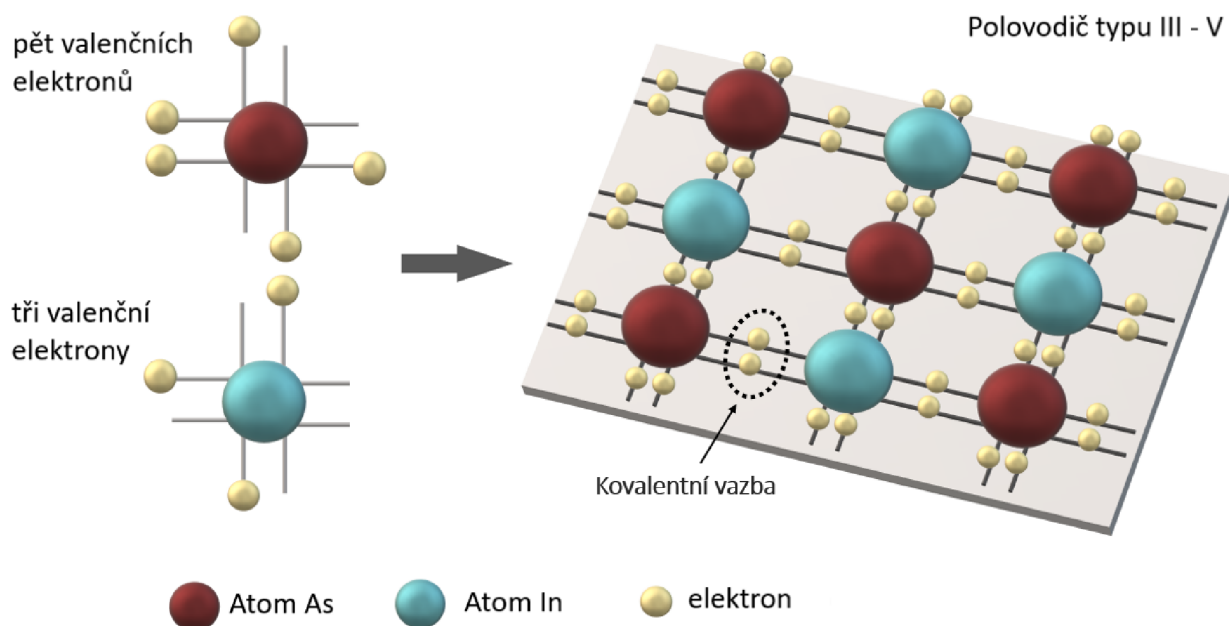
Nevlastní – dopované polovodiče jsou vytvářeny tak, aby převládaly ve struktuře elektrony (polovodiče typu N) nebo díry (polovodiče typu P) a tím byla ovlivněna elektrická vodivost [11]. Vodivost typu N je typická pro příměsí z páté skupiny periodické tabulky. Jedná se o pětímocné prvky, které označujeme za dárce (donory) a majoritními nosiči náboje jsou elektrony. Vodivost typu P způsobují příměsí ze třetí skupiny periodické tabulky, třímocné atomy. Příměsí typu P nazýváme akceptory a majoritními nosiči náboje jsou díry.

Zajímavou skupinu nevlastních polovodičů tvoří binární polovodiče. Klasifikujeme je podle čísla sloupců v periodické tabulce. Polovodiče typu III-V jsou sloučeniny $A^{III} B^V$, kde písmeno A zastupuje prvky ze III. skupiny periodické tabulky a písmeno B prvky ze skupiny V. Struktura atomů a vazebných elektronů InAs je schématicky znázorněna na obr. 1.2. Atomy arsenu (pět valenčních elektronů) a india (tři valenční elektrony) jsou vázány kovalentní vazbou, tvořenou čtyřmi páry elektronů. Nejčastěji využívanými zástupci této skupiny jsou InAs, GaAs [2] nebo InP [3]. Obdobně jsou vytvářeny sloučeniny typu II – VI (CdTe, ZnS) [12] nebo také I - VII (AgBr) [13].

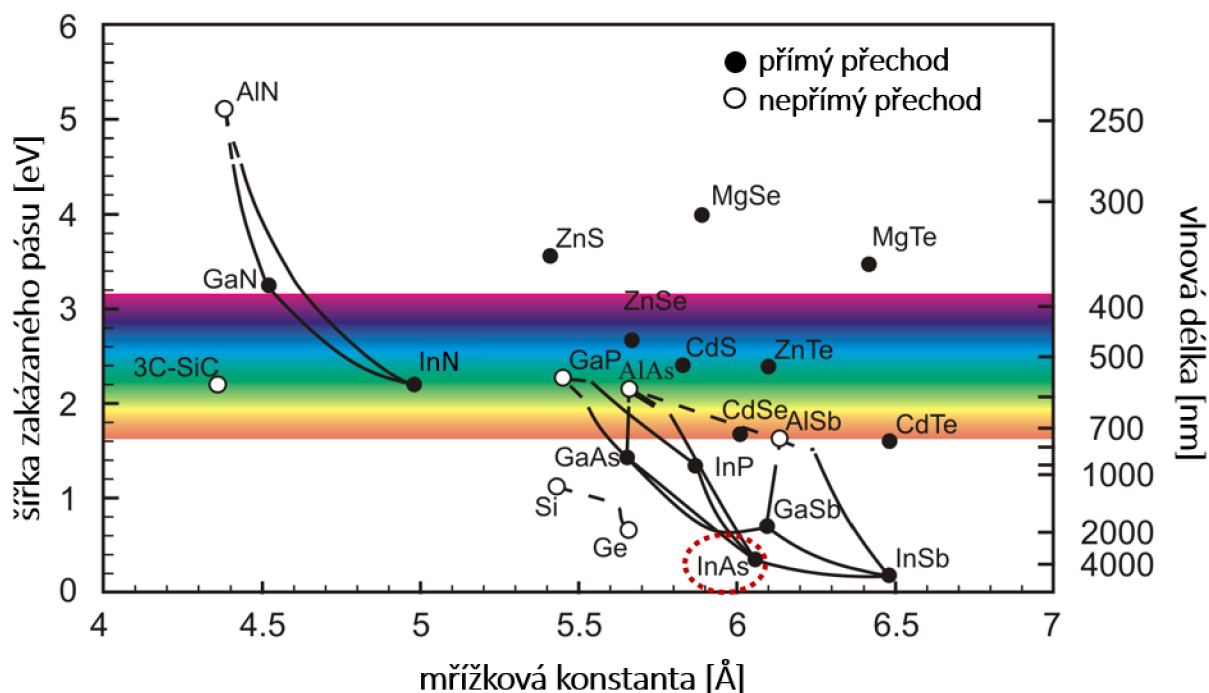
Na obr. 1.3 je znázorněn graf srovnání různých polovodičů z hlediska šířky zakázaného pásu a mřížkové konstanty. Plná kolečka a plné čáry označují sloučeniny a jejich kombinace s přímým přechodem přes zakázaný pás. Prázdná kolečka a přerušované čáry označují sloučeniny s nepřímým přechodem přes zakázaný pás.

Práce je zaměřena na studium InAs. Důvodem je vysoká mobilita nosičů náboje ($33000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [15], což značně souvisí s optickými vlastnostmi. Na obr. 1.4 je znázorněna závislost mobility volného nosiče náboje v závislosti na šířce zakázaného pásu pro Si, Ge, a III-V polovodiče. S vysokou mobilitou také souvisí využití InAs pro aplikace v nízkoenergetické

1.1. VLASTNÍ A PŘÍMĚSOVÁ VODIVOST

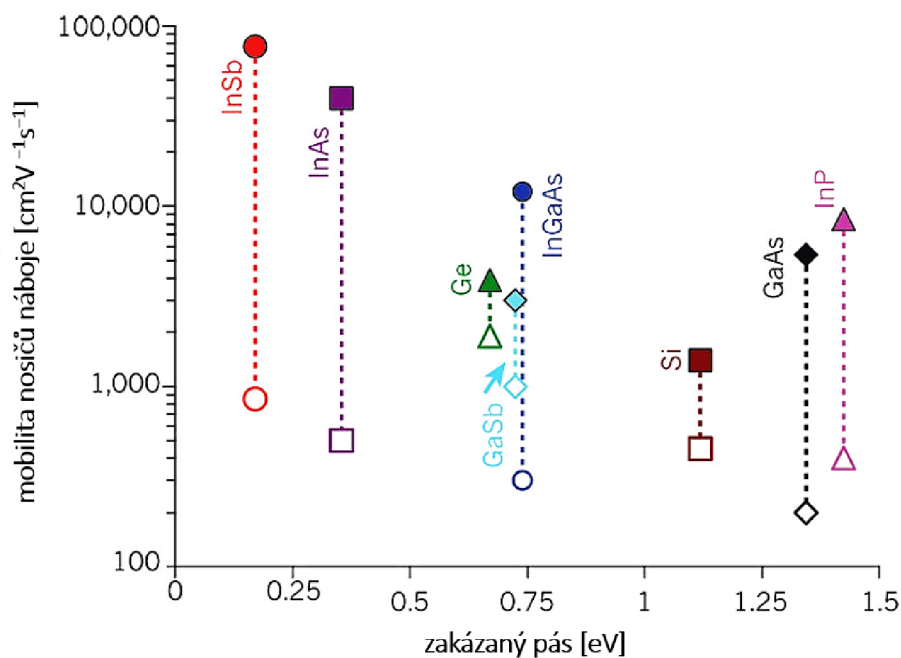


Obrázek 1.2: Schématická struktura atomů a vazebných elektronů prvků atomu As a atomu In. Ve schématu je vyznačena kovalentní vazba mezi atomy, která je založena na sdílených valenčních elektronech.



Obrázek 1.3: Srovnání polovodičových materiálů - závislost šířky zakázaného pásu a mřížového parametru. V grafu jsou plným kolečkem vyznačeny sloučeniny s přímým přechodem přes zakázaný pás a prázdným kolečkem s nepřímým přechodem. Spojnice naznačují možnost vzniku ternárních (tříprvkových) sloučenin. Převzato a upraveno z [14].

vysokorychlostní elektronice [16]. Unikátní vlastnosti polovodičů a jejich využití se dá rozšířit omezením rozměrů struktur.



Obrázek 1.4: Mobilita nosičů náboje Si, Ge, a některých III-V materiálů v závislosti na šířce zakázaného pásu. Prázdné symboly naznačují mobilitu děr a plné mobilitu elektronů. Převzato a upraveno z [17].

1.2 Nízkodimenzionální struktury

Obecně nanostrukturou rozumíme objekt, jehož alespoň jeden z rozměrů omezíme na řády nanometrů (obvykle méně než 100 nm). Dochází tak k omezení pohybu volných elektronů v materiálu. Podle počtu omezení dělíme struktury na dvoudimenzionální (2D) tenké vrstvy [18], jednodimenzionální (1D) nanodráty, nanotrubky [19] a bezrozměrné (0D) kvantové tečky [20].

1.2.1 Mechanismy přípravy nanostruktur

Metody přípravy nanostruktur dělíme do dvou skupin. Jedná se o metody zvané „top-down“ a „bottom-up“. „Top-down“ metody spočívají ve zmenšování objemového materiálu na nanometrové struktury (obvykle litograficky)[21]. Jsou význačné tvorbou přesně definovaných šablon, používaných pro výrobu 1D nanostruktur, jejichž rozměry jsou dány rozměry šablony.

V případě metod „bottom-up“ se jedná o způsob výroby nanostruktur prostřednictvím postupného přidávání jednotlivých atomů. Dopadající atomy jsou přivedeny na substrát ve formě plynné fáze. To je možné provést dvěma způsoby. První z nich se nazývá fyzikální depozice z plynné fáze (PVD, z anglického *Physical Vapour Deposition*), kdy jsou atomy odpařovány z čistého materiálu a následně dopadají na substrát. Metoda chemické depozice

1.2. NÍZKODIMENZIONÁLNÍ STRUKTURY

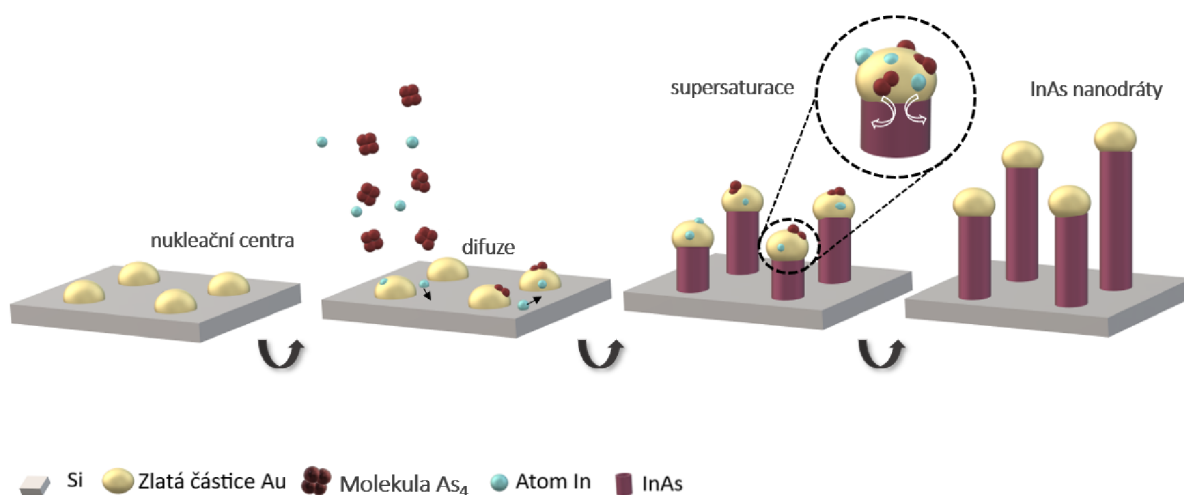
z plynné fáze (CVD, z anglického *Chemical Vapour Deposition*) využívá tzv. prekurzorový plyn, který je vpuštěn do komory, kde se vlivem vysoké teploty rozkládá na preferenčních místech. Ve srovnání s „top-down“ metodami zde nedochází ke kontaminaci struktur prvky šablony a vznikají chemicky čisté materiály [22].

Následující část práce se zabývá přípravou nanodrátů právě zmíněnými metodami „bottom-up“. Budou objasněny dva mechanismy přípravy volně stojících nanodrátů – katalyzovaný růst (metoda Vapour-Liquid-Solid) a nekatalyzovaný růst (metoda Selektivní epitaxe). Mechanismy lze klasifikovat dle typu místa preferenčního růstu nanodrátů, místa, kde dochází přednostně k nukleaci. V případě nekatalytického růstu se jedná o různé poruchy mřížky, nečistoty nebo místa vytvářeny litograficky [23] či pomocí fokusovaného iontového svazku [24]. V případě katalytického růstu jsou jako katalyzátory využívány částice z různých kovů, nejčastěji zlato [25].

Mechanismus VLS

Vapour-Liquid-Solid mechanismus (VLS) využívá jako nukleační centrum katalyzátor, nejčastěji v podobě kovové částice (schématické znázornění metody na obr. 1.5). Atomy deponované látky dopadají na substrát, dochází k následné difuzi, začlenění se do kapky a vzniku slitiny. Pokud jsou do kapky neustále začleňovány nové atomy, koncentrace látky v kapce stoupá a slitina dojde do stavu supersaturace. Kapka se snaží přebytečných atomů zbavit a dochází ke krystalizaci na rozhraní kapaliny a pevné látky.

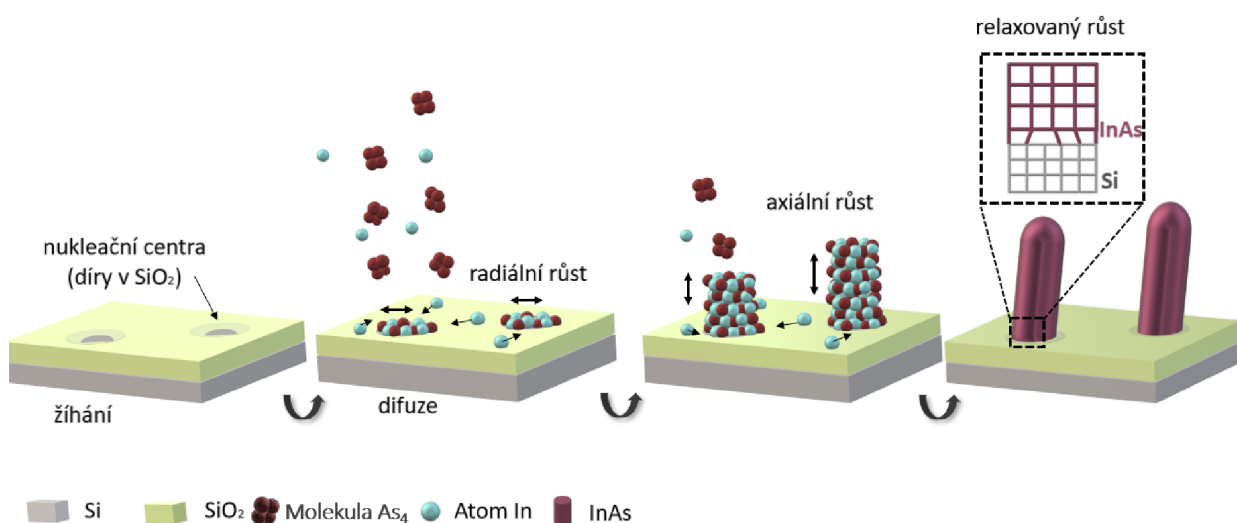
V experimentální části tento mechanismus růstu není využit. Důvodem je následná optická charakterizace nanodrátů, kdy by zlatá částice mohla ovlivňovat optické vlastnosti.



Obrázek 1.5: Schématické znázornění mechanismus VLS růstu - nanosení kovových částic, zahřívání a depozice materiálu, krystalizace materiálu na rozhraní kapaliny a pevné látky, růst.

Selektivní epitaxe

Druhým růstovým mechanismem je selektivní epitaxe (SAE, z anglického *Selective Area Epitaxy*) [26]. Místa preferenčního růstu zde zastupují malé otvory v dielektrické masce, jedná se tedy o nekatalyzovaný růst volně stojících nanodráťů. V této práci je využívána nativní vrstvě oxidu křemičitého (SiO_2) vznikající samovolně na povrchu křemíkového substrátu zvoleného pro experimentální růst. Ke vzniku otvorů dochází žíháním povrchu substrátu na dostatečně vysokou teplotu, což má za následek termální rozklad nativní oxidové vrstvy. Následně na modifikovaný povrch dopadají jednotlivé atomy deponovaného materiálu. Difundují po povrchu substrátu, dokud nenarazí na vhodné nukleační centrum (otvory v nativní vrstvě). Dochází k nukleaci a následnému radiálnímu růstu. Pokud je radiální růst omezen rozměry otvoru, nastává růst axiální. Metoda je schématicky znázorněna a popsána na obr. 1.6.



Obrázek 1.6: Mechanismus SAE - dopadající atomy difundují po povrchu dokud nenarazí na nukleační centrum, shlukují se a dochází k nukleaci, radiálnímu a následnému axiálnímu růstu. Detail poukazuje na schopnost nanodráťů relaxovaného růstu.

