



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## PŘÍPRAVA INAS NANODRÁTŮ METODOU MBE

PREPARATION OF INAS NANOWIRES BY MBE

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

#### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

SILVESTR STANISLAV

#### VEDOUČÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ MUSÁLEK

BRNO 2019



## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Silvestr Stanislav</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Tomáš Musálek</b>
Akademický rok:	2018/19

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:

### Příprava InAs nanodrátů metodou MBE

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Kvasi-jednorozměrné nanostruktury z III–V polovodičů jsou pro své vlastnosti intenzivně zkoumány pro aplikace v elektronice, příp. optoelektronice. Příprava pomocí molekulární svazkové epitaxe probíhá v ultravakuu, a je tedy ze všech metod přípravy nanodrátů nejčistší. To je důležité zejména pro studium dopantů, neboť uhlík je dopantem a jeho zabudovávání do nanostruktur ze zbytkové atmosféry může činit značné obtíže při přípravě nanostruktur s přesně definou koncentrací dopantů.

#### **Cíle bakalářské práce:**

1. Proveďte rešerši metod přípravy a dopování InAs nanodrátů metodou molekulární svazkové epitaxe.
2. Seznamte se s aparaturou MBE na CEITEC VUT.
3. Navrhněte a proveďte sérii experimentů mající za cíl objasnit vztah mezi metodou přípravy a výslednými vlastnostmi InAs nanodrátů.

#### **Seznam doporučené literatury:**

DICK, K. A., A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III–V nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2008, 54(3-4), 138-173.

THELANDER, C., DICK, K. A., BORGSTRÖM, M. T., FRÖBERG, L. E., CAROFF, P., NILSSON, H. A. a SAMUELSON, L., The electrical and structural properties of n-type InAs nanowires grown from metal–organic precursors. *Nanotechnology*. 2010, 21(20).

DICK, K. A. a CAROFF, P., Metal-seeded growth of III–V semiconductor nanowires: towards gold-free synthesis. *Nanoscale*. 2014, 6(6), 3006-3021.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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



## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou InAs nanodrátů na křemíkovém substrátu metodou molekulární svazkové epitaxe. Důraz je kladen na výrobu nanodrátů mechanismem Vapour-Liquid-Solid za použití zlatých katalytických nanočástic. V úvodní části práce jsou popsány mechanismy růstu nanodrátů a metody používané k jejich výrobě. Text dále pojednává o krystalové struktuře InAs a možnostech dopování nanodrátů. V praktické části práce jsou popsány provedené depozice a vliv růstových podmínek na mechanismus růstu nanodrátů a jejich výslednou morfologii.

## **Summary**

The bachelor's thesis deals with growth of InAs nanowires grown on silicon substrate by molecular beam epitaxy. The emphasis is mainly layed on fabrication of nanowires grown via Vapour-Liquid-Solid mechanism using gold catalytic nanoparticles. There is a brief description of two most common mechanisms of nanowire growth in the first part of the thesis. The text also discusses crystal structure of InAs and doping options of InAs nanowires. The experimental part is aimed at deposition and the impact of different growth conditions on both growth mechanism and nanowire morphology.

## **Klíčová slova**

nanodráty, Vapour-Liquid-Solid růst, selektivní epitaxe, InAs, katalytické nanočástice, molekulární svazková epitaxe

## **Keywords**

nanowires, Vapour-Liquid-Solid growth, Selective Area Epitaxy, InAs, catalytic nanoparticles, molecular beam epitaxy

STANISLAV, S. *Příprava InAs nanodrátů metodou MBE*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 32 s. Vedoucí Ing. Tomáš Musálek.



Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Příprava InAs nanodrátů metodou MBE vypracoval samostatně pod vedením Ing. Tomáše Musálka, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny v práci citovány a uvedeny v seznamu použité literatury.