Podstatou mechanismu selektivní epitaxe je to, že k nukleaci dochází pouze v otvorech dielektrické masky a následnému epitaxnímu růstu. Obecně epitaxí rozumíme proces vzniku volně navazující monokrystalové vrstvy na povrch jiného krystalu [27]. Homoepitaxní (soulhasný) růst se vyznačuje shodným materiálem rostené vrstvy a substrátu [28]. V opačném případě nese růst název heteroepitaxní růst, kdy hovoříme o růstu s vnitřním pnutím či relaxovaném růstu. Výše popsaná problematika se může jevit jako značná komplikace při výrobě nanostruktur. Unikátní vlastnost nanodráťů relaxovat pnutí vznikající krystalové struktury umožní heteroepitaxní růst bez vzniku krystalových poruch na rozhraní (obr. 1.6).

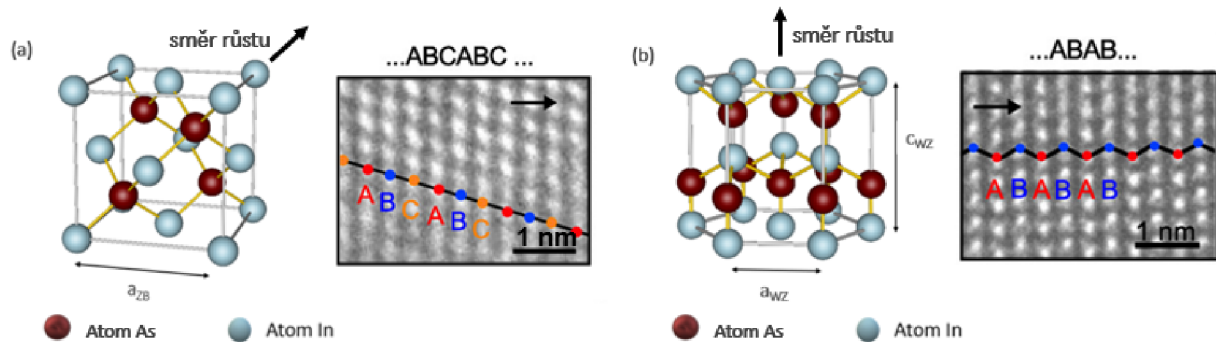
1.2.2 Krystalická struktura InAs

Typickou krystalovou strukturou objemových III-V polovodičů je kubická struktura sfalerit (ZB, z anglického *zinc-blende*). Ve výjimečných případech se jedná i o hexagonální krystalovou strukturu wurtzit (WZ) [29]. Omezením rozměrů materiálu dochází k růstu nízkodimen-

1.2. NÍZKODIMENZIONÁLNÍ STRUKTURY

zionálních struktur, což má vliv na vznikající krystalovou strukturu. V případě 1D materiálů hovoříme nejčastěji o struktuře složené ze dvou střídajících se fází WZ a ZB. Krystalovou strukturu vznikajícího drátu můžeme ovlivnit změnou růstových podmínek, metodou růstu či typem substrátu, na kterém drát roste. Ve fázi ZB nejčastěji krystalizují ze zástupců III-V polovodičů InSb nebo GaSb, na rozdíl od InAs nebo GaAs, které krystalizují ve WZ fázi [30].

Na obr. 1.7 je znázorněna nejprve krystalová struktura ZB s mřížkovým parametrem a_{ZB} , dále struktura WZ s mřížkovým parametrem a_{WZ} a c_{WZ} .



Obrázek 1.7: Krystalové uspořádání: Kubická struktura – sfalerit (a), hexagonální struktura – wurtzit (b). Přiložené snímky pořizeny z rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [31].

Hexagonální uspořádání je typické opakováním dvou typů rovin ABABAB, kdežto pro kubické uspořádání je typické opakování tří rovin ABCABC [32]. Za dokonalou krystalovou mřížku je považována mřížka s periodickým opakováním jedné základní buňky. Během růstu dochází k tvorbě poruch mřížky, což má za následek ovlivnění výsledných vlastností nanodrátů.

2. Interakce světla s pevnou látkou

Tato kapitola byla zpracována s využitím literatury [33, 34]. Dopadá-li elektromagnetické záření na pevnou látku, dochází k jejich vzájemné interakci. Odezva materiálu je dána atomovou a krystalovou strukturou materiálu. Ta pak určuje elektronovou strukturu společně s energiovými pásy, koncentraci nosiče náboj či případné kolektivní excitace.

Vědní disciplína zvaná plazmonika se zabývá interakcí elektromagnetického záření s kovovou strukturou, jejíž rozměry jsou mnohonásobně menší než vlnová délka dopadajícího světla [35]. K popisu slouží hned několik přístupů, stručně popsanych v následujícím textu.

V roce 1865 James Clerk Maxwell formuloval teorii elektromagnetického pole, která dané jevy popisuje prostřednictvím čtyř diferenciálních rovnic, takzvaných Maxwellových rovnic [36]. Pokud se zabýváme šířením elektromagnetického pole látkou, je zapotřebí doplnit materiálové vztahy, související s konkrétní látkou. Zavádí se tedy pojmy jako je permitivita, permeabilita a vodivost materiálu z nichž lze dále odvodit parametry vhodné k popisu optických vlastností. Jedná se například o index lomu, propustnost či odrazivost.

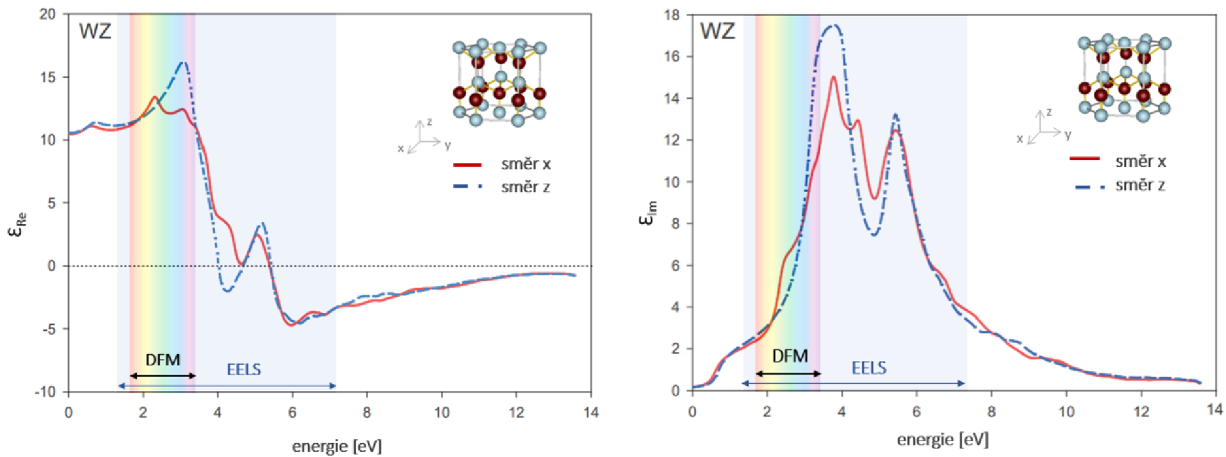
K popisu interakce s dielektriky slouží Lorentzův model, který k znázornění chování lokalizovaných vázaných elektronů používá analogie s kmity harmonického oscilátoru. Specifickou limitou Lorentzova modelu pro volnou částici je Drudeho mikroskopická teorie. Za volnou částici jsou považovány elektrony ve vodivostním pásu kovového materiálu. Tyto klasické teorie poslouží dostatečně k popisu optických vlastností zkoumaných struktur.

2.1 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti můžeme považovat za důsledek specifického uspořádání atomů a molekul v látce. Při interakci s vnějším elektromagnetickým polem rozlišujeme řadu procesů - odraz, lom, absorpce, ohyb a rozptyl světla). Ke studiu optických vlastností pevné látky je nezbytná znalost elektronové struktury valenčního a vodivostního pásu. Z elektronové struktury je následně možné, v rámci aproximací, odvodit komplexní index lomu či dielektrickou funkci.

Na obr. 2.1 je znázorněna reálná (vlevo) a imaginární (vpravo) část dielektrické funkce InAs . Z krystalové struktury WZ plyne anizotropní chování materiálu, což se odráží v dielektrické funkci materiálu. Důvodem jsou rozdílné průběhy funkcí v závislosti na směru šíření vln materiálem (směr x , směr z).

Znalost indexu lomu je vhodná pro vyjádření odrazivosti i propustnosti záření či k popisu šíření vlny prostředím. Rozptyl elektromagnetického záření na částicích, jejichž rozměry jsou malé ve srovnání s vlnovou délkou dopadajícího záření, je naopak popisován zpravidla komplexní dielektrickou funkcí. Pokud se jedná o nemagnetické materiály, jsou spolu svázány,



Obrázek 2.1: Reálná (vlevo) a imaginární (vpravo) část dielektrické funkce InAs krystalové struktury WZ. V grafu jsou znázorněny intervaly, odpovídající rozsahu měření spekter konfokální spektroskopii (DFM) a spektroskopii ztrát energie elektronů (EELS). Převzato a upraveno z [37].

popisují stejné optické vlastnosti a lze mezi nimi volně přecházet. Jedná se o vztah:

$$N = \sqrt{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

kde N je komplexní index lomu a ε komplexní dielektrická funkce.

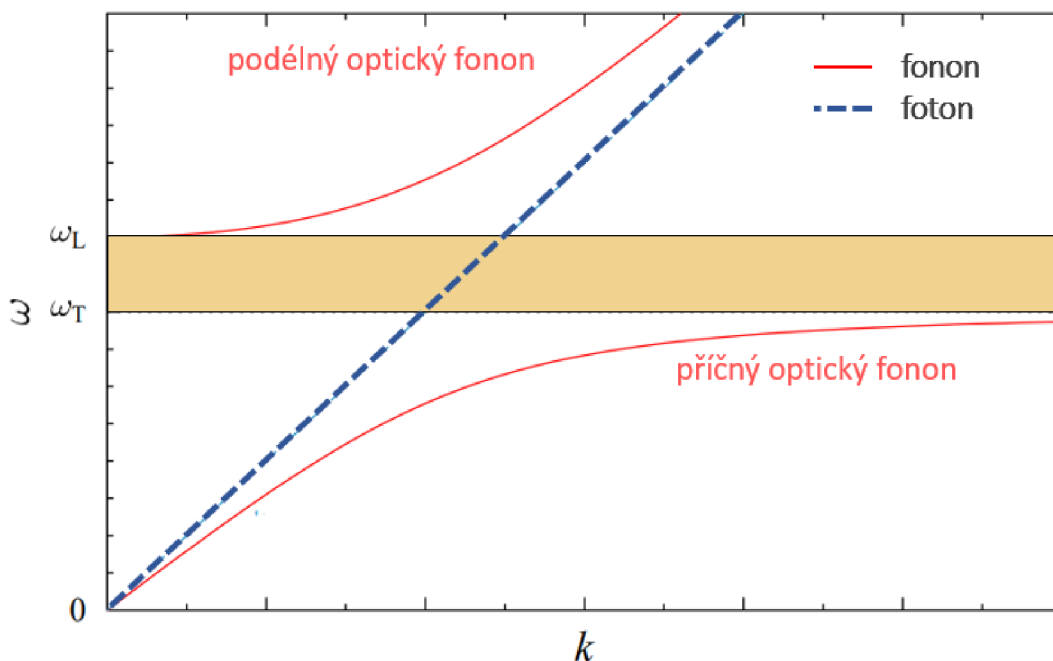
Mezi metody vhodné pro charakterizaci optických vlastností řadíme optickou spektroskopii a spektroskopickou elipsometrii. Elipsometrie spočívá v měření změn polarizace světla při odrazu od vzorku pro různé vlnové délky dopadajícího světla a pro různé úhly dopadu. Slouží k určení reálné a imaginární části indexu lomu N . Těto znalosti využívají modely k určení rezonančních frekvencí, kterým se budeme dále věnovat.

2.2 Buzené excitace v polovodičích

Díky pohybu delokalizovaných elektronů v látce dochází k hromadné excitaci v celém objemu krystalu. Důsledkem je vznik kvazičástic. Kvazičásticí rozumíme vzruch šířící se daným prostředím, který je výhodné považovat za částici. Jejich silná vazba s fotonem dává vzniknout hned několika typům polaritonů [38]. Jedná se o fononové polaritony, vzniklé jako důsledek interakce infračerveného fotonu s optickým fononem, excitonové polaritony vzniklé spojením viditelného světla s excitonem a povrchové plazmonové polaritony, které jsou výsledkem spojení povrchových plazmonů s elektromagnetickým zářením.

V roce 1951 Huang poprvé navrhl koncept fononového polaritonu a odvodil jeho disperzní vztah spojením kmitání mřížky v iontových krystalech s elektromagnetickými vlnami pomocí klasické elektromagnetické teorie [39] (obr. 2.2). V roce 1958 Hopfield studoval vazbu fotonu s excitonem a navrhl koncept excitonového polaritonu [40].

Studiu polaritonů je v poslední době věnována velká pozornost jak po experimentální, tak po teoretické stránce. Polariton může být aplikován v rychlých optických spínačích, nízkoprahových polaritonových laserech a světlo emitujících diodách [42, 43].



Obrázek 2.2: Závislost frekvence polaritonu na vlnovém vektoru. Disperzní závislost pro fotony (přerušovaná modrá čára) a fonony (plná červená čára). Mezi příčným optickým fononem a podélným optickým fononem leží zakázaný pás optických frekvencí. Převzato a upraveno z [41]

2.2.1 Excitonový polariton

Excitony jsou elektricky neutrální kvazičástice, které se mohou vyskytovat v izolantech, některých kapalinách a polovodičích [44]. Pokud takový materiál pohltí foton o určité energii, dochází k excitaci elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Ve valenčním pásu zůstává díra s kladným nábojem. Tento pár elektron-díra je známý jako exciton. Ačkoliv se jeví jako elektricky neutrální, mají nenulový elektrický dipólový moment.

Excitonový polariton je pak definován jako kvazičástice, která je výsledkem vazby mezi fotonem a excitonem. Na rozhraní dvou prostředí, z nichž jedno podporuje vznik excitonových polaritonů, lze vybudit povrchový mód, šířící se podél tohoto rozhraní.

2.2.2 Lokalizovaný povrchový plazmon

Pro názornost a propojení s předešlým teoretickým základem uvedeme stěžejní pojem a tím jsou opět volné nosiče náboje. Důsledkem působení vnějšího elektromagnetického záření dochází uvnitř struktur k oscilaci plynu vodivostních elektronů. Kolektivní oscilace plynu vodivostních elektronů, šířících se podél neomezeného rozhraní mezi vodičem a dielektrikem, dávají vzniku povrchovému plazmonovému polaritonu. Jedná se o kvazičástici neboli kvantum elektromagnetické vlny. Omezením rozměrů struktury dochází k odrazu šířícího se vzruchu a hovoříme již o lokalizovaných povrchových plazmonech (LPP). Vhodnou analogií pro popis se jeví vznik stojatého vlnění odrazem vlny na pevném konci. V případě nanodrátů se budeme zabývat LPP, které jsou omezeny v závislosti na délce drátu L a na průměru drátu

D.

S využitím Fabryho – Perotova vzorce lze odhadnout rezonanční vlnovou délku λ_{LPP} pro LPP.

$$\lambda_{LPP} \approx 2n_{ef}L, \quad (2.2)$$

kde n_{ef} je reálná část efektivního indexu lomu a L je délka nanostruktury ve směru vektoru elektrické intenzity budícího pole E .

Díky lokalizované plazmonové rezonanci lze docílit zesílení optického signálu. S tím souvisí i velký rozvoj aplikací v optoelektronice, metamateriálech či v komunikačních technologiích [45]. K vybuzení LPP postačí rozptyl světla na kovové nanostruktuře. Pro přiblížení mechanismu rozptylu elektromagnetického záření na částicích uvažujeme dva přístupy.

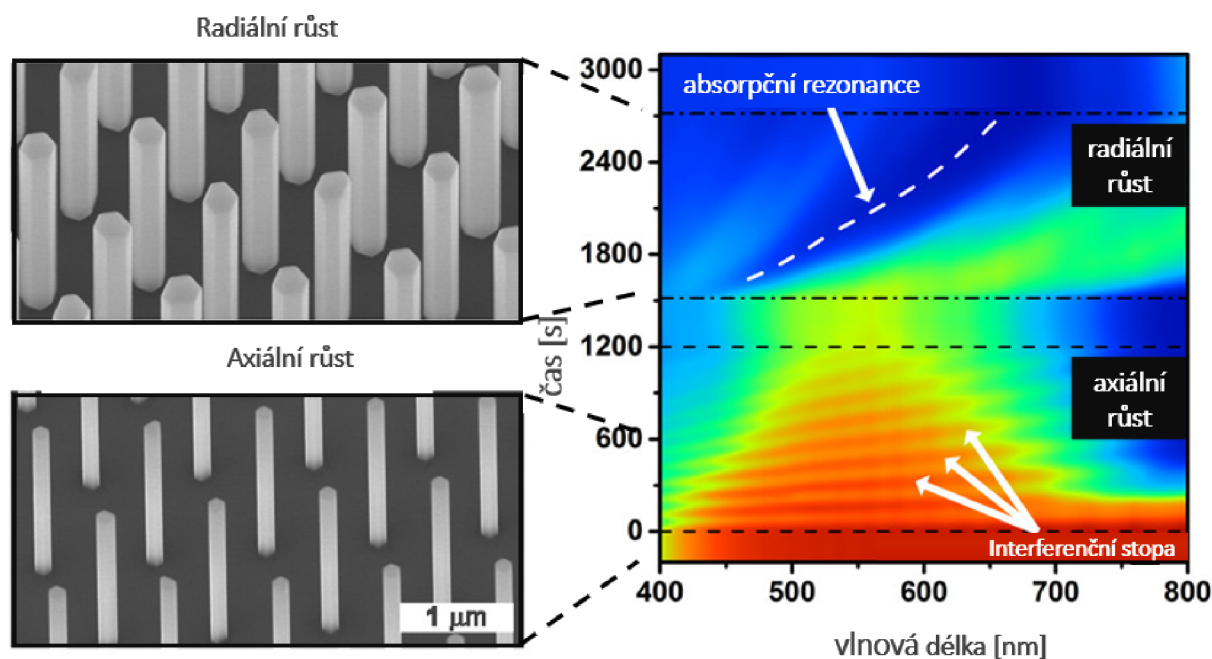
Kvazistatická aproximace předpokládá částice o rozměrech mnohonásobně menších než vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření. Tyto objekty můžeme považovat za elektrické dipóly schopné absorpce a rozptylu dopadajícího světla. Sférické a elipsoidní objekty, jejichž rozměry nejsou vůči vlnové délce dopadajícího světla zanedbatelné, popisuje Mieho teorie publikovaná v roce 1908 [46].

Značnou komplikací při měření optického signálu polovodičů je nízká efektivita přenosu energie do vybuzeného plazmonu. Hovoříme o hodnotách menších než 10 % intenzity, která na strukturu dopadá [47]. Cílem práce je tedy nalezení rezonančních frekvencí LPP ve viditelné oblasti v závislosti na délce drátů. Jako nástroj primárně poslouží konfokální optická spektroskopie, kterou řadíme mezi metody využívající detekci v dalekém poli. V dnešní době lze díky použití objektivů při numerické apertuře 0,9 získat rozlišení v řádech stovek nanometrů. Lokalizované plazmonové polaritony lze budít i pomocí elektron-elektronové interakce. Plazmonové rezonance budou tedy taktéž analyzovány pomocí spektroskopie energiových ztrát elektronů. Fyzikální podstata a princip získání optického signálu pomocí zmíněných metod bude detailněji popsán v kapitole 4, Použité metody.

Příkladem metod využívajících detekci v blízkém poli jsou hrotem zesílená mikroskopie či rozptylová rastrovací optická mikroskopie. Metody se zdají být vhodnějšími pro charakterizaci polovodičových nanostruktur z důvodu slabého signálu plasmonové rezonance u polovodičů. Ultimátní cíl, metoda sledování rozměrů nanodrátů přímo při růstu je však založena na detekci v dalekém poli. Další kapitola pojednává o možnostech zesílení lokálního elektrického pole pro jeho jednodušší detekci a o současných optických metodách studujících odezvu v závislosti na geometrii struktury.

3. Metody měření optické odezvy nanodráťů v závislosti na geometrii

Existuje mnoho metod, jak analyzovat vybuzené pole. Zamýšlená metoda ovšem pracuje s detekcí ve vzdáleném poli, a tudíž metody využívající blízké pole nejsou dále součástí textu. Zmíněný problém se člení do dvou kategorií. Charakterizace jednotlivých drátů ležících na křemíkovém substrátu a drátů rostených kolmo k substrátu. V obou případech problém tkví ve velmi slabém rozptýleném signálu, který je ještě mnohem menší než při rozptylu na kovové nanočástici (<10 %). V případě polovodičů lze pravděpodobně očekávat menší procenta rozptylu i z důvodů nižší koncentrace volných nosičů náboje než je tomu u kovů.



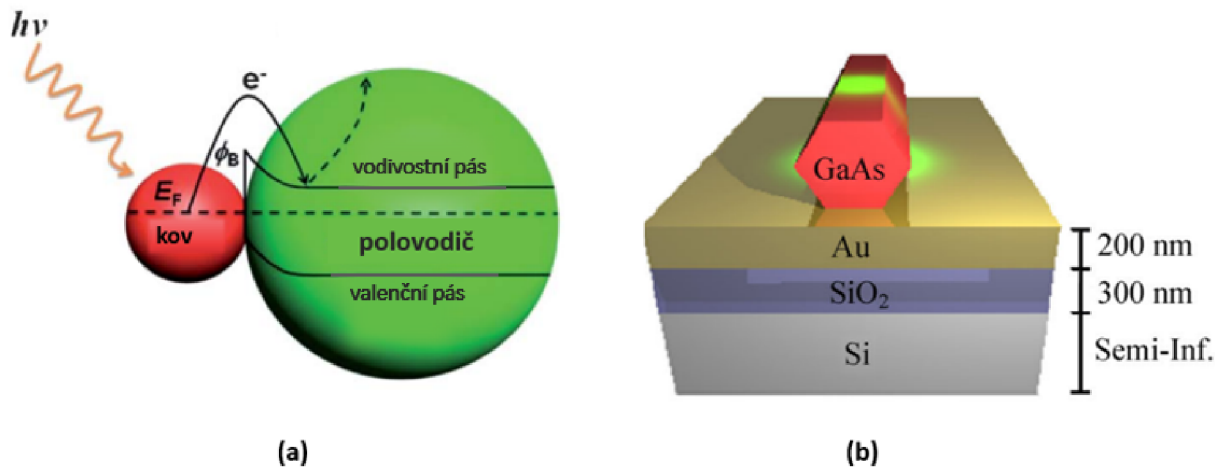
Obrázek 3.1: Uspořádáním nanodráťů do pole dochází k zesílené rezonanci, což slouží k detekci optického signálu (vlevo). Metoda monitorizující růst InP nanodráťů v reálném čase (vpravo). Použití metody je limitováno hodnotou minimální rozteče pole nanodráťů ($1\ \mu\text{m}$) a délkou drátů. Metoda není vhodná pro dráty kratších délek (500 nm). Zvoleným růstovým mechanismem byl růst katalyzovaný zlatou částicí a růst v předem litograficky definované dielektrické masce pomocí selektivní epitaxe. Převzato a upraveno z [48].

Jedním z řešení je zesílení rezonance uspořádáním nanodráťů do čtvercové sítě se vzdále-

nostmi dostatečně velkými, aby se zabránilo vzájemné interakci mezi strukturami. Byla publikována optická metoda, sledující odezvu přímo při růstu [49] (obr. 3.1). Délka nanodrátu je určena pozorováním konstruktivní a destruktivní interference, ke které dochází mezi světlem odraženým na vrcholu nanodrátu a na rozhraní nanodrátu a substrátu. Experimentálním měřením efektivního indexu lomu pro dané pole nanodrátů lze tento interferenční signál převést přímo na délku nanodrátu. Průměr nanodrátu je zase určen sledováním absorpčních rezonancí, závislých na vlnové délce. Metoda v konečném důsledku tedy využívá dvou přístupů k určení rozměrových vlastností, a to efektivní index lomu pole a absorpční spektra.

Zmíněná metoda byla testována na InP nanodrátích vytvářených metodou metalorganické epitaxe z plynné fáze (MOVPE, z anglického *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*). Jednalo se o pole drátů s roztečí minimálně $1\ \mu\text{m}$. Byl zvolen růst katalyzovaný zlatou částicí, i růst selektivní epitaxí. V případě selektivní epitaxe byla vytvořena dielektrická maska litograficky nebo pomocí leptání. Byl tak zaručen růst nanodrátů jednotných průměrů. V případě hustých polí s dráty kratších délek (500 nm) metoda naráží na limit použití.

Optická odezva dlouhých nanodrátů může být často popsána efektivním indexem lomu, ale u nanodrátů délky odpovídající vlnové délce odezvy tento model využít nelze. Na další omezení metody narazíme, pokud je absorpce světla v poli nanodrátů příliš vysoká. Z imaginární části dielektrické funkce InAs (obr. 2.1) je patrné, že v oblasti viditelného světla začíná mít absorpce podstatný vliv na optickou odezvu.



Obrázek 3.2: Schématické znázornění mechanismu zesílení optické rezonance s využitím zlatých částic (a) pomocí zlaté vrstvy (b). Převzato a upraveno z [50, 51]

Zesílení optického signálu je možné také dosáhnout nanosením koloidních částic zlata přímo na nanodráty [50] nebo pokrytím čistého substrátu zlatou vrstvou [51]. Jedná se o plazmonické zesílení absorpce světla. Podmínkou je překryv absorpčního spektra polovodičového materiálu se spektrem plazmonové rezonance kovové nanostruktury. Dopadající světlo excituje LPP v kovových strukturách a pár elektron-díra v polovodiči současně. Část polovodiče v blízkosti kovové částice pociťuje efekt silného lokálního pole, jehož inzenzita je o několik

řádů vyšší než intenzita dopadajícího světla. Plasmonický kovový nanokrystal tedy působí jako donor. Pohlcuje světelnou energii a předává ji rezonančně do polovodiče, který funguje jako akceptor. Tento proces je znázorněn na obr. 3.2.

Monitorovaný růst nanodrátů je tedy velmi komplexním problémem. Optická metoda, umožňující plně řídit proces přípravy, by vedla k značnému urychlení celého procesu. V současné době neexistuje metoda charakterizující růst nanodrátů selektivní svazkovou epitaxi přímo v aparatuře MBE. Výše uvedená metoda je limitována délkou drátů a hustotou pokrytí vzorku nanodráty. Tato skutečnost posiluje myšlenku výzkumu podstaty a změny optické odezvy v závislosti na geometrii nanodrátů, což by následně vedlo k vytvoření nové optické metody.

4. Použité metody

Ve čtvrté kapitole je podán stručný popis růstových a měřících metod využitých v experimentální části bakalářské práce. Seřazení koresponduje s postupem přípravy nanodráťů, určení morfologie a jejich následné optické charakterizace.

4.1 Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (MBE, z anglického *Molecular Beam Epitaxy*) je technologie vyvinutá koncem šedesátých let v Bellových laboratořích a v dnešní době představuje pokročilou metodu výroby a přípravy nanostruktur [52]. Růst probíhá za podmínek ultravysokého vakua (UHV). Vakuum zajistí prodloužení střední volné dráhy jednotlivých atomů, tedy omezí počet možných srážek deponovaného materiálu s částicemi zbytkové atmosféry. Minimalizace kontaminace struktur jinými prvky na oplátku platí malými rychlostmi růstu, komplikovanou obsluhou vakuové komory a vysokými náklady na provoz a výrobu. Z těchto důvodů je metoda častěji používána ke studiu základních principů růstu a výrobě čistých struktur v laboratorních podmínkách.

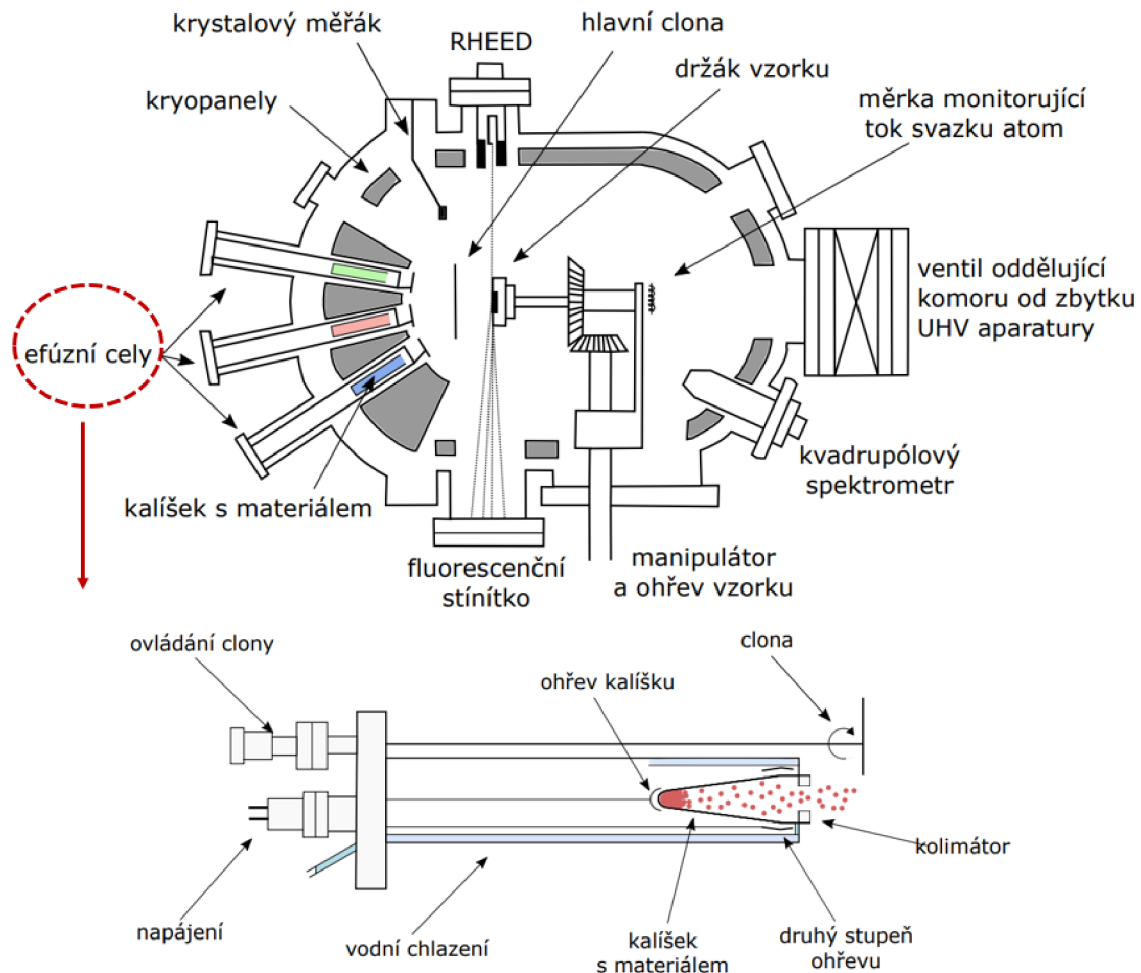
Schéma komory je znázorněného na obr. 4.1. Vzorek je uložen na ohřívaném držáku a chráněn hlavní clonou.

Důležitou součástí tvoří efúzní cely (obr. 4.1). Zvolený materiál je zde uložen ve formě pevné látky v kalíšcích. Ty jsou zahřívány na jednom nebo více místech, podle typu efúzní cely. Druhý stupeň ohřevu slouží k tepelnému rozkladu molekul na jednotlivé atomy a k omezení kondenzace par u otvoru kalíšku. Atomy opouští kalíšek vypařováním či sublimací a jsou vedeny skrze kolimátor formou úzkého svazku přímo do komory. Každá cely je opatřena ovladatelnou clonou, jejímž nastavením lze odstínit tok proudu částic a čas konkrétní depozice [54].

K ověření intenzity toku částic z efúzních cel slouží krystalový křemenný měřák. Jedná se o rezonátor, na který dopadají atomy deponovaného materiálu. V závislosti na hmotnosti atomů a ze změny rezonanční frekvence v čase lze zjistit rychlosti depozice.

Jednou z mála metod využívaných ke sledování průběhu depozice v reálném čase přímo v MBE komoře je RHEED (z anglického *Reflection High Energy Electron Diffraction*)[55]. Urychlené elektrony vylétávají z elektronového děla a dopadají pod malým úhlem na vzorek, kde dochází k jejich difrakci. Elektrony jsou opět zachyceny na fluorescenčním stínítku a ze vzniklého difrakčního obrazce lze určit krystalovou strukturu připravované vrstvy nebo rychlost růstu.

Pokud by bylo prokázáno, že optická odezva nanodráťů závisí na jejich geometrii, vedlo by



Obrázek 4.1: Schématické znázornění MBE aparatury, a efúzní cely. Převzato a upraveno z [53].

to ke vzniku nové optické metody. Metoda by byla schopna sledovat proces růstu v reálném čase. Došlo by k urychlení růstového procesu a k pokroku v přípravě nanostruktur v MBE komoře.

4.2 Rastrovací elektronový mikroskop

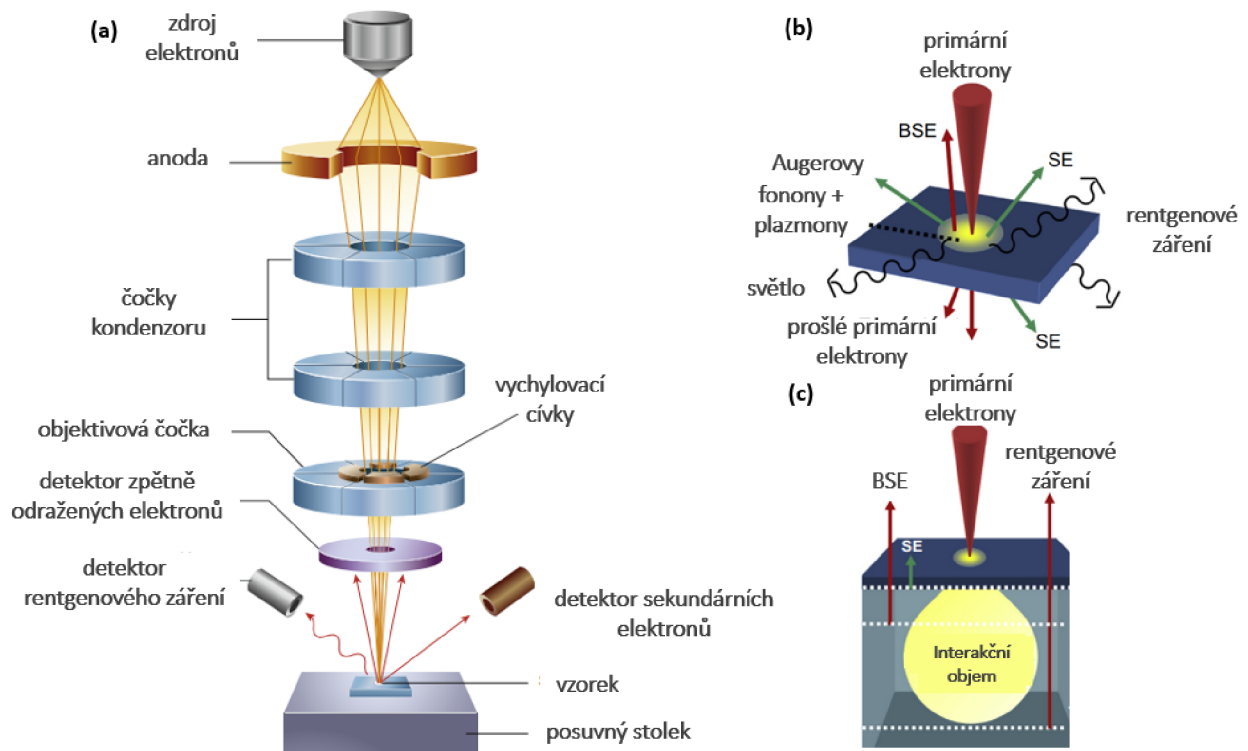
Přímé zobrazovací metody, mezi které řadíme rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM, z anglického *Scanning Electron Microscopy*), slouží ke studiu, vyhodnocení a zobrazení připravených nanostruktur. U elektronových mikroskopů dochází k fokusaci svazku elektronů pomocí elektromagnetických čoček (obr. 4.2). Ve srovnání s optickými mikroskopy mají elektronové mikroskopy vyšší schopnost rozlišení [56].

Primární elektronový svazek dopadající na povrch vzorku bývá urychlen na energie v rozsahu (0,5 – 30) keV a fokusován pomocí elektronové optiky do stopy o malém průměru. Při interakci dopadajícího svazku se vzorkem dochází k pružným a nepružným rozptylům. Výsledkem interakce je široké spektrum signálu, které nese mnoho informací o struktuře, topografii či

4.3. KONFOKÁLNÍ OPTICKÁ SPEKTROSKOPIE

materiálu vzorku. Zpětně odražené elektrony nesou informaci o atomovém čísle a topografii, kterou lze také zkoumat pomocí sekundárních elektronů. Prvkové složení lze sledovat pomocí rentgenového záření a augerových elektronů. Prošlé elektrony nesou informaci o struktuře tenkých vrstev (obr. 4.2).

Vizuálního výstupu z mikroskopu je dosaženo skenováním zaostřeného paprsku bod po bodu přes vzorek. Intenzita signálu je přiřazena jednotlivým pixelům a je vytvořen obraz ve stupních šedi.