Silvestr Stanislav



Děkuji Ing. Tomáši Musálkovi za příkladné vedení práce, cenné rady a vždy pozitivní přístup. Děkuji doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za rady týkající se experimentů a připomínky k samotné práci. Děkuji Ing. Lukáši Kachtíkovi za poskytnutí snímků z transmisního elektronového mikroskopu. Děkuji přátelům a spolužákům za společně strávený čas, četné diskuze a skvělou atmosféru podnětnou ke studiu. Zvláště pak děkuji svým milým rodičům za podporu během celého dosavadního studia. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Silvestr Stanislav



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Příprava a vlastnosti nanodrátů</b>	<b>3</b>
1.1 Vapour-Liquid-Solid růst . . . . .	4
1.2 Selektivní epitaxe . . . . .	6
1.3 Epitaxní růst . . . . .	6
1.4 Molekulární svazková epitaxe . . . . .	7
1.5 Krystalová struktura InAs . . . . .	9
1.6 Dopování InAs . . . . .	12
<b>2 VLS růst InAs nanodrátů</b>	<b>15</b>
2.1 Kalibrace indiové efúzní cely . . . . .	15
2.2 Příprava substrátu . . . . .	15
2.3 Průběh experimentu . . . . .	17
2.4 Vliv teploty . . . . .	18
2.5 Vliv intenzity svazku india . . . . .	20
2.6 Vliv množství zlatých částic na VLS růst . . . . .	21
2.7 Vliv přípravy substrátu . . . . .	24
<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>Literatura</b>	<b>29</b>





# Úvod

Pojmem nanodrátý jsou označovány objekty, jejichž jeden rozměr značně převyšuje rozměry ostatní. Z tohoto důvodu jsou též označovány jako 1D struktury. Typické rozměry nanodrátů se pohybují v řádu nanometrů v průměru, přičemž délka běžně dosahuje jednotek mikrometrů.

Od dob prvotní práce na toto téma [1] je studiu nanodrátů věnována neustále velká pozornost. Jejich unikátní vlastnosti, dané například jejich tvarem či rozměry, jsou důvodem, proč jsou slibnými kandidáty na potenciální využití v mnoha aplikacích. Příkladem může být přeměna solární energie [2], nanočidla [3], aplikace v optice [4] či elektronice [5].

Vlastnosti nanodrátů mohou být ovlivněny nejen použitým materiálem, ale také jejich morfologií, krystalovou strukturou a přítomností nečistot nebo dopantů. Pro úspěšné začlenění těchto 1D struktur do stávajících zařízení či pro vývoj nových aplikací využívajících nanodrátů, je proto nezbytné porozumět souvislostem mezi podmínkami jejich přípravy a jejich výslednými vlastnostmi. Schopnost ovlivňovat vlastnosti nanodrátů skrze jejich růstové podmínky je tedy naprosto klíčová pro jejich další uplatnění.

Tato práce má za cíl nastínit metody přípravy polovodičových nanodrátů, popsat jejich vlastnosti, možnosti jejich dopování a nalézt souvislosti mezi podmínkami růstu a jejich výslednými vlastnostmi.

V první kapitole je podán výklad o metodách použitelných pro výrobu nanodrátů. Druhá kapitola pojednává o mechanismech růstu nanodrátů, přičemž důraz je kladen na mechanismus růstu prostřednictvím katalytických částic a mechanismus selektivní epitaxe. Text dále pojednává o epitaxním růstu a metodě molekulární svazkové epitaxe. Následující kapitola je zaměřena na krystalografickou strukturu 1D objektů, zejména pak InAs drátů. Jsou diskutovány krystalografické poruchy a jejich vliv na vlastnosti nanodrátů. Závěrečná kapitola teoretické části je zaměřena na dopování InAs nanodrátů a jeho vliv na výslednou morfologii a vlastnosti struktur.

Praktická část práce diskutuje sérii provedených experimentů majících za cíl objasnit souvislosti mezi podmínkami přípravy nanodrátů z InAs, mechanismem jejich růstu, jejich morfologií a výslednými vlastnostmi. Pozornost byla zejména věnována přípravě InAs nanodrátů katalyzovaných zlatými nanočásticemi mechanismem Vapor-Liquid-Solid.