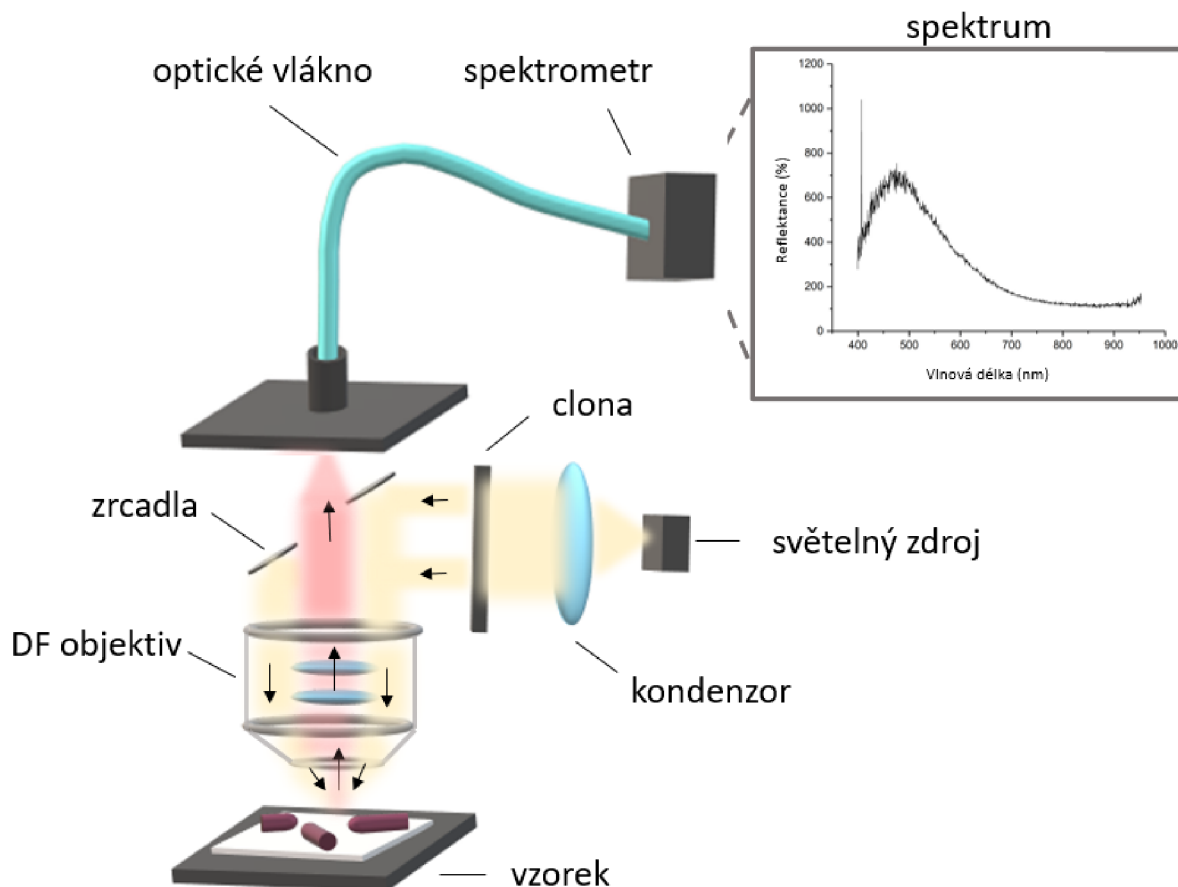


Obrázek 4.2: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu (a). Produkty interakce svazku s povrchem (b), (c). Převzato a upraveno z [56]

4.3 Konfokální optická spektroskopie

Pro optickou charakterizaci nanodráťů byla použita optická konfokální spektroskopie. Jedná se o metodu využívající k detekci optického signálu daleké pole. Základním principem je dopad fokusovaného světla na vzorek s nanoobjekty. Při měření v reflexní konfiguraci (obr. 4.3) dochází k zesílení intenzity pro vlnové délky odpovídající rozptylu světla a při měření v transmisní konfiguraci dochází k průchodu světla a k poklesu intenzity pro vlnové délky, které objekt nejlépe absorbuje nebo rozptyluje [57].

Výhodou reflexní konfigurace je rozptyl světla do všech směrů. Nevýhodou je velmi slabý signál získaný rozptylem, oproti signálu, který získáme při měření v transmisní konfiguraci spektroskopii ve světlém poli (BF, z anglického *Bright Field*).



Obrázek 4.3: Schéma konfokálního optického mikroskopu v reflexní DF konfiguraci.

Další možností je měřit rozptyl spektroskopii v temném poli (DF, z anglického *Dark Field*), kdy principem je odstínění původní osvětlující vlny a detekce pouze rozptýleného světla [58]. K osvětlení vzorku a detekci signálu se v transmisní konfiguraci využívají dva objektivy. Objektiv s větší numerickou aperturou využívá k osvětlení vzorku světelné kónické mezikruží, vzniklé centrálním zacloněním dopadajícího světla. Druhý objektiv následně detekuje pouze rozptýlený signál. V případě reflexní konfigurace je v první řadě objekt osvětlen kónickým mezikružím, vzniklé obvodovou částí DF objektivu. Středovou částí je následně sbírán signál rozptýlený.

K dosažení co nejmenší detekční oblasti lze využít konfokální optické spektroskopie. Metoda umožní separaci signálů z jednotlivých nanostruktur, čehož je dosaženo prostřednictvím malé apertury umístěné před detektorem.

Zdrojem bílého světla mohou být bílé LED zdroje či halogenové lampy. Výhoda halogenových lamp spočívá v širokospektrálním rozsahu, který je důležitý při měření LSP rezonance. Rozptýlený optický signál je skrze úzkou štěrbinu sbírán do aperturního optického vlákna a následně vlákna spektrometru. Změna šířky štěrbinu je jednou z možností, jak ovlivnit spektrální rozlišení. V případě změny šířky štěrbinu na menší, získáme vyšší spektrální rozlišení, ale nižší intenzitu signálu. Signál dopadá na CCD čip, který je nutno chladit pomocí Peltierova článku, z důvodů potlačení tepelného šumu ve spektrech.

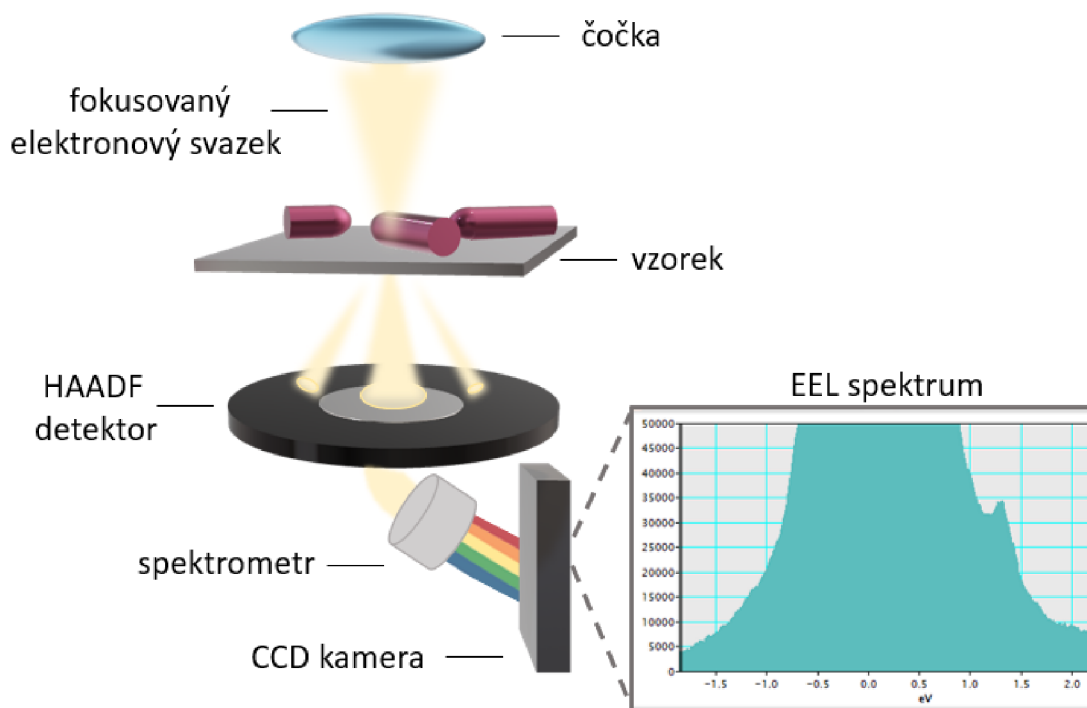
Vzniklá spektra jsou citlivá na řadu okolních vlivů. Zejména se jedná o tepelný šum či

šum vzniklý snižováním expoziční doby, aby nedocházelo k přesvícení detekčního čipu. K omezení chyb se využívá akumulace více spekter a následné podělení referenčním spektrem. Referenční spektrum musí tedy obsahovat signál získaný pouze z čistého substrátu.

4.4 Spektroskopie ztrát energie elektronů

Polaritony lze budít i pomocí elektron-elektronové interakce metodou spektroskopie energiových ztrát elektronů (EELS, z anglického *Electron Energy Loss Spectroscopy*) [59].

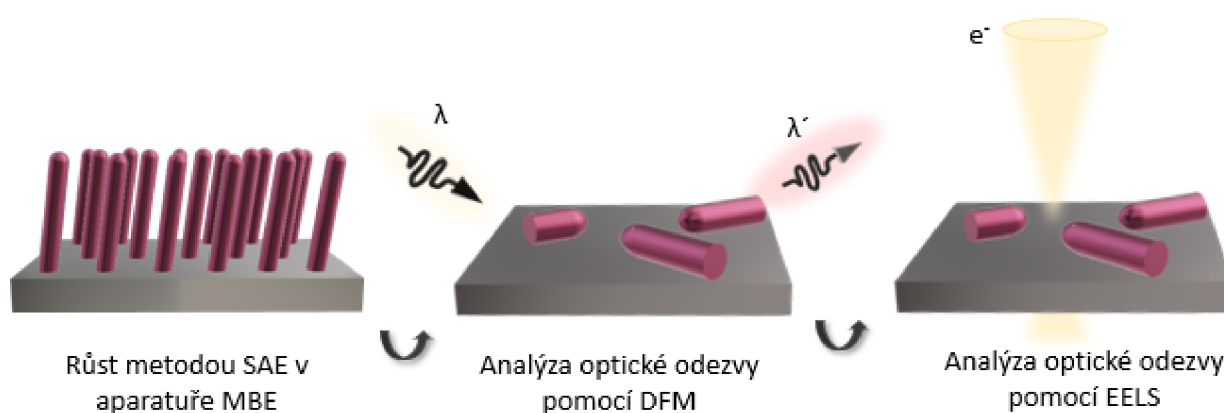
Princip metody je založen na interakci fokusovaného elektronového svazku se vzorkem. Dochází k elektron-elektronové interakci za výměny fotonu o energii $\hbar\omega$. Sledován je pokles energie elektronů prošlých vzorkem. Pravděpodobnost poklesu energie může být experimentálně určena jakožto počet elektronů se sníženou energií ku celkovému počtu. Dochází-li k vybuzení LPP, elektrony jsou zpomalovány jeho elektrickým polem [60]. Rastrováním svazkem po povrchu získáme rozložení elektrického pole lokalizovaného povrchového plazmonu vybuzeného na definované nanostruktuře a spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti ztrát sloužící k detekci rezonanční energie, při které je pravděpodobnost ztráty největší. Každému bodu mapy odpovídá jedno spektrum a různé pozice tak mohou mít odlišná spektra. Volba pozice je tak pro určení rezonanční frekvence zásadní. Metoda pomocí magnetického spektrometru třídí elektrony na základě jejich rychlostí, které jsou úzce spjaty s jejich energií. Dochází k rozštěpení původně fokusovaného svazku a následné detekci s využitím CCD kamery snímající intenzitu dopadu [61] (obr. 4.4).



Obrázek 4.4: Schéma měření EEL spekter.

5. Experimentální část

Praktická část bakalářské práce je rozdělena do třech větších etap, které na sebe chronologicky navazují (schématicky je proces znázorněn na obr. 5.1). V první etapě jde o nale-



Obrázek 5.1: Schématické znázornění postupu práce. I. etapa - růst InAs nanodrátek metodou SAE, II. etapa - analýza optické odezvy pomocí DFM a III. etapa - analýza optické odezvy pomocí EELS.

zení optimálních podmínek pro růst InAs nanodrátek metodou selektivní svazkové epitaxe v komoře MBE. Následuje studium morfologie vzorků a charakterizace rozměrů nanodrátek pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Druhá etapa je věnována optické charakterizaci nanodrátek pomocí konfokální spektroskopie. Ve třetí etapě je odezva měřena pomocí rastrovacího transmisního elektronového mikroskopu, metodou spektroskopie energiových ztrát elektronů. Zejména se jedná o studium vlivu délky nanodrátku na optickou rezonanci. Veškerá měření probíhala ve výzkumném centru CEITEC. Závěrem kapitoly je shrnutí a porovnání výsledků získaných v průběhu měření.

5.1 Příprava InAs nanodrátek metodou SAE

Jako substrát byl zvolen křemík krystalografické orientace (111), což zaručilo totožnou orientaci připravovaných drátů. Důvodem je preferovaný růst v rovinách (111). Velikost vzorku byla přizpůsobena rozměrům molybdenové paletky, která slouží k uchycení vzorku v MBE komoře. Čištění proběhlo pomocí acetonu a isopropanolu v ultrazvuku a následovalo očištění proudem dusíku. Na křemíkovém substrátu dochází po čistícím procesu k samovolné oxidaci

a vzniku nativní vrstvy oxidu křemičitého SiO_2 , která hraje podstatnou roli při růstu nanodrátů metodou SAE. Připravený substrát je vždy nutné upevnit na molybdenovou paletku, která je přenesena pomocí vakuového systému přímo do držáku MBE komory. Pro růst InAs nanodrátů metodou SAE existuje několik laditelných růstových parametrů, které můžeme rozdělit do dvou skupin:

Parametry ovlivňující strukturu dielektrické masky (před depozicí)

T_s teplota zahřívání substrátu před depozicí

t_s doba zahřívání substrátu

Parametry ovlivňující růst struktur InAs (depozice)

T_r ... teplota zahřívání substrátu při depozici

t_r ... doba růstu

Γ_{In} ... tok india

p_{As} ... parciální tlak arsenu

zkoumaný parametr

V následujících podkapitolách jsou tyto parametry uvedeny a je diskutován jejich vliv na růstový proces. Jedná se vždy o experimenty, kdy se mění pouze jeden z parametrů s cílem nalézt optimální nastavení. První etapa tedy směřovala k vytvoření vzorků s jednotnými rozměry nanodrátů. Cílem experimentů je nalezení optimálních růstových podmínek. Výsledný vzorek v ideálním případě pokrývají nanodráty různých průměrů a délek.

Po depozici následuje analýza vzorku pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu FEI Verios 460L. Při pohledu kolmo na povrch, se dráty nejeví jako kruhové útvary, protože rostou preferenčně do směrů (111) a použité substráty mají odchylku 4° od roviny (111) (záměrně způsobeno při výrobě).

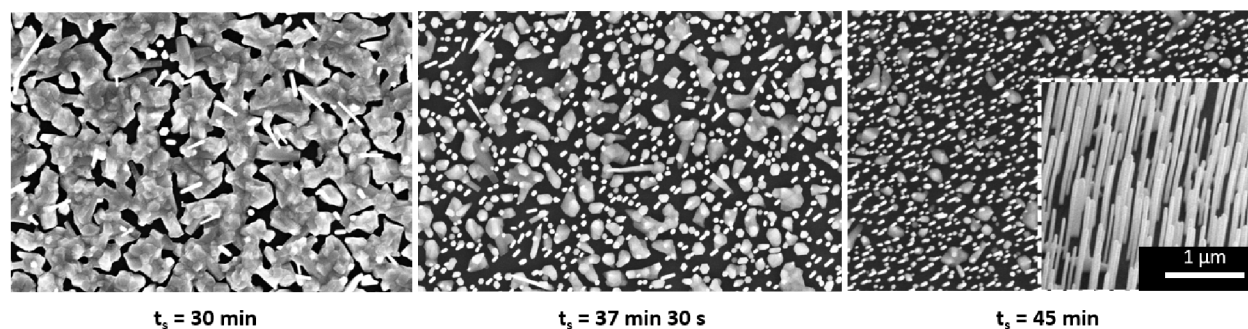
5.1.1 Vliv teploty a doby zahřívání vzorku

Vliv teploty a doby zahřívání vzorku řadíme mezi parametry, které ovlivňují strukturu vrstvy oxidu křemičitého SiO_2 . Při zahřátí se ve vrstvě tvoří malé otvory, které fungují jako nukleační centra a souvisí s typem výsledné struktury, která při depozici vzniká. Protože teplota a doba zahřívání jsou spjaté, byla pevně fixována hodnota T_s (teplota zahřívání substrátu) na 670°C .

Nastavení podmínek růstu první série:

Zahřívání vzorku	Depozice InAs
$T_s = 670^\circ\text{C}$	$T_r = 490^\circ\text{C}$
$t_s = \text{zkoumaný parametr}$	$t_r = 45 \text{ min}$
	$\Gamma_{In} = 7,6 \text{ \AA/min}$
	$p_{As} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Jak je patrné z obr. 5.2, při velmi krátké době (30 min) nestihne dojít k vytvoření nukleačních center dostatečných rozměrů. To má za následek růst převážně parazitních objemových struktur. S delším ohřevem dochází ke tvorbě nukleačních center a následnému růstu nanodrátů přímo na křemíkovém substrátu. Pro další experimenty byla zvolena doba zahřívání



Obrázek 5.2: Vliv doby zahřívání substrátu. Pro kratší doby ohřevu se jedná spíše o růst objemových krystalů (30 min). Se zvyšující se dobou ohřevu převažuje tvorba nanodrátů (45 min). Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° a 55° (detailní pohled) elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

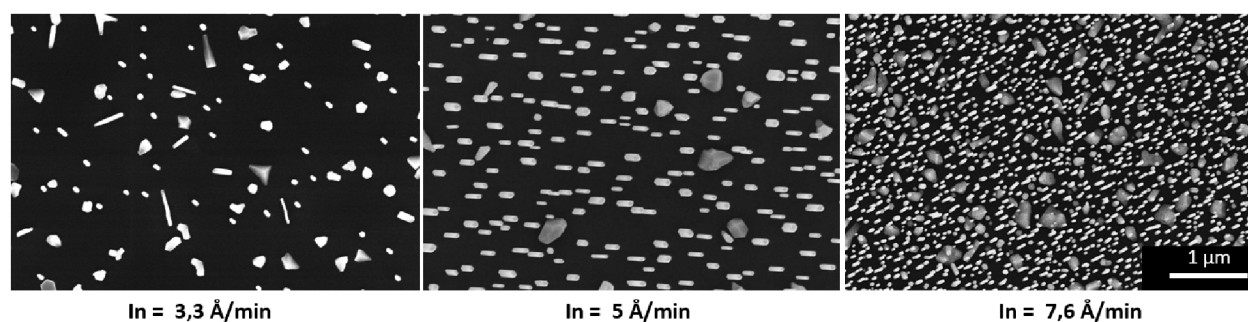
$t_s = 45$ min. Jedná se o vzorek s minimálním množstvím parazitních struktur a dostatečným pokrytím substrátu nanodrátů.

5.1.2 Vliv toku svazku india

Tok india lze korigovat pomocí dvoustupňového ohřevu kalíšku efúzních cel. S rostoucím počtem atomů roste pravděpodobnost nukleace na povrchu vzorku.

Nastavené podmínky pro druhou sérii experimentů:

Zahřívání vzorku	Depozice InAs
$T_s = 670^\circ\text{C}$	$T_r = 490^\circ\text{C}$
$t_s = 45$ min	$t_r = 45$ min
	$\Gamma_{In} = \text{zkoumaný parametr}$
	$p_{As} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar



Obrázek 5.3: Vliv toku india. Při malém toku india ($3,3 \text{ \AA}/\text{min}$) dochází převážně k růstu parazitních útvarů. Se zvyšujícím se tokem pozorujeme výskyt drátů se stejnou orientací směru růstu a ke snížení vzniku objemových struktur ($5 \text{ \AA}/\text{min}$). Dalším zvyšováním toku dochází k hustému pokrytí substrátu jak nanodrátů, tak objemovými krystaly. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

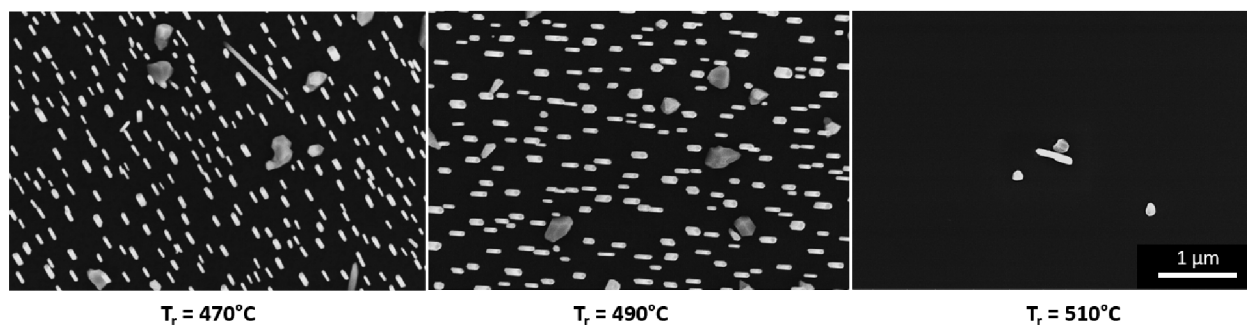
Dle výsledků provedených experimentů růst značně závisí i na toku india, kdy je směrodatný poměr toku india a arsenu. Bylo tedy nutné, pro srovnání výsledků, udržovat hodnotu toku

arsenu na přibližně stejné hodnotě po dobu všech experimentů. V případě nastavení toku india na $3,3 \text{ \AA}/\text{min}$ dochází k růstu drátů velmi zřídka a s různými směry růstu. Jedná se spíše o objemové krystaly. Se zvyšujícím se tokem dochází k rovnoměrnému pokrytí substrátu nanodrátů a k eliminaci parazitních struktur. V posledním experimentu série, při toku india $7,6 \text{ \AA}/\text{min}$, je pokrytí vzorku nanodrátů velmi husté a převažuje jednotný směr růstu (111). Opět se ale začíná i zvyšovat tvorba parazitních struktur. Pro optimální tok india byla tedy zvolena hodnota $5 \text{ \AA}/\text{min}$.

5.1.3 Vliv teploty substrátu během depozice

Zahřívání vzorku během depozice je nezbytné k dodání termodynamické energie atomům, které difundují po povrchu a následně dochází k nukleaci a tvorbě struktur. Experimentální podmínky třetí série:

Zahřívání vzorku	Depozice InAs
$T_s = 670 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_s = 45 \text{ min}$	$T_r = \text{zkoumaný parametr}$ $t_r = 45 \text{ min}$ $\Gamma_{In} = 5,0 \text{ \AA}/\text{min}$ $p_{As} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$



Obrázek 5.4: Vliv teploty substrátu během depozice. Vzorky jsou pro růstové teploty $470 \text{ }^\circ\text{C}$ a $490 \text{ }^\circ\text{C}$ téměř rovnoměrně pokryty nanodrátů. Se zvyšující se teplotou ($510 \text{ }^\circ\text{C}$) dochází k prodlužování difúzní délky atomů a poklesu tvorby nukleačních center. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

Na obr. 5.4 vidíme vzorky ze třetí série. Pro nízké teploty dochází k tvorbě nanodrátů kratších délek. Důvodem je menší difúzní délka atomů. Dochází k omezení pohybu atomů po stěnách drátů a ke tvorbě většího počtu nukleačních center, což vede ke tvorbě parazitních útvarů. Se zvyšující se teplotou klesá počet nukleačních center. Z toho důvodu byla vybrána hodnota růstové teploty $T_r = 490 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4 Optimální růstové podmínky

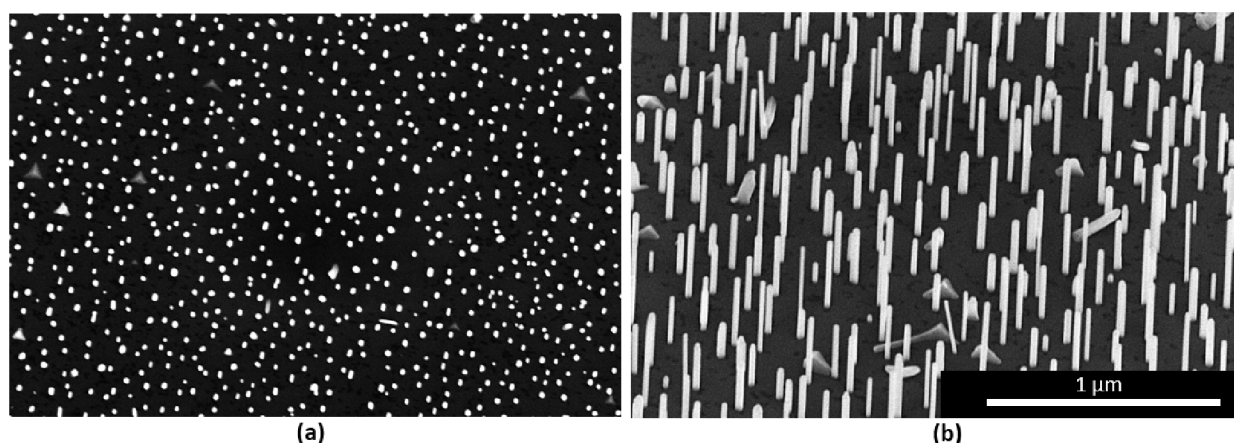
Cílem experimentálních sérií bylo nalezení optimálních podmínek pro růst InAs nanodrátů v aparatuře MBE. Po vyhodnocení všech experimentů byly zvoleny růstové parametry tak, aby vyrobené vzorky odpovídaly požadavkům pro následné měření optické odezvy. Jednalo

5.1. PŘÍPRAVA INAS NANODRÁTŮ METODOU SAE

se o vzorky s pokrytím substrátu nanodrátů různých průměrů, s minimálním zastoupením krystalických parazitních útvarů (obr. 5.5).

Výsledné optimální růstové podmínky:

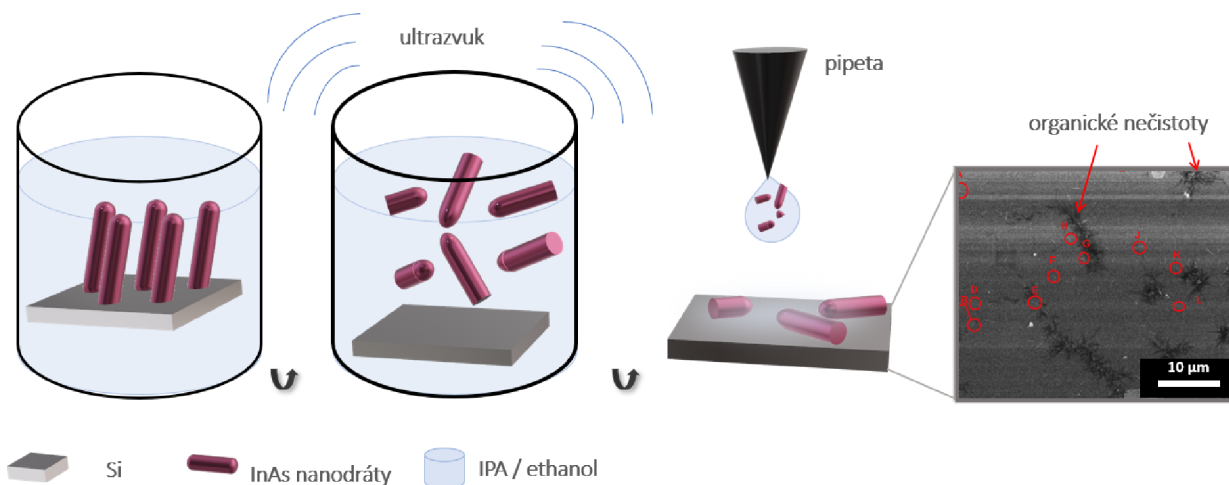
Zahřívání vzorku	Depozice InAs
$T_s = 670\text{ °C}$	$T_r = 490\text{ °C}$
$t_s = 45\text{ min}$	$t_r = 45\text{ min}$
	$\Gamma_{In} = 5,0\text{ Å/min}$
	$p_{As} = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$



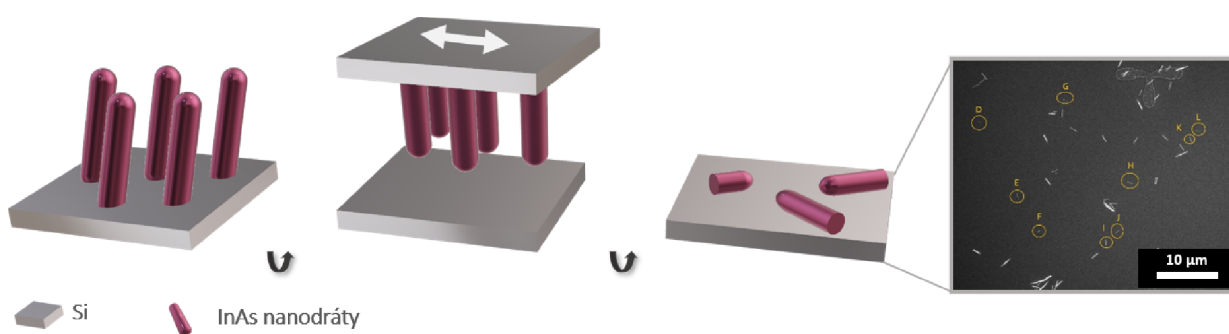
Obrázek 5.5: Vzorek InAs nanodrátů zvolený pro optickou charakterizaci. Jedná se o vzorek s rovnoměrnou hustotou pokrytí a s výskytem drátů různých délek a průměrů. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° (a) a 55° (b) elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

5.1.5 Příprava vzorků pro optická měření

Dalším krokem je přenesení jednotlivých drátů na čistý křemíkový substrát, či SiO_2 membránu pomocí dvou přístupů. První metoda spočívá v oddělení drátů od původního substrátu pomocí ultrazvuku. Vzorek je nejprve ponořen do isopropanolu nebo ethanolu, následně vložen do ultrazvuku, kde dochází k oddělení drátu od substrátu přímo do roztoku a následuje přenesení pomocí pipety na čistý křemíkový substrát, či SiO_2 membránu. Nevýhodou využití isopropanolu je, že vytváří organické nečistoty na vzorcích (obr. 5.6), což vede k nepřesným výsledkům optických měření. Při použití ethanolu k tvorbě organických sloučenin nedochází. Naopak se jedná o jedinou metodu vhodnou pro přenos drátů na SiO_2 membrány. Druhý postup přenosu je mechanický, třením vzorků o čistý substrát. Schematicky je proces znázorněn na obr. 5.7. Nedochází zde ke vzniku organických nečistot. Metoda není vhodná pro přenos drátů na membrány, mohlo by dojít k jejich mechanickému poškození a protržení.



Obrázek 5.6: Schématické znázornění přenosu drátů na čistý křemíkový substrát - pomocí vhodného roztoku a ultrazvuku. Nevýhodou je tvorba organických nečistot na povrchu substrátu. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.



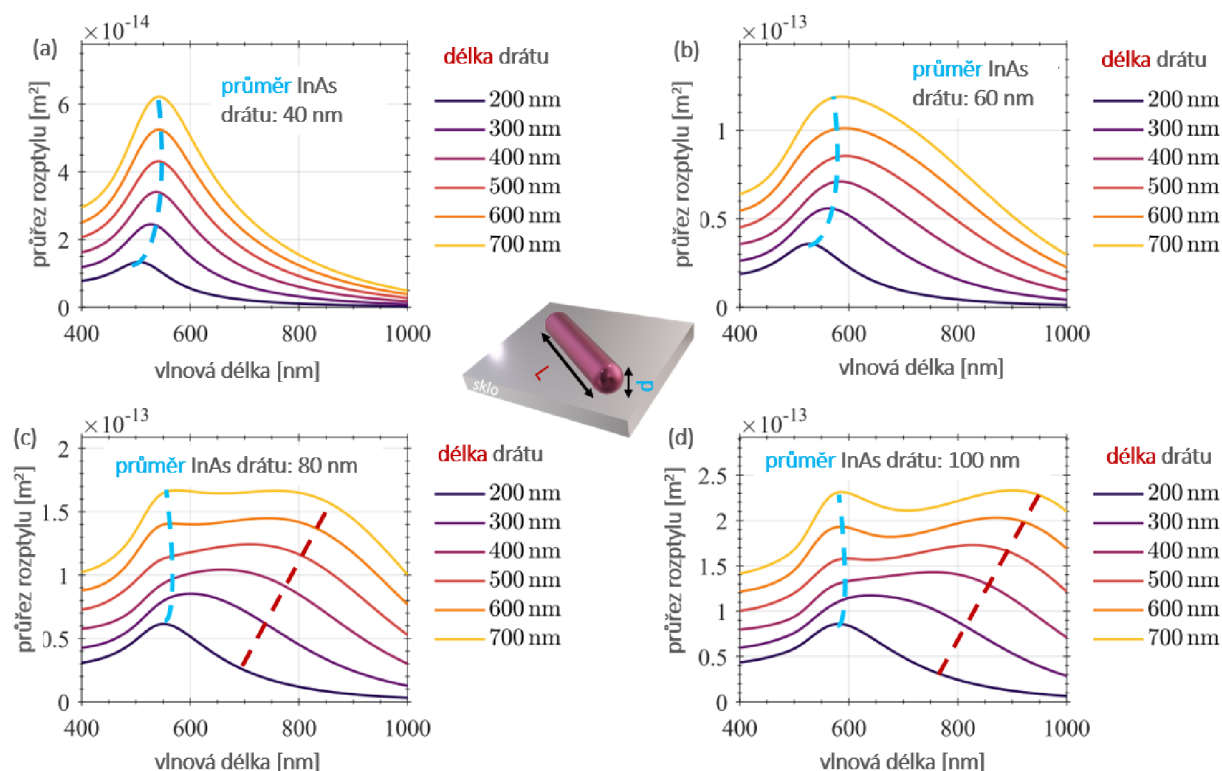
Obrázek 5.7: Schématické znázornění přenosu drátů na čistý křemíkový substrát - mechanicky. Metoda není vhodná pro přenos drátů na membrány, mohlo by dojít k mechanickému poškození a protržení. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

5.2 Optická charakterizace InAs nanodrátů

Následující experimentální část bakalářské práce je věnována optické charakterizaci. Úvodem jsou zmíněny numerické simulace, které byly vytvořeny Ing. Martinem Hronem. Tyto simulace jsou podmětem pro měření a analýzu optické odezvy v závislosti na geometrii InAs nanodrátů.

5.2.1 FDTD numerické simulace

Pro vytvoření simulací a výpočet rozptýleného signálu byla využita metoda konečných diferencí v časové oblasti (FDTD, z anglického *Finite Difference Time Domain*). Metoda je využívána pro numerické simulace složitých geometrických struktur. Nástrojem jsou především Maxwellovy rovnice, kdy dochází k jejich diskretizaci v prostoru, i čase [62]. Metoda je hojně využívána pro simulace lokalizovaných povrchových plazmonů daných materiálem [63]. Předpokladem pro vznik LPP je záporná reálná část dielektrické funkce a velmi slabé tlumení dopadajícího záření materiálem. Tato podmínka je splněna, pokud imaginární část dielektrické funkce materiálu nabývá svého minima. Jak je patrné z imaginární části dielektrické funkce InAs (obr. 2.1), funkce nabývá lokálního minima v oblasti kolem 5 eV.



Obrázek 5.8: FDTD numerické simulace rozptylu InAs nanodrátů na skleněném substrátu. Závislost rozptýleného světla v závislosti na geometrii nanodrátů. Simulované délkové rozměry byly (200 - 700) nm. Příčné rozměry: (a) 40 nm, (b) 60 nm, (c) 80 nm a (d) 100 nm. Simulace byly vytvořeny Ing. Martinem Hronem.

Na obr. 5.8 vidíme simulace rozptýleného světla od jednotlivých InAs nanodrátů (na skleně-

ném substrátu) různých průměrů (40-100) nm a délek (200-700) nm. Ve spektrech můžeme pozorovat dvě odlišná intenzitní maxima.

Poloha prvního maxima, vyskytující se v rozmezí 400 nm až 500 nm, závisí na příčném rozměru nanodrátu. Druhá poloha rozptylového maxima silně závisí na podélnému rozměru nanodrátu. V obou případech není závislost dána čistě jedním z rozměrů. Zaměříme-li se na polohu prvního píku, například pro drát s průměrem 40 nm, je zde také patrný posun píku v závislosti na délce nanodrátu. Tento posun je pozorovatelný jen pro velmi krátké dráty s délkou do 300 nm.

Výskyt druhého rezonančního maxima ve VIS oblasti je podmíněn také průměrem drátů. Pro tenké dráty (40,60) nm se pík ve spektrech nenachází, je tedy charakteristický pro dráty větších průměrů (80,100) nm.

K analýze optické odezvy byla nejprve využita konfokální optická spektroskopie.

5.2.2 Konfokální spektroskopie

V první řadě pro ověření teoretických předpovědí byly charakterizovány vzorky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Důvodem byla nutná znalost rozměrových charakteristik pro další kroky vyhodnocení optické odezvy, srovnání výsledků a nalezení závislosti. Optická spektra byla nejprve naměřena pomocí DF konfokální optické spektroskopie, využívající k detekci daleké pole. Před samotným měřením bylo zapotřebí zchladit kameru na $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Důvodem je eliminace signálu pozadí. Jedná se o signál generující se na CCD kameře, který získáme měřením se zavřenou vstupní štěrbinou spektrografu. Pro přesnější výsledky experimentu a omezení šumu je zapotřebí hodnotu pozadí odečíst od každého měření optické odezvy nanostuktur.