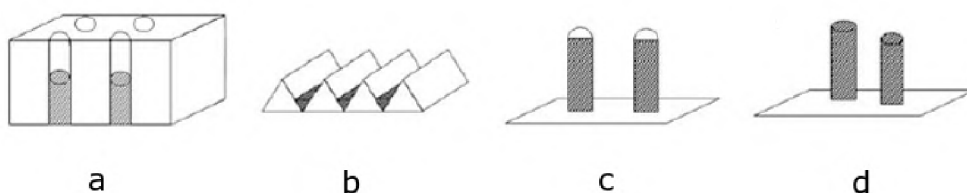
# 1. Příprava a vlastnosti nanodrátů

Metody přípravy nanodrátů lze rozdělit do dvou přístupů. Prvním z nich je příprava 1D objektů s využitím předem připravených šablon. Ty fyzicky omezují tvorbu struktury zpravidla ve dvou směrech. To znamená, že vznikají objekty s dominantním rozměrem v jediném směru, tj. nanodráty. Šablony mohou být vytvořeny například pomocí litografie, aplikací fokusovaného iontového svazku nebo jinou z metod „top-down“, tedy metodou tvorby nanostruktur, jež je založena na postupném odstraňování atomů z látky. Tento přístup umožňuje vytvářet přesně definované periodické struktury s širokým rozsahem velikostí a tvarů limitovaný pouze hranicemi metody použité pro přípravu šablony. Nevýhodou je možnost kontaminace struktury materiálem šablony či fakt, že takto vzniklé nanodráty jsou často polykrystalické [6].

Druhým z přístupů je tvorba volně stojících nanodrátů výhradně metodami „bottom-up“, tedy metodami tvorby nanostruktur, jež jsou založeny na postupném přidávání jednotlivých atomů. Takto vzniklé nanodráty jsou monokrystalické a jejich růst je epitaxní. O epitaxním růstu pojednává kapitola 1.3. Struktury vytvořené tímto přístupem jsou vysoce chemicky čisté, neboť nehrozí jejich kontaminace materiály použitými k výrobě šablony a jejich příprava se odehrává zpravidla v prostředí vysokého vakua. Jako místa preferenčního růstu drátů slouží částice kovů nanosené na povrch substrátu nebo jiná místa na povrchu, u kterých dochází přednostně k nukleaci. Těmi mohou být například nečistoty, poruchy krystalové mřížky nebo nedokonalosti ve vrstvě povrchového oxidu. Jednotlivé metody jsou naznačeny na obrázku 1.1.

Kombinací obou přístupů může být postup, kdy jsou nejprve na povrchu substrátu litograficky vytvořena místa preferenčního růstu, například otvory v nativním oxidu a následně je k tvorbě nanodrátů použito některé z metod „bottom-up“.

Následující text dále pojednává o přípravě a mechanismu růstu volně stojících drátů připravených metodami „bottom-up“ z katalytické částice mechanismem Vapour-Liquid-Solid nebo bez jejího použití mechanismem Selective Area Epitaxy.

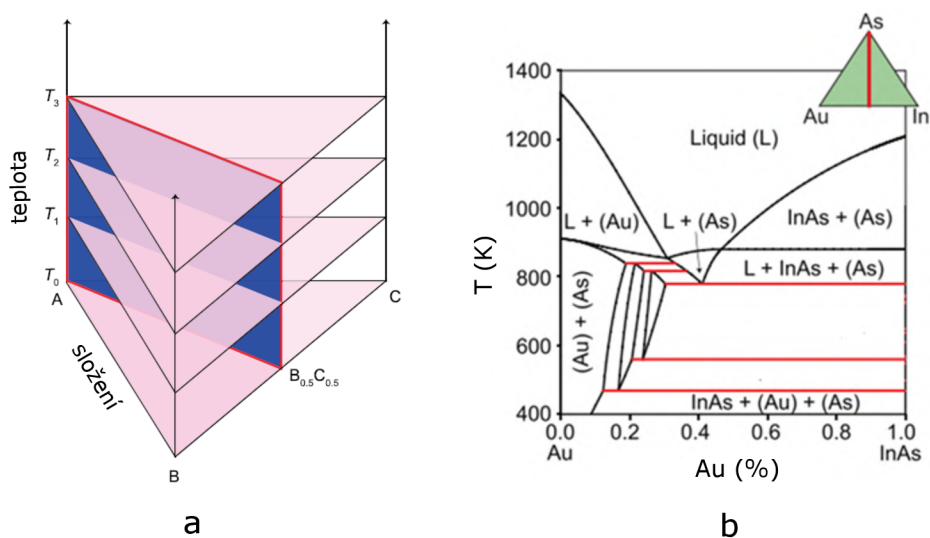


Obrázek 1.1: Metody přípravy nanodrátů – růst pomocí šablon (a) a (b), růst za pomoci katalytické částice (c), nekatalytický růst (d). Převzato a upraveno z [7].