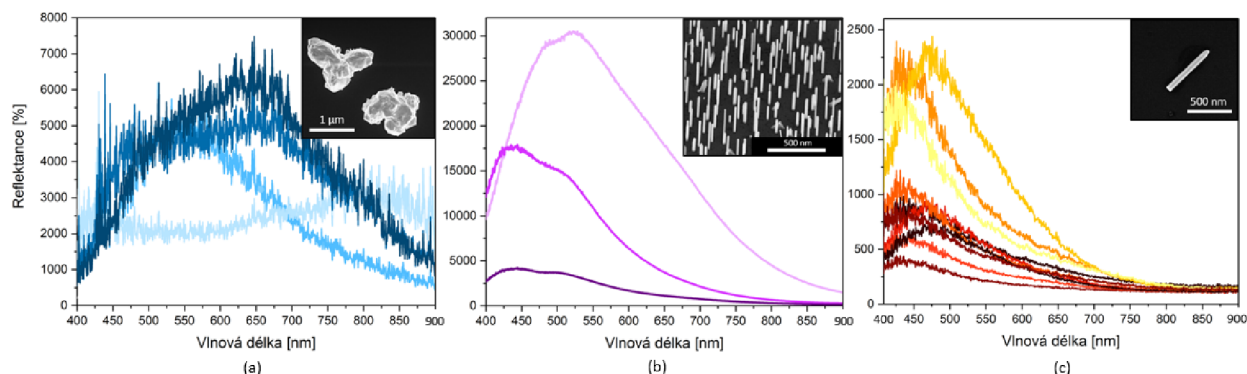
Dále je nutné měření referenčního spektra, kterým se výsledný signál podělí. Referenčním spektrem rozumíme signál, získaný přímo z čistého substrátu. Výsledkem procesu je tedy relativní intenzita rozptylu na nanostrukturách. Veškeré předešlé kroky jsou automaticky prováděny při každém opakování měření prostřednictvím programu Andor Solis.

Informaci o velikosti stopy snímání, lze získat zavedením optického vlákna do osvětlení. Z podstaty konfokální detekce dochází na povrchu vzorku k zobrazení stopy kruhového tvaru. Tato stopa odpovídá velikosti detekční stopy a lze ji změřit.

Samotné měření je ovlivněno správným nastavením šířky vstupní štěrbinu spektrografu, počtu cyklů expozice a expozičního času. Parametry byly pro jednotlivá měření nastaveny na stejné hodnoty pro srovnatelné vyhodnocení výsledků. Šířka štěrbinu byla nastavena na $1000\text{ }\mu\text{m}$ s expozičním časem 1 sekundy a počtem 25 cyklů pro každý experiment. Celkový expoziční čas 25 sekund byl dostačující i pro získání optické odezvy ze samostatných, volně ležících nanodrátů.

Na obr. 5.9 lze vidět výsledky měření, které bylo cíleno na měření optické odezvy různých InAs struktur. Důvodem bylo vyloučení faktu, že měřená optická odezva má pouze materiálový charakter a není tedy závislá na geometrii struktury. Mezi zkoumané vzorky patřily krystalové struktury různých tvarů a velikostí, pole kolmo rostlých nanodrátů a jednotlivé dráty ležící na křemíkovém substrátu.

V prvním grafu lze pozorovat optickou odezvu krystalových struktur. Jedná se o struktury

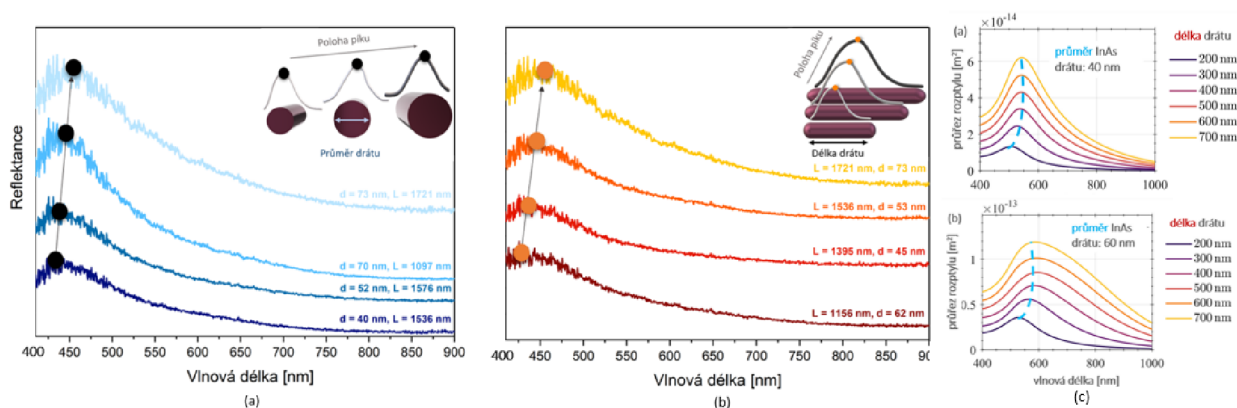


Obrázek 5.9: Graf znázorňující optickou odezvu InAs nanostruktur různých tvarů (a), odezvu od pole nanodrátů různých délek a průměrů (b) a odezvu jednotlivých nanodrátů ležících na křemíkovém substrátu (c). Spektra byla pořízena přístrojem Nanonics Imaging MV 4000 a snímky struktur byly pořízeny pod náklonem 0° a 55° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

s velikostí (1-6) μm . Poloha intenzitního maxima se mění v závislosti na struktuře v celé škále viditelného světla od 400 nm do 760 nm. Pokud by se jednalo o pík, který odpovídá pouze materiálovým vlastnostem, jeho poloha by nezávisela na změně geometrie struktury a průběh optické odezvy by byl stále téměř totožný. Pokud sledujeme optickou odezvu pole InAs nanodrátů, lze si všimnout, že pro různé parametry pole, s dráty odlišných rozměrů, se průběh optické odezvy od sebe výrazně neliší. Pouze dochází k posunu polohy intenzitního maxima a ke změně intenzity signálu. Jedná se již o struktury s téměř totožnou geometrií, kdy se mění pouze základní rozměry (délka drátů, průměr drátů).

Začneme-li se zabývat pouze jednotlivými dráty, průběh optické odezvy zůstává téměř identický, což potvrzuje fakt, že se jedná o optickou odezvu závislou na geometrii válcové struktury (obr. 5.9). Lze se tedy zaměřit na změnu polohy maxima v závislosti na průměru a na délce nanodrátu. Jak již bylo zmíněno v podkapitole 5.2.1, na změnu má vliv jak příčný, tak i podélný rozměr. Tento fakt potvrzují i výsledky měření zpracované v grafech na obr. 5.10. Vlevo vidíme srovnání optické odezvy drátů v závislosti na jejich průměru a uprostřed graf výsledků zpracovaný v závislosti na délce drátů, kdy s rostoucím rozměrem dochází k posunu intenzitního maxima směrem k vyšším vlnovým délkám. V obou případech dochází zároveň i ke změně velikosti druhého rozměru. Nelze tedy s přesností určit charakter posouvajícího se píku. Vzhledem k délce analyzovaných drátů (delší než $1 \mu\text{m}$) je vliv délkového rozměru velmi malý a posun píku je přisuzován spíše závislosti na jejich průměru. Vpravo vidíme pro srovnání výsledky numerických simulací. Pík měřený experimentálně se vyskutekuje v rozmezí nižších vlnových délek, než pík ze simulací. Tento rozdíl může být zapříčiněn rozdílným vlivem použitého substrátu (simulace - sklo, experiment - křemík). Bylo by zapotřebí připravit dráty jednotných průměrů, nebo délek a pozorovat vliv pouze jednoho z rozměrů. Tohoto požadavku lze obtížně dosáhnout zvolenou růstovou metodou.

V navazujícím výzkumu by bylo vhodné uvažovat například o metodách růstu pomocí šablon, kdy je průměr drátů definován rozměry šablony. Pro objasnění fyzikální podstaty spekter jednotlivých nanodrátů, bylo provedeno další měření. Jednalo se o spektroskopii ztrát energie elektronů (EELS), kdy k vybuzení elektrické pole dochází prostřednictvím elektron –



Obrázek 5.10: Graf znázorňující optickou odezvu jednotlivých InAs nanodrátů v závislosti na jejich geometrii: závislosti polohy píku na průměru drátu (a), na délce drátu (b). Výsledky numerických simulací pro srovnání s experimentálními výsledky (c). Spektra byla pořízena přístrojem Nanonics Imaging MV 4000.

elektronové interakce.

5.2.3 EELS

Zpracování naměřených spekter spočívá v odstranění píku, který odpovídá nulovým ztrátám energie elektronů, tzv. zero-loss peak (ZLP). Pík částečně překrývá píky odpovídající nízkoenergiovým plazmonovým módům. Krom ZLP a píků odpovídajících plazmonovým módům můžeme ve spektrech detekovat píky odpovídající energiovým přechodům valenčních elektronů, lokalizovaných uvnitř zkoumané struktury. Klasický postup tedy sestává z odečtení vlivu pozadí (včetně ZLP) a následného zpracování získaných píků. Ke zpracování dat slouží program DigitalMicrograph společnosti Gatan. Postup základního odečtu pozadí a zpracování je znázorněn na obr. 5.11. Základní odečet je dostačující pro analýzu energie píku, jeli o intenzitu píku, je třeba především spektrum normovat a přepočítat intenzitu na veličinu úměrnou ztrátové pravděpodobnosti.

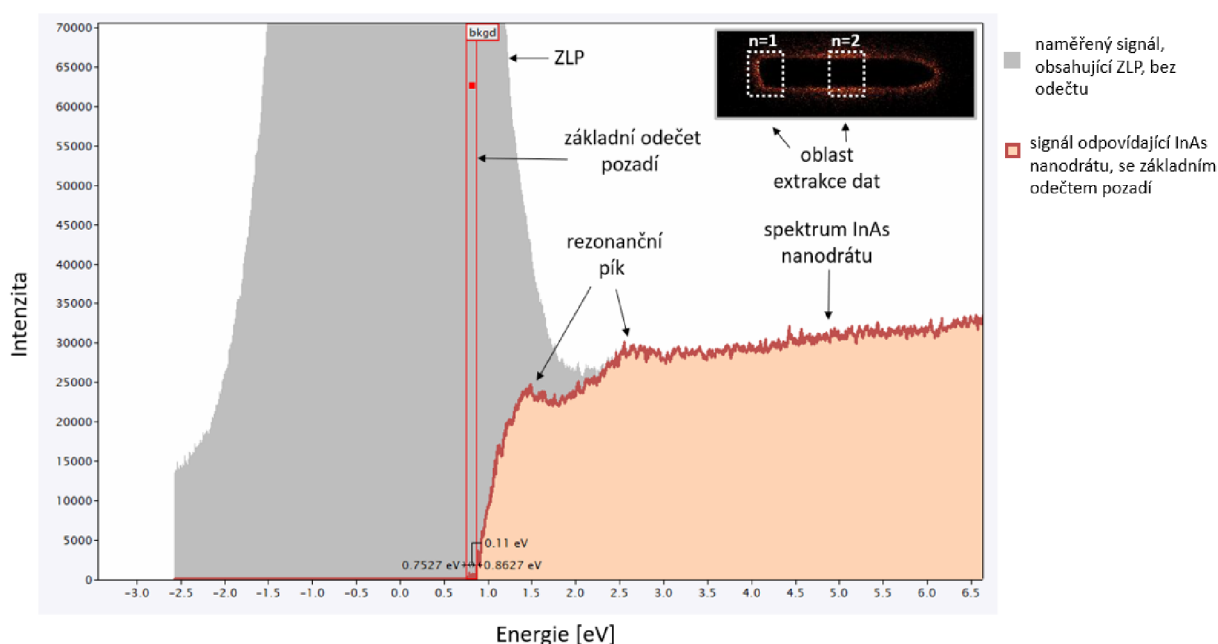
Další možností je analýza rezonancí prostřednictvím spektrálních map. Samotná extrakce píků je možná z celé oblasti měření. Výhodnější je extrakce dat pouze z oblastí, kde předpokládáme maximální hodnotu ztrátové pravděpodobnosti. Nejčastěji se jedná o oblast okrajů nanodrátů, či z jejich středu v závislosti na daném harmonickém módu. Taktéž je nutné extrahovat data z membrány a před vyhodnocením spektra normalizovat vůči stále stejnému, předem zvolenému intervalu, který obsahuje celý ZLP.

Vytvořené spektrální mapy obsahují v každém pixelu integrální hodnotu hustoty pravděpodobnosti ztráty energie elektronu, vypočtenou pro daný energiový interval. Nejprve vytvoříme mapu na intervalu, který zhruba odpovídá šířce zkoumaného píku. Šířka intervalu se pohybuje řádově okolo (0,1 - 0,2) eV, přičemž se jedná o přibližnou hodnotu šířky rezonančního píku. Dále je nutné vytvořit mapu na energiovém intervalu (-1, 1) eV, která odpovídá intenzitnímu rozložení píku nulových ztrát elektronů. Abychom extrahovali rezonanční píky s větší přesností, podělíme mapu, odpovídající rezonancím, mapou příslušející nulovým ztrátám. Popsaný proces umožní sledování buzených harmonických podélných módů nanodrátů.

5.2. OPTICKÁ CHARAKTERIZACE INAS NANODRÁTŮ

Dráty byly pomocí ultrazvuku odděleny od substrátu a v ethanolu přeneseny na SiO₂ membránu (obr. 5.6). Tímto procesem byla zajištěna detekce signálu drátů několika různých průměrů a délek. V první řadě měření cílilo na dráty kratších délek (200-700 nm). Dále měření probíhalo pro různé délkové rozměry k posouzení vlivu geometrie na měřenou odezvu a nalezení případné závislosti.

Na obr. 5.11 vidíme spektrální odezvu drátu odpovídající prvnímu a druhému podélnému módu. Jedná se o základní zpracování dat, které je uvedeno z toho důvodu, že je zde zřetelný pík odpovídající druhému módu. První mód byl rozpoznatelný pouze u několika drátů, oproti druhému módu je intenzitně slabší. Slabá intenzita a průběh odezvy spíše poukazuje na vznik Mieho rezonancí než plazmonických módů.

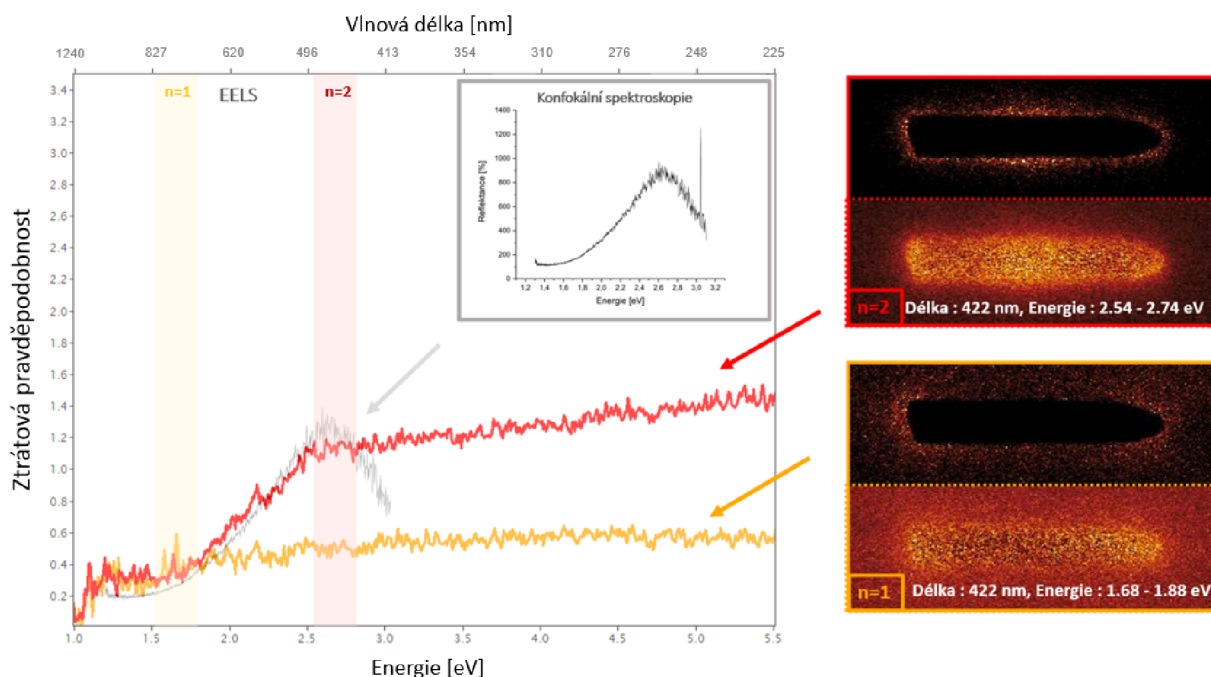


Obrázek 5.11: Postup základního odečtu pozadí a zpracování dat: na obrázku je znázorněno EEL spektrum InAs nanodrátu s odečtem vlivu pozadí. Základní odečet je dostačující pro analýzu energie píku. Data byla měřena Ing. Michalem Horákem Ph.D. pomocí skenovacího transmisního elektronového mikroskopu od firmy Thermo Fisher Scientific - Titan Themis 60-300 cubed. Ke zpracování dat byl používán program DigitalMicrograph společnosti Gatan.

V případě Mieho rezonancí dochází k polarizaci dielektrika a ke vzniku Maxwellova posuvného proudu v důledku vychýlení náboje vlivem vnějšího pole. Podíváme-li se na dielektrickou funkci InAs nanodrátů, uvedenou na obr. 2.1, tak lze nanodráty ve viditelné oblasti považovat za dielektrické nanoantény. Důvodem je vysoká kladná hodnota reálné části a nízká hodnota imaginární části dielektrické funkce. Je zde ale patrný i prudký nárůst imaginární složky, kdy začíná docházet k absorpci materiálem. Z toho důvodu je velmi obtížná extrakce rezonančních píků ze spekter. Podobný jev byl pozorován i při EELS měření na křemíkových nanostrukturách [64].

5.2.4 Diskuze výsledků optické charakterizace

Srovnáme-li výsledky měření pomocí konfokální spektroskopie a spektroskopie ztrát energie elektronů, lze říci, že si jednotlivá měření odpovídají. Na obr. 5.12 jsou provnány optické odezvy drátu s průměrem 70 nm a délkou 422 nm. Intenzitní maximum naměřené konfokálním mikroskopem odpovídá poloze píku druhého módu. Nyní lze i odůvodnit rychlý pokles píku v DFM spektrech, který je nejspíše způsoben limitem optického přístroje a poklesem výkonu detektoru pod 450 nm. Ze znalosti dielektrické funkce (vliv absorpce) a výsledků měření EEL spekter je předpokládán i výskyt signálu směrem k vyšším hodnotám energie (nižším hodnotám vlnové délky).

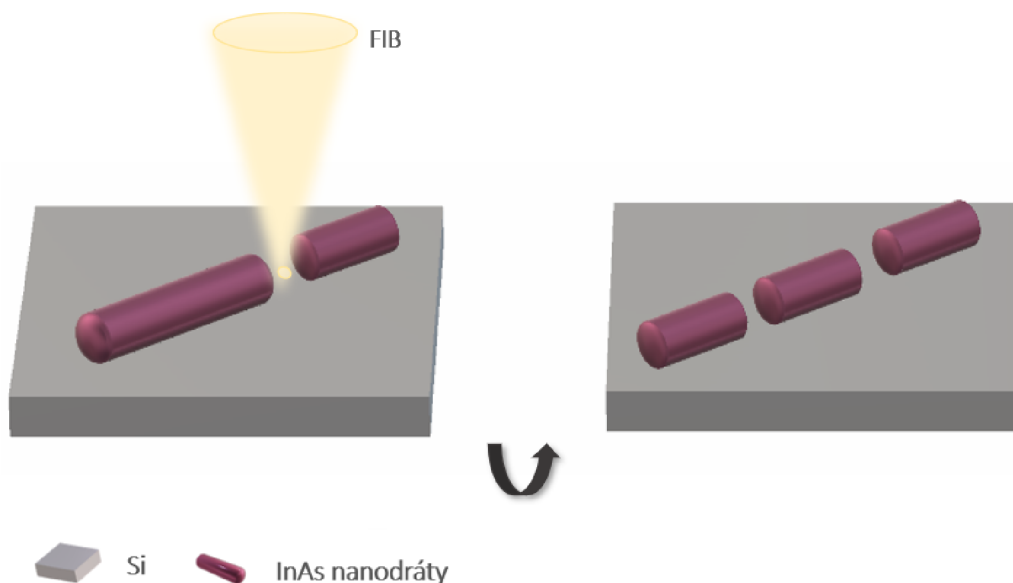


Obrázek 5.12: Srovnání výsledků obou metod: v grafu je vynesena optická odezva měřená konfokální spektroskopií (šedá) a odezva získaná pomocí spektroskopie ztrát energie elektronů (žlutá - první mód, červená - druhý mód) s odpovídající spektrální mapou harmonického módu. Jedná se pouze o srovnání polohy píků, nikoliv o srovnání jejich intenzit. Pík naměřený konfokálním mikroskopem odpovídá poloze píku druhého módu. První mód je ve spektrech velmi slabý, což odpovídá podstatě Mieho rezonancím. Data byla měřena Ing. Michalem Horákem Ph.D. pomocí skenovacího transmisního elektronového mikroskopu od firmy Thermo Fisher Scientific - Titan Themis 60-300 cubed. Ke zpracování dat byl používán program DigitalMicrograph společnosti Gatan.

Z grafu je také patrné, že signál odpovídající prvnímu harmonickému módu je znatelně slabší. Nabízí se tedy provést experimenty zesilující tento signál. Jedním z možných přístupů je zesílení optické odezvy detekcí většího množství drátů jednotných rozměrů. Aby byla opravdu zajištěna jednotnost v délce a tloušťce drátu, byl drát nařezán na stejně dlouhé části pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB, z anglického *Focus Ion Beam*), jak je schématicky znázorněno na obr. 5.13.

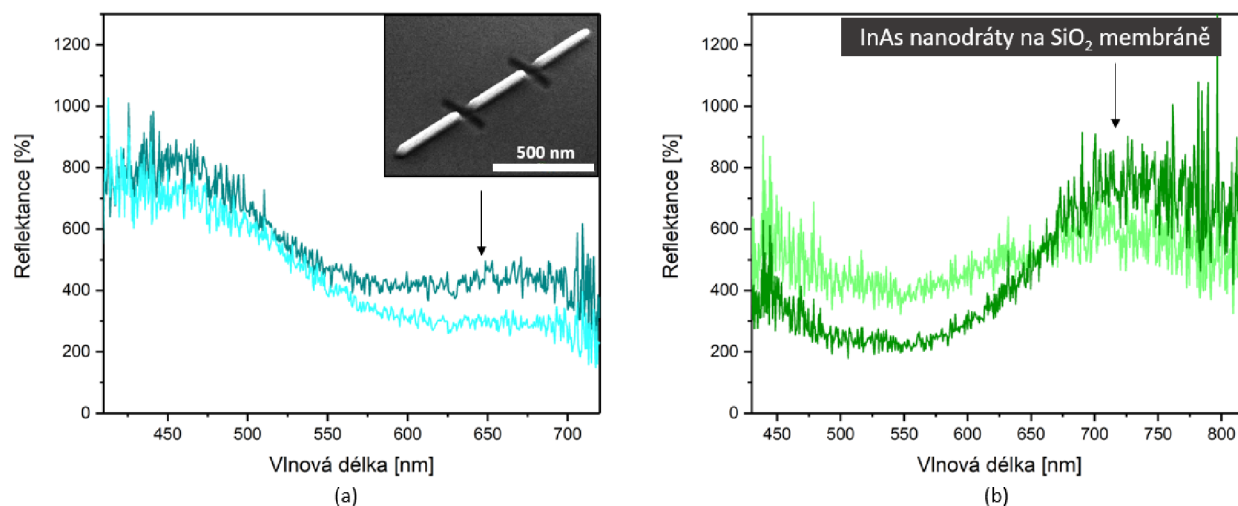
Na Obr. 5.14 je znázorněna optická odezva FIBem nařezaných nanodrátů. Je zde již patrný

5.2. OPTICKÁ CHARAKTERIZACE INAS NANODRÁTŮ



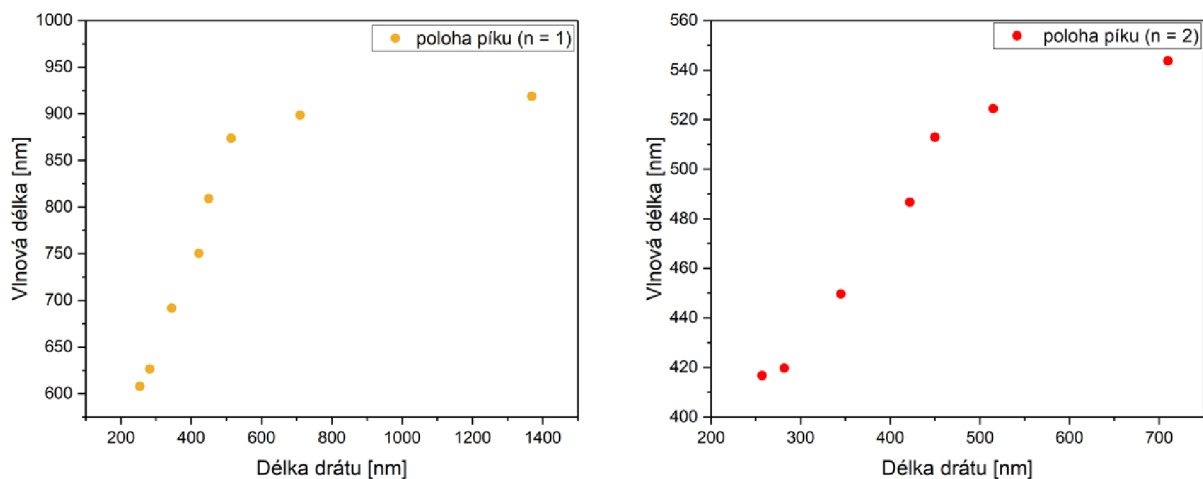
Obrázek 5.13: Schématické znázornění procesu řezání nanodrátů na stejně dlouhé části pomocí fokusovaného iontového svazku.

výskyt i druhého píku, z důvodu zesíleného elektrického pole. V grafu je také vynesena optická odezva z konfokálního mikroskopu nanodrátu ležícího na SiO_2 membráně. Opět zde pozorujeme přítomnost i druhého píku, který se vyskytuje v oblasti vyšších vlnových délek. Lze tedy předpokládat, že značnou roli v měření optické odezvy hraje typ zvoleného substrátu.



Obrázek 5.14: Optická odezva drátů nařezaných pomocí FIBu (a) a drátů ležících na SiO_2 membráně (b). Výskyt dvou intenzitních maxim ve spektrech vlivem zesíleného optického signálu.

V poslední řadě byla zpracována závislost polohy píku prvního ($n=1$) a druhého módu ($n=2$) na délce nanodrátů (obr. 5.15). Výsledky jsou uvedeny pro dráty téměř srovnatelných průměrů (60–70) nm. Pokud provedeme srovnání s výsledky z numerických simulací, lze si všimnout, že pro delší dráty nedochází již k téměř žádnému posunu polohy píku, na což bylo nejprve poukázáno v simulacích a následně experimentálně ověřeno. Co se týče přesné polohy píku, experimentální výsledky se mírně liší od výsledků získaných z numerických simulací. Jak již bylo výše zmíněno, důvodem může být vliv použití odlišných substrátů.



Obrázek 5.15: Graf mapující polohu rezonančního píku prvního (vlevo) a druhého (vpravo) harmonického módu v závislosti na délce nanodrátu. S rostoucí délkou drátu dochází k posunu píku směrem k vyšším vlnovým délkám.

Závěr

Bakalářská práce je věnována přípravě a charakterizaci optických vlastností InAs nanodrátů v závislosti na jejich geometrii. Teoretická část práce nejprve pojednává o polovodičových materiálech a důraz je kladen na polovodiče typu III-V. Dále jsou v práci rozebrány mechanismy přípravy nízkodimenzionálních struktur, s důrazem na metody, využívané k přípravě nanostruktur v aparatuře MBE. Práce je především zaměřena na metodu selektivní svazkové epitaxe, která je vhodná pro následnou optickou charakterizaci.

V druhé kapitole je rozebrána vliv a interakce dopadajícího elektromagnetického záření s pevnou látkou. Optická odezva, vznikající důsledkem interakce, je dána geometrií, krystalovou a atomovou strukturou daného materiálu. Nutností pro analýzu optické odezvy materiálu je znalost průběhu reálné a imaginární části dielektrické funkce. V práci je uvedena dielektrická funkce InAs a na základě toho, vysvětlena fyzikální podstata optické odezvy InAs.

Následující kapitola pojednává o metodách měření optické odezvy nanodrátů v závislosti na jejich geometrii v odborné literatuře. Existující metoda, sledování růstu nanodrátů v reálném čase [49], je založena na pozorování konstruktivní a destruktivní interference, ke které dochází mezi světlem odraženým na vrcholu nanodrátu a na rozhraní nanodrátu a substrátu. Experimentálním měřením efektivního indexu lomu pro dané pole nanodrátů lze tento interferenční signál převést přímo na délku nanodrátu. Jedná se ovšem o jiný typ růstové metody (MOVPE) s využitím předem definovaných růstových šablon, čímž je zaručen růst nanodrátů jednotných průměrů. V případě hustých polí s dráty kratších délek (500 nm), metoda naráží na limit. Optická odezva dlouhých nanodrátů může být často popsána efektivním indexem lomu, ale u nanodrátů o délce srovnatelné s vlnovou délkou odezvy, tento přístup využít nelze.

V praktické části práce jsou prezentovány nejprve výsledky vedoucí k nalezení optimálních růstových podmínek v aparatuře MBE. Experimenty jsou koncipovány tak, že v rámci jednotlivých sérií je analyzován vždy jeden růstový parametr a jeho vliv na vznikající struktury. Výsledkem je souhrn růstových parametrů selektivní svazkové epitaxe, při kterých dochází k růstu drátů různých délek a průměrů. Ze znalosti imaginární části dielektrické funkce plyne, že ve viditelné oblasti dochází k nárůstu absorpce světla materiálem. Z toho důvodu jsou v optické experimentální části nejprve uvedeny výsledky, které vylučují pouze materiálový charakter měřeného rezonančního píku. Následně je ukázáno, že pík odpovídající válcové geometrii struktury závisí jak na průměru, tak i na délce drátů. Fyzikální podstata odezvy je zdůvodněna v části s výsledky ze spektroskopie ztrát energie elektronů. Na základě srovnání obou optických metod, FDTD numerických simulací a znalosti uvedené dielektrické funkce se předpokládá, že měřená odezva odpovídá Mieho rezonancím, které jsou taktéž závislé na

geometrii struktury.

Bakalářská práce podává přehled o vlivu geometrie nanodrátů na jejich optickou odezvu v oblasti viditelného spektra. Díky získaným výsledkům lze navrhnout kroky pro navazující výzkum, zaměřený na vývoj nové optické metody – monitorování rozměrů nanodrátů přímo při růstu. Stěžejní rozšíření práce bude zaměřeno na charakterizaci optické odezvy drátů totožných průměrů s proměnlivou délkou a naopak, aby byl zkoumán vliv pouze jednoho rozměru. Optická odezva bude analyzována pomocí další metody, a to infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Navazujícím cílem je automatizovat a zlepšit zpracování EEL spekter, pro zlepšení přesnosti, sjednocení všech výsledků a zkrácení doby potřebné ke zpracování spekter.

Literatura

- [1] GARNETT, E.; MAI, L.; YANG, P. Introduction: 1D nanomaterials/nanowires. *Chemical reviews*, ročník 119, č. 15, 2019: s. 8955–8957, Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00423](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423).
- [2] DAI, X.; ZHANG, S.; WANG, Z.; aj. GaAs/AlGaAs nanowire photodetector. *Nano letters*, ročník 14, č. 5, 2014: s. 2688–2693, Dostupné z DOI: [10.1021/nl5006004](https://doi.org/10.1021/nl5006004).
- [3] CUI, Y.; WANG, J.; PLISSARD, S. R.; aj. Efficiency enhancement of InP nanowire solar cells by surface cleaning. *Nano letters*, ročník 13, č. 9, 2013: s. 4113–4117, Dostupné z DOI: [10.1021/nl4016182](https://doi.org/10.1021/nl4016182).
- [4] MIKHAILOVA, M.; MOISEEV, K.; YAKOVLEV, Y. P. Discovery of III–v semiconductors: physical properties and application. *Semiconductors*, ročník 53, č. 3, 2019: s. 273–290, Dostupné z DOI: [10.1134/S1063782619030126](https://doi.org/10.1134/S1063782619030126).
- [5] CHUANG, S.; GAO, Q.; KAPADIA, R.; aj. Ballistic InAs nanowire transistors. *Nano letters*, ročník 13, č. 2, 2013: s. 555–558, Dostupné z DOI: [10.1021/nl3040674](https://doi.org/10.1021/nl3040674).
- [6] ABED, F. A.; ALI, L. M. Investigation the absorption efficiency of GaAs/InAs nanowire solar cells. *Journal of Luminescence*, ročník 237, 2021: str. 118171, Dostupné z DOI: [10.1016/j.jlumin.2021.118171](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118171).
- [7] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Hoboken: John Wiley Sons, 2005, ISBN 0-471-68057-5.
- [8] DAVIES, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, ISBN 0-521-48491-X.
- [9] BASHIR, S.; LIU, J. Nanomaterials and their application. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2015: s. 1–50, Dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-12-801528-5.00001-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801528-5.00001-4).
- [10] FOX, M. *Optical properties of solids*. Oxford master series in condensed matter physics, Oxford: Oxford University Press, druhé vydání, 2010, ISBN 978-0-19-957337-0.
- [11] JOYCE, H. J.; GAO, Q.; TAN, H. H.; aj. III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications. *Progress in Quantum Electronics*, ročník 35, č. 2-3, 2011: s. 23–75, Dostupné z DOI: [10.1016/J.PQUANTELEC.2011.03.002](https://doi.org/10.1016/J.PQUANTELEC.2011.03.002).

- [12] Structural Properties. In: *Properties of Semiconductor Alloys*, Chichester, UK: John Wiley Sons, Ltd, 2009, ISBN 9780470743690, s. 9–43.
- [13] JOHANSSON, K.; COWDERY, R.; O'NEIL, M.; aj. Comparative Semiconductor Photophysics of II-VI (CdS) and I-VII (AgBr) Quantum Dots. *Israel journal of chemistry*, ročník 33, č. 1, 1993: s. 67–70, Dostupné z DOI: [10.1002/ijch.199300011](https://doi.org/10.1002/ijch.199300011).
- [14] MONTANARI, S.: III-V compound semiconductor material systems. 2005, cit.2022-04-15.
URL <http://web.tiscali.it/decartes/phd_html/node4.html>
- [15] BRYLLERT, T.; WERNERSSON, L.-E.; FROBERG, L.; aj. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor. *IEEE Electron Device Letters*, ročník 27, č. 5, 2006: s. 323–325, Dostupné z DOI: [10.1109/LED.2006.873371](https://doi.org/10.1109/LED.2006.873371).
- [16] ZHANG, Y.; WU, J.; AAGESEN, M.; aj. III–V nanowires and nanowire optoelectronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, ročník 48, č. 46, 2015: str. 463001, Dostupné z DOI: [10.1088/0022-3727/48/46/463001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/46/463001).
- [17] SCHWIERZ, F.; PEZOLDT, J.; GRANZNER, R. Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics. *Nanoscale*, ročník 7, 2015: s. 8261–8283, Dostupné z DOI: [10.1039/C5NR01052G](https://doi.org/10.1039/C5NR01052G).
- [18] BEZRYADIN, N.; KOTOV, G.; KUZUBOV, S.; aj. Nanolayer of the $A_2III_2B_3VI$ (111) phase with ordered cation vacancies on GaAs (111) and InAs (111). *Crystallography Reports*, ročník 55, č. 5, 2010: s. 845–848, Dostupné z DOI: [10.1134/S106377451005024X](https://doi.org/10.1134/S106377451005024X).
- [19] RIEGER, T.; LUYSBERG, M.; SCHAPERS, T.; aj. Molecular beam epitaxy growth of GaAs/InAs core–shell nanowires and fabrication of InAs nanotubes. *Nano letters*, ročník 12, č. 11, 2012: s. 5559–5564, Dostupné z DOI: [10.1021/nl302502b](https://doi.org/10.1021/nl302502b).
- [20] PORTALUPI, S. L.; JETTER, M.; MICHLER, P. InAs quantum dots grown on metamorphic buffers as non-classical light sources at telecom C-band: A review. *Semiconductor Science and Technology*, ročník 34, č. 5, 2019: str. 053001, Dostupné z DOI: [10.1088/1361-6641/ab08b4](https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab08b4).
- [21] SPIRKOSKA, D.; COLOMBO, C.; HEISS, M.; aj. Growth methods and properties of high purity III-V nanowires by molecular beam epitaxy. In: *Advances in Solid State Physics*, Springer, 2009, s. 13–26, Dostupné z DOI: [10.1007/978-3-540-85859-1_2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-85859-1_2).
- [22] ZHONG, Z.; QIAN, F.; WANG, D.; aj. Synthesis of p-type gallium nitride nanowires for electronic and photonic nanodevices. *Nano Letters*, ročník 3, č. 3, 2003: s. 343–346, Dostupné z DOI: [10.1021/nl034003w](https://doi.org/10.1021/nl034003w).
- [23] FU, X.; CAI, J.; ZHANG, X.; aj. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, ročník 132, 2018: s. 169–187, Dostupné z DOI: [10.1016/j.addr.2018.07.006](https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.07.006).