## 1.1. Vapour-Liquid-Solid růst

Fyzikální vysvětlení růstu polovodičových nanodrátů katalyzovaných kovovou částicí uvedli v roce 1964 Wagner a Ellis [1]. V jejich případě šlo o křemíková vlákna na křemíkovém substrátu vytvořená za pomoci zlaté částice. Jejich vysvětlení je dodnes všeobecně přijímáno a lze jej aplikovat na růst nanodrátů jiných materiálů za použití jiných katalyzátorů. Stejně tak je tento princip s jistou obezřetností aplikovatelný pro růst víceprvkových struktur. Tento proces nazýváme jako Vapour-Liquid-Solid (VLS).

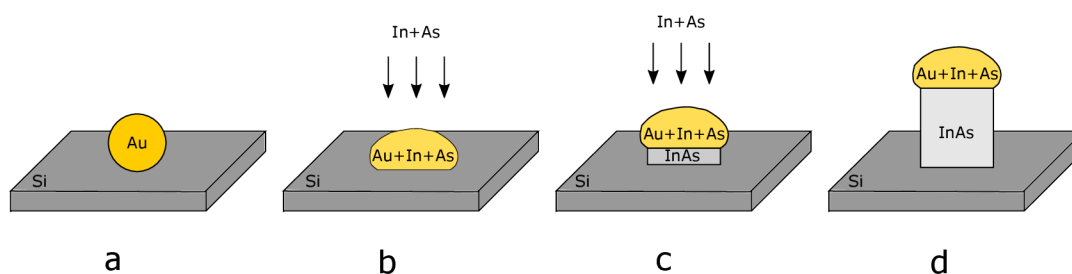
Na substrát jsou nanoseny nebo zde přímo vytvořeny částice či kapky z katalytického materiálu. V experimentální části práce bylo použito zlato, výklad bude tedy podán na něm. Zlaté částice lze na substrátu vytvořit několika způsoby, z nichž nejčastěji používanými jsou ponoření substrátu do koloidního roztoku tohoto kovu nebo depozice zlaté vrstvy s následným zahřátím. Tepelným rozkladem vrstvy vznikají ostrůvky zlata, které slouží jako katalyzátory pro růst nanodrátů. Substrát pokrytý zlatými částicemi se následně zahřívá na teplotu vyšší než eutektickou pro slitinu katalyzátoru a materiálu nanodráty a jsou na něj přivedeny atomy prvků vytvářeného drátu ve formě svazku nebo prekursorového plynu. Atomy deponované látky dopadají přímo na zlatou kapku nebo na okolní substrát odkud do ní mohou difundovat, začleňují se do ní a vzniká slitina. Chování slitiny je popsáno příslušným fázovým diagramem. Jelikož při růstu InAs nanodrátů za použití Au katalytické částice spolu interagují tři složky (In, As, Au), je nutno k popisu tohoto procesu užít ternárního fázového diagramu. Ten má podobu trojbokého hranolu s podstavou tvaru rovnostranného trojúhelníku, jehož stěny tvoří binární diagramy jednotlivých dvojic prvků. Obecné schéma ternárního fázového diagramu a řez fázovým diagramem systému Au-In-As jsou uvedeny na obrázku 1.2. Interpretace ternárních fázových diagramů je obecně složitá a spíše se využívá binárních diagramů pro jednotlivé dvojice složek nebo řezů.



Obrázek 1.2: Obecné schéma ternárního fázového diagramu (a), řez fázovým diagramem systému Au-In-As (b). Převzato a upraveno z [8].

Pokud jsou do kapky neustále začleňovány nové atomy, koncentrace látky v kapce stoupá a slitina dojde po čase do stavu supersaturace. Na rozhraní kapaliny a pevné látky pod kapkou poté dochází ke krystalizaci a růstu drátu 1.3.

Velikost a umístění částic zlata určuje místa růstu drátů a jejich výsledný průměr. Plošná hustota částic odpovídá plošné hustotě výskytu vytvořených nanodrátů. Jejich délka je určena zejména časem, po který byl substrát vystaven toku atomů či molekul.



Obrázek 1.3: Schéma VLS růstu – na substrát jsou naneseny nebo zde vytvořeny částice kovu (a). Vzorek je ohříván na růstovou teplotu a jsou přivedeny atomy materiálu vytvářené drátu (b). Po dosažení supersaturace kapky slitiny dochází ke krystalizaci materiálu na rozhraní kapaliny a pevné látky (c). Růst pokračuje po dobu, kdy jsou dodávány atomy rosteneho materiálu (d).