- [24] LI, W.; CUI, A.; GU, C.; aj. Atomic resolution top-down nanofabrication with low-current focused-ion-beam thinning. *Microelectronic engineering*, ročník 98, 2012: s. 301–304, Dostupné z DOI: [10.1016/j.mee.2012.07.108](https://doi.org/10.1016/j.mee.2012.07.108).
- [25] WAGNER, A. R.; ELLIS, S. W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied physics letters*, ročník 4, č. 5, 1964: s. 89–90, Dostupné z DOI: [10.1063/1.1753975](https://doi.org/10.1063/1.1753975).
- [26] IKEJIRI, K.; NOBORISAKA, J.; HARA, S.; aj. Mechanism of catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective area MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, ročník 298, 2007: s. 616–619, Dostupné z DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2006.10.179](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.179).
- [27] MÅRTENSSON, T.; SVENSSON, C. P. T.; WACASER, B. A.; aj. Epitaxial III- V nanowires on silicon. *Nano letters*, ročník 4, č. 10, 2004: s. 1987–1990, Dostupné z DOI: [10.1021/nl0487267](https://doi.org/10.1021/nl0487267).
- [28] MOHAN, P.; MOTOHISA, J.; FUKUI, T. Fabrication of In P/ In As/ In P core-multishell heterostructure nanowires by selective area metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, ročník 88, č. 13, 2006: str. 133105, Dostupné z DOI: [10.1063/1.2189203](https://doi.org/10.1063/1.2189203).
- [29] PARK, D. W.; JEON, S. G.; LEE, C.-R.; aj. Structural and electrical properties of catalyst-free Si-doped InAs nanowires formed on Si (111). *Scientific Reports*, ročník 5, č. 1, 2015: s. 1–8, Dostupné z DOI: [10.1038/srep16652](https://doi.org/10.1038/srep16652).
- [30] GHALAMESTANI, S. G.; LEHMANN, S.; DICK, K. A. Can antimonide-based nanowires form wurtzite crystal structure? *Nanoscale*, ročník 8, č. 5, 2016: s. 2778–2786, Dostupné z DOI: [10.1039/C5NR07362F](https://doi.org/10.1039/C5NR07362F).
- [31] SOURRIBES, M. J.; ISAKOV, I.; PANFILOVA, M.; aj. Mobility enhancement by Sb-mediated minimisation of stacking fault density in InAs nanowires grown on silicon. *Nano letters*, ročník 14, č. 3, 2014: s. 1643–1650, Dostupné z DOI: [10.1021/nl5001554](https://doi.org/10.1021/nl5001554).
- [32] DICK, K. A.; CAROFF, P.; BOLINSSON, J.; aj. Control of III–V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. *Semiconductor Science and Technology*, ročník 25, č. 2, 2010: str. 024009, Dostupné z DOI: [10.1088/0268-1242/25/2/024009](https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/2/024009).
- [33] FOX, M. *Optical properties of solids*. Oxford master series in condensed matter physics, Oxford: Oxford University Press, druhé vydání, 2010, ISBN 978-0-19-957337-0.
- [34] DAVIES, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, ISBN 0-521-48491-X.
- [35] BRONGERSMA, M. L. Introductory lecture: nanoplasmonics. *Faraday Discuss.*, ročník 178, 2015: s. 9–36, Dostupné z DOI: [10.1039/C5FD90020D](https://doi.org/10.1039/C5FD90020D).
- [36] BOHREN, C. F. *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004, ISBN 0-471-29340-7.

- [37] SOHRABI, L.; BOOCHANI, A.; SEBT, S. A.; aj. Structural, electronic and optical properties of InAs phases: by GGA-PBG and GGA-EV approximations. *Journal of Chemical Research*, ročník 41, č. 3, 2017: s. 172–182, Dostupné z DOI: [10.3184/174751917X14873588907648](https://doi.org/10.3184/174751917X14873588907648).
- [38] CELÝ, J. *Kvazičástice v pevných látkách*. Praha: VUTIUM, druhé vydání, 2004, ISBN 80-214-2611-X.
- [39] HUANG, K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals. *Nature*, ročník 167, č. 4254, 1951: s. 779–780, Dostupné z DOI: [10.1038/167779b0](https://doi.org/10.1038/167779b0).
- [40] HA, D. T.; THUY, D. T.; HOA, V. T.; aj. On the theory of three types of polaritons (phonon, exciton and plasmon polaritons). In: *Journal of Physics: Conference Series*, ročník 865, IOP Publishing, 2017, str. 012007, Dostupné z DOI: [10.1088/1742-6596/865/1/012007](https://doi.org/10.1088/1742-6596/865/1/012007).
- [41] SOUBUSTA, J. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, první vydání, 2012, ISBN isbn978-80-244-3095-9.
- [42] ZAMFIRESCU, M.; KAVOKIN, A.; GIL, B.; aj. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers. *Physical Review B*, ročník 65, č. 16, 2002: str. 161205, Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevB.65.161205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.161205).
- [43] TSINTZOS, S.; PELEKANOS, N.; KONSTANTINIDIS, G.; aj. A GaAs polariton light-emitting diode operating near room temperature. *Nature*, ročník 453, č. 7193, 2008: s. 372–375, Dostupné z DOI: [10.1038/nature06979](https://doi.org/10.1038/nature06979).
- [44] CHRISTOPOULOS, S.; VON HÖGERSTHAL, G. B. H.; GRUNDY, A.; aj. Room-temperature polariton lasing in semiconductor microcavities. *Physical review letters*, ročník 98, č. 12, 2007: str. 126405, Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevLett.98.126405](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.126405).
- [45] HEO, M.; CHO, H.; JUNG, J.-W.; aj. High-performance organic optoelectronic devices enhanced by surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, ročník 23, č. 47, 2011: s. 5689–5693, Dostupné z DOI: [10.1002/adma.201103753](https://doi.org/10.1002/adma.201103753).
- [46] LIU, T.; XU, R.; YU, P.; aj. Multipole and multimode engineering in Mie resonance-based metastructures. *Nanophotonics*, ročník 9, č. 5, 2020: s. 1115–1137, Dostupné z DOI: [10.1515/nanoph-2019-0505](https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0505).
- [47] DVOŘÁK, P. Nanofotonika. Brno, 2018. *Disertační práce*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.: str. 23.
- [48] HEURLIN, M.; ANTTU, N.; CAMUS, C.; aj. In situ characterization of nanowire dimensions and growth dynamics by optical reflectance. *Nano letters*, ročník 15, č. 5, 2015: s. 3597–3602, Dostupné z DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b01107](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01107).

- [49] DAGYTĚ, V.; ANTTU, N. Modal analysis of resonant and non-resonant optical response in semiconductor nanowire arrays. *Nanotechnology*, ročník 30, č. 2, 2018: str. 025710, Dostupné z DOI: [10.1088/1361-6528/aaea26](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaea26).
- [50] XIAO, M.; JIANG, R.; WANG, F.; aj. Plasmon-enhanced chemical reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, ročník 1, č. 19, 2013: s. 5790–5805, Dostupné z DOI: [10.1039/C3TA01450A](https://doi.org/10.1039/C3TA01450A).
- [51] ARAB, S.; ANDERSON, P. D.; YAO, M.; aj. Enhanced Fabry-Perot resonance in GaAs nanowires through local field enhancement and surface passivation. *Nano Research*, ročník 7, č. 8, 2014: s. 1146–1153, Dostupné z DOI: [10.1007/s12274-014-0477-0](https://doi.org/10.1007/s12274-014-0477-0).
- [52] CHO, A. Y. How molecular beam epitaxy (MBE) began and its projection into the future. *Journal of Crystal Growth*, ročník 201, 1999: s. 1–7, Dostupné z DOI: [10.1016/S0022-0248\(98\)01265-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01265-2).
- [53] STANISLAV, S. Příprava InAs nanodrátů metodou MBE. Brno, 2019. *Bakalářská práce*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství: str. 8.
- [54] MORRESI, L. *Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique*. 01 2013, ISBN 978-1-60805-456-5.
- [55] NEAVE, J.; JOYCE, B.; DOBSON, P.; aj. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations. *Applied Physics A*, ročník 31, č. 1, 1983: s. 1–8, Dostupné z DOI: [10.1007/BF00617180](https://doi.org/10.1007/BF00617180).
- [56] INKSON, B. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier, 2016, s. 17–43, Dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X).
- [57] CRUT, A.; MAIOLI, P.; DEL FATTI, N.; aj. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. *Chemical Society Reviews*, ročník 43, č. 11, 2014: s. 3921–3956, Dostupné z DOI: [10.1039/C3CS60367A](https://doi.org/10.1039/C3CS60367A).
- [58] LEI, D. Y.; FERNÁNDEZ DOMÍNGUEZ, A. I.; SONNEFRAUD, Y.; aj. Revealing plasmonic gap modes in particle-on-film systems using dark-field spectroscopy. *Acs Nano*, ročník 6, č. 2, 2012: s. 1380–1386, Dostupné z DOI: [10.1021/mn204190e](https://doi.org/10.1021/mn204190e).
- [59] EGERTON, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*, ročník 72, č. 1, 2008: str. 016502, Dostupné z DOI: [10.1088/0034-4885/72/1/016502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/1/016502).
- [60] CHERQUI, C.; THAKKAR, N.; LI, G.; aj. Characterizing localized surface plasmons using electron energy-loss spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, ročník 67, 2016: s. 331–357, Dostupné z DOI: [10.1146/annurev-physchem-040214-121612](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121612).

-
- [61] HORÁK, M. Electron microscopy and spectroscopy in plasmonics. Brno, 2019. *Disertační práce*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, CEITEC BUT: str. 27.
- [62] KUNZ, K. S.; LUEBBERS, R. J. *The finite difference time domain method for electromagnetics*. CRC press, 1993, ISBN 9780367402372.
- [63] KEPIC, P.; LIGMAJER, F.; HRTON, M.; aj. Optically tunable Mie resonance VO₂ nanoantennas for metasurfaces in the visible. *Acs Photonics*, ročník 8, č. 4, 2021: s. 1048–1057, Dostupné z DOI: [10.1021/acsp Photonics.1c00222](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.1c00222).
- [64] van de GROEP, J.; POLMAN, A. Designing dielectric resonators on substrates: Combining magnetic and electric resonances. *Opt. Express*, ročník 21, č. 22, Nov 2013: s. 26285–26302, Dostupné z DOI: [10.1364/OE.21.026285](https://doi.org/10.1364/OE.21.026285).

Seznam zkratek

BF	Spektroskopie ve světlém poli
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DF	Spektroskopie v temném poli
DFM	konfokální spektroskopie v temném poli
ELLS	Spektroskopie ztrát energie elektronů
FDTD	Numerická metoda konečných diferencí v časové oblasti
FIB	Fokusovaný iontový svazek
HV	Vysoké vákuum
LPP	Lokalizovaný povrchový plazmon
MBE	Molekulární svazková epitaxe
MOVPE	Metalorganická epitaxe z plynné fázi
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SAE	Selektivní svazková epitaxe
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
UHV	Ultravysoké vákuum
VLS	Vapour-Liquid-Solid
WZ	Krystalová struktura wurtzit
ZB	Kubická struktura sfalerit
ZLP	Pík nulových ztrát

Seznam obrázků

1.1	(a) Schématické znázornění pásové struktury pevné látky. Detailní pohled poukazuje na princip vzniku pásové struktury pevné látky, kdy dochází ke zhuštění povolených energetických stavů. Převzato a upraveno z [9]. Přímý přechod (b), při kterém dochází k vyzáření fotonu a nepřímý přechod (c) přes zakázaný pás E_g , při kterém dochází k současnému vyzáření fotonu a vzniku fononu. Převzato a upraveno z [10].	5
1.2	Schématická struktura atomů a vazebných elektronů prvků atomu As a atomu In. Ve schématu je vyznačena kovalentní vazba mezi atomy, která je založena na sdílených valenčních elektronech.	7
1.3	Srovnání polovodičových materiálů - závislost šířky zakázaného pásu a mřížového parametru. V grafu jsou plným kolečkem vyznačeny sloučeniny s přímým přechodem přes zakázaný pás a prázdným kolečkem s nepřímým přechodem. Spojnice naznačují možnost vzniku ternárních (tříprvkových) sloučenin. Převzato a upraveno z [14].	7
1.4	Mobilita nosičů náboje Si, Ge, a některých III-V materiálů v závislosti na šířce zakázaného pásu. Prázdné symboly naznačují mobilitu děr a plné mobilitu elektronů. Převzato a upraveno z [17].	8
1.5	Schématické znázornění mechanismus VLS růstu - nanesení kovových částic, zahřívání a depozice materiálu, krystalizace materiálu na rozhraní kapaliny a pevné látky, růst.	9
1.6	Mechanismus SAE - dopadající atomy difundují po povrchu dokud nenarazí na nukleační centrum, shlukují se a dochází k nukleaci, radiálnímu a následnému axiálnímu růstu. Detail poukazuje na schopnost nanodrátů relaxovaného růstu.	10
1.7	Krystalové uspořádání: Kubická struktura – sfalerit (a), hexagonální struktura – wurtzit (b). Příložené snímky pořizeny z rastrovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [31].	11
2.1	Reálná (vlevo) a imaginární (vpravo) část dielektrické funkce InAs krystalové struktury WZ. V grafu jsou znázorněny intervaly, odpovídající rozsahu měření spekter konfokální spektroskopii (DFM) a spektroskopii ztrát energie elektronů (EELS). Převzato a upraveno z [37].	14

2.2	Závislost frekvence polaritonu na vlnovém vektoru. Disperzní závislost pro fotony (přerušovaná modrá čára) a fonony (plná červená čára). Mezi příčným optickým fononem a podélným optickým fononem leží zakázaný pás optických frekvencí. Převzato a upraveno z [41]	15
3.1	Uspořádáním nanodrátů do pole dochází k zesílené rezonanci, což slouží k detekci optického signálu (vlevo). Metoda monitorizující růst InP nanodrátů v reálném čase (vpravo). Použití metody je limitováno hodnotou minimální rozteče pole nanodrátů ($1\ \mu\text{m}$) a délkou drátů. Metoda není vhodná pro dráty kratších délek (500 nm). Zvoleným růstovým mechanismem byl růst katalyzovaný zlatou částicí a růst v předem litograficky definované dielektrické masce pomocí selektivní epitaxe. Převzato a upraveno z [48].	17
3.2	Schématické znázornění mechanismu zesílení optické rezonance s využitím zlatých částic (a) pomocí zlaté vrstvy (b). Převzato a upraveno z [50, 51]	18
4.1	Schématické znázornění MBE aparatury, a efúzní cely. Převzato a upraveno z [53].	22
4.2	Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu (a). Produkty interakce svazku s povrchem (b), (c). Převzato a upraveno z [56]	23
4.3	Schéma konfokálního optického mikroskopu v reflexní DF konfiguraci.	24
4.4	Schéma měření EEL spekter.	25
5.1	: Schématické znázornění postupu práce. I. etapa - růst InAs nanodrátů metodou SAE, II. etapa - analýza optické odezvy pomocí DFM a III. etapa - analýza optické odezvy pomocí EELS.	27
5.2	: Vliv doby zahřívání substrátu. Pro kratší doby ohřevu se jedná spíše o růst objemových krystalů (30 min). Se zvyšující se dobou ohřevu převažuje tvorba nanodrátů (45 min). Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° a 55° (detailní pohled) elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.	29
5.3	Vliv toku india. Při malém toku india ($3,3\ \text{\AA}/\text{min}$) dochází převážně k růstu parazitních útvarů. Se zvyšujícím se tokem pozorujeme výskyt drátů se stejnou orientací směru růstu a ke snížení vzniku objemových struktur ($5\ \text{\AA}/\text{min}$). Dalším zvyšováním toku dochází k hustému pokrytí substrátu jak nanodráty, tak objemovými krystaly. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.	29
5.4	Vliv teploty substrátu během depozice. Vzorky jsou pro růstové teploty $470\ ^\circ\text{C}$ a $490\ ^\circ\text{C}$ téměř rovnoměrně pokryty nanodráty. Se zvyšující se teplotou ($510\ ^\circ\text{C}$) dochází k prodlužování difúzní délky atomů a poklesu tvorby nukleačních center. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.	30
5.5	Vzorek InAs nanodrátů zvolený pro optickou charakterizaci. Jedná se o vzorek s rovnoměrnou hustotou pokrytí a s výskytem drátů různých délek a průměrů. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° (a) a 55° (b) elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.	31

- 5.6 Schématické znázornění přenosu drátů na čistý křemíkový substrát - pomocí vhodného roztoku a ultrazvuku. Nevýhodou je tvorba organických nečistot na povrchu substrátu. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L. 32
- 5.7 Schématické znázornění přenosu drátů na čistý křemíkový substrát - mechanicky. Metoda není vhodná pro přenos drátů na membrány, mohlo by dojít k mechanickému poškození a protržení. Snímky byly pořízeny pod náklonem 0° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L. 32
- 5.8 FDTD numerické simulace rozptylu InAs nanodrátů na skleněném substrátu. Závislost rozptýleného světla v závislosti na geometrii nanodrátů. Simulované délkové rozměry byly (200 - 700) nm. Příčné rozměry: (a) 40 nm, (b) 60 nm, (c) 80 nm a (d) 100 nm. Simulace byly vytvořeny Ing. Martinem Hrtónem. 33
- 5.9 Graf znázorňující optickou odezvu InAs nanostruktur různých tvarů (a), odezvu od pole nanodrátů různých délek a průměrů (b) a odezvu jednotlivých nanodrátů ležících na křemíkovém substrátu (c). Spektra byla pořízena přístrojem Nanonics Imaging MV 4000 a snímky struktur byly pořízeny pod náklonem 0° a 55° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L. 35
- 5.10 Graf znázorňující optickou odezvu jednotlivých InAs nanodrátů v závislosti na jejich geometrii: závislosti polohy píku na průměru drátu (a), na délce drátu (b). Výsledky numerických simulací pro srovnání s experimentálními výsledky (c). Spektra byla pořízena přístrojem Nanonics Imaging MV 4000. 36
- 5.11 Postup základního odečtu pozadí a zpracování dat: na obrázku je znázorněno EEL spektrum InAs nanodráty s odečtem vlivu pozadí. Základní odečet je dostačující pro analýzu energie píku. Data byla měřena Ing. Michalem Horákem Ph.D. pomocí skenovacího transmisního elektronového mikroskopu od firmy Thermo Fisher Scientific - Titan Themis 60-300 cubed. Ke zpracování dat byl používán program DigitalMicrograph společnosti Gatan. 37
- 5.12 Srovnání výsledků obou metod: v grafu je vynesena optická odezva měřená konfokální spektroskopií (šedá) a odezva získaná pomocí spektroskopie ztrát energie elektronů (žlutá - první mód, červená - druhý mód) s odpovídající spektrální mapou harmonického módu. Jedná se pouze o srovnání polohy píků, nikoliv o srovnání jejich intenzit. Pík naměřený konfokálním mikroskopem odpovídá poloze píku druhého módu. První mód je ve spektrech velmi slabý, což odpovídá podstatě Mieho rezonancím. Data byla měřena Ing. Michalem Horákem Ph.D. pomocí skenovacího transmisního elektronového mikroskopu od firmy Thermo Fisher Scientific - Titan Themis 60-300 cubed. Ke zpracování dat byl používán program DigitalMicrograph společnosti Gatan. 38
- 5.13 Schématické znázornění procesu řezání nanodrátů na stejně dlouhé části pomocí fokusovaného iontového svazku. 39
- 5.14 Optická odezva drátů nařezaných pomocí FIBu (a) a drátů ležících na SiO_2 membráně (b). Výskyt dvou intenzitních maxim ve spektrech vlivem zesíleného optického signálu. 39

-
- 5.15 Graf mapující polohu rezonančního píku prvního (vlevo) a druhého (vpravo) harmonického módu v závislosti na délce nanodrátu. S rostoucí délkou drátu dochází k posunu píku směrem k vyšším vlnovým délkám. 40