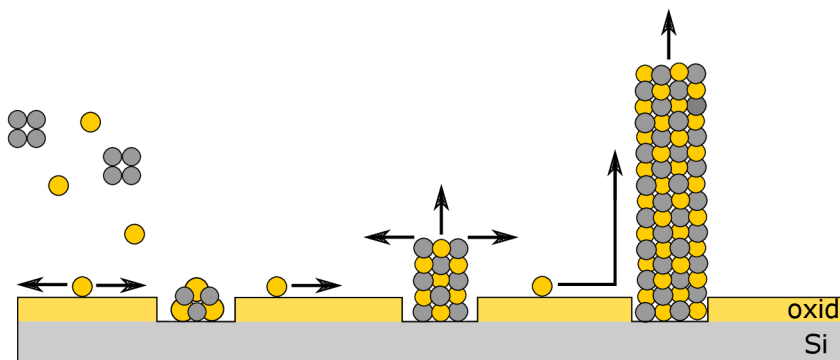
Dopadá-li na katalytickou částici materiál ve formě prekurzorového plynu, dochází na jejím povrchu k disociaci molekul plynu a začlenění atomů materiálu do kapky slitiny. Pokud je látka přivedena ve své čisté podobě jako svazek atomů nebo molekul (metoda molekulární svazkové epitaxe MBE), je pravděpodobnost dopadu na kapku malá ve srovnání s pravděpodobností dopadu na substrát. V takovémto případě sehraává důležitou roli difuze atomů po povrchu. Proces, při kterém převažuje začleňování atomů do slitiny prostřednictvím disociace molekul prekurzorového plynu nazýváme jako Chemical Vapour Deposition (CVD). Převládá-li naopak dodávání materiálu ve formě jednotlivých atomů (typickým příkladem růst pomocí MBE), mluvíme o Physical Vapour Deposition (PVD) procesu.

Postupem popsaným v sekci VLS 1.1 lze připravit nanodráty též použitím jiných katalyzátorů než zlata. Růst InAs nanodrátů byl již realizován například použitím paladia [9], niklu [10] nebo stříbra [11] jakožto katalytického prvku. S výhodou lze využít některý z materiálů samotného nanodrátu. Největší předností této metody je fakt, že výsledná struktura neobsahuje atomy jiného prvku. V takovémto případě označujeme tento proces jako „self seeded“ (samokatalyzovaný růst). V případě takovýmto způsobem vytvářených III-V nanodrátů se zpravidla jedná o prvek III skupiny (např. Ga v případě GaAs nebo In v případě InAs) díky jeho nižší teplotě tání.

## 1.2. Selektivní epitaxe

Jiným mechanismem růstu nekatalyzovaných volně stojících drátů je tzv. selektivní epitaxe, z anglického Selective Area Epitaxy (SAE). Tímto pojmem označujeme epitaxní růst skrze vrstvu tvořenou zpravidla nativním oxidem na povrchu substrátu. Růst je možný díky drobným otvorům v jinak souvislé vrstvě oxidu. Takovéto nedokonalosti lze v povrchové vrstvě vytvořit nejen pomocí metod „top-down“ jako jsou litografie nebo iontový svazek, ale například i žhavením substrátu na dostatečně vysokou teplotu, při které dochází k rozkladu oxidové vrstvy. V případě běžného křemíkového substrátu se jedná o oxid křemičitý.

Atomy dopadající na takto modifikovaný substrát, difundují po jeho povrchu dokud není jejich pohyb omezen některou z oblastí děr v oxidové vrstvě. V tomto místě dochází k nukleaci následované radiálním růstem vznikajícího nanodrátu. Ve chvíli, kdy není další růst v radiálním směru z důvodu zaplnění otvoru možný, dochází k růstu axiálnímu a vzniká nanodrát. Schematický princip selektivní epitaxe je naznačen na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Atomy dopadající na substrát difundují po povrchu. Po dosažení místa s nedokonalostí v povrchovém oxidu dochází k nukleaci, radiálnímu a následně axiálnímu růstu. Nové atomy jsou dodávány do vznikajícího drátu difuzí po jeho stěnách. Indiové atomy jsou znázorněny žlutě, arsenové šedě. Překresleno a upraveno dle [12].

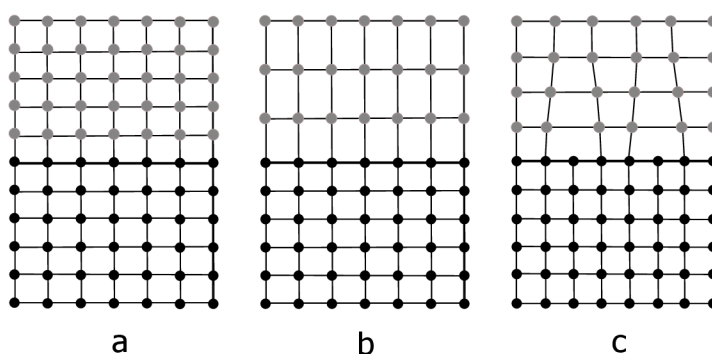
## 1.3. Epitaxní růst

Epitaxním růstem rozumíme proces tvorby volně navazující monokrystalické vrstvy na povrchu krystalického substrátu [13]. Je-li materiál substrátu a na něm vytvořené struktury shodný, mluvíme o homoepitaxním růstu. V opačném případě je růst nazýván heteroepitaxním. V případě heteroepitaxního růstu se často jednotlivé látky liší mřížkovými parametry. Příkladem může být růst InAs na křemíkovém substrátu. Mřížkový parametr křemíku je 5,43 Å, pro InAs jeho hodnota činí 6,06 Å pro sfaleritickou mřížku a 4,26 Å pro hexagonální modifikaci [14]. Detailněji je krystalová struktura InAs popsána v kapitole 1.5. Na rozhraní materiálů poté dochází z hlediska krystalové struktury k jednomu ze tří dále popsaných jevů. Jsou-li mřížkové parametry obou materiálů stejné, mluvíme o tzv. souhlasném růstu, kdy na sebe oba materiály volně navazují bez vzniku poruch



nebo napětí v krystalové mřížce. V případě, že se mřížkové parametry jednotlivých látek výrazněji liší, dochází k modifikaci mřížkového parametru rostené látky a vzniku vnitřního napětí v materiálu. Třetí možností je relaxovaný růst, při němž vzniká mřížka bez napětí, což je ovšem kompenzováno tvorbou dislokací na rozhraní materiálů. Schematicky jsou případy znázorněny na obrázku 1.5.

Díky malým rozměrům nanodrátů je jejich výjimečnou vlastností schopnost značně relaxovat pnutí ve vznikající krystalové struktuře. Z tohoto důvodu je možné je připravit na substrátech z různých materiálů bez vzniku významnějších krystalografických poruch na rozhraní se substrátem. Tvorba InAs nanodrátů byla prezentována nejen na křemíku, ale například i na GaAs [15] nebo InP [16].



Obrázek 1.5: Tři případy heteroepitaxního růstu - souhlasný růst (a), růst s vnitřním pnutím (b), relaxovaný růst (c).

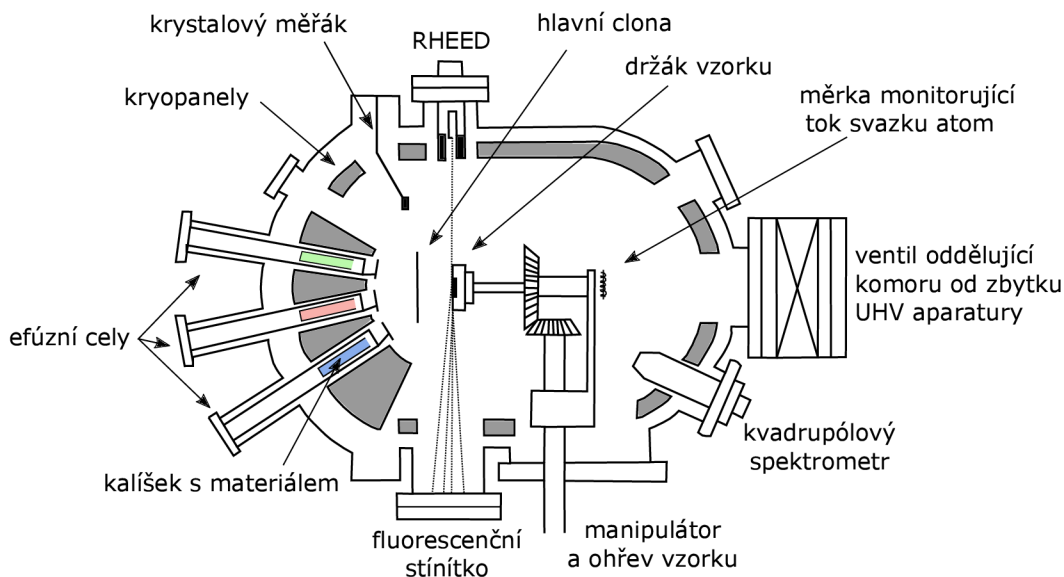
## 1.4. Molekulární svazková epitaxe

Z anglického Molecular Beam Epitaxy (MBE), je metoda přípravy tenkých vrstev a nanostruktur. Touto metodou je možné vytvářet vrstvy kovů, polovodičů či oxidů s možností vysoké kontroly podmínek růstu v prostředí vysokého (HV) až ultravysokého (UHV) vakua. Vakuum je nezbytné pro omezení počtu srážek atomů či molekul deponovaného materiálu s částicemi zbytkové atmosféry a z důvodu minimalizace pravděpodobnosti kontaminace připravované struktury nežádoucími prvky. Schéma běžné MBE aparatury je na obrázku 1.6.

Jednotlivé materiály jsou zpravidla uloženy ve formě pevné látky v kalíšcích efúzních cel. Schéma efúzní cely je uvedeno na obrázku 1.7. Kalíšky jsou ohřívány dle typu efúzní cely na jednom nebo více místech na požadovanou teplotu. Druhý stupeň ohřevu u ústí cely slouží k tepelnému rozkladu složitějších molekul na jednotlivé atomy či menší subcelky a k omezení kondenzace par u otvoru kalíšku. Materiál se z kalíšku vypařuje nebo sublimuje a skrze kolimátor vstupuje ve formě úzkého paprsku do vakuové komory. U ústí kolimátoru je umístěna clona (shutter), jejíž manipulací lze substrát vystavovat proudu částic po přesně daný čas a vytvářet tak například ostrá rozhraní jednotlivých materiálů. Změny ve složení a dopování tak mohou být prováděny s přesností jednotlivých vrstev atomů [17].

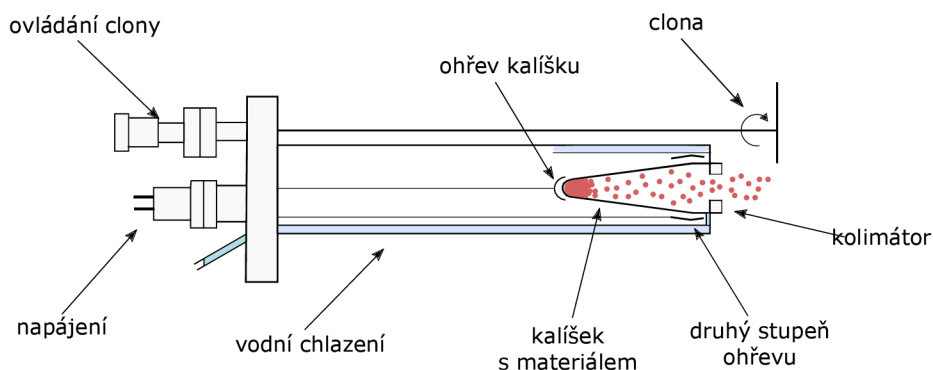
K určení intenzity, respektive rychlosti toku částic deponovaného materiálu, je používán krystalový měřák. Jedná se o křemenný krystalový rezonátor, na který dopadají

atomy zkoumané látky. Ze změny rezonanční frekvence v čase a znalosti hmotnosti atomů daného prvku je možno vypočítat rychlost depozice.



Obrázek 1.6: Schéma aparatury MBE. Překresleno a upraveno dle [18].

Součástí MBE aparatur jsou často přístroje využívající metody sledování průběhu depozice v reálném čase. Příkladem je metoda difrakce vysokoenergetických elektronů RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Z elektronového děla při ní vylétají urychlené elektrony, které pod malým úhlem dopadají na vzorek. Difraktované elektrony jsou zachytávány na fluorescenčním stínítku, kde lze z difrakčního obrazce usuzovat na mechanismus růstu vrstvy či její krystalografickou strukturu.



Obrázek 1.7: Schéma efúzní cely.

Nevýhodou užití metody MBE v komerčních aplikacích je nízká rychlost depozice a vysoké náklady. Z tohoto důvodu je využívána zejména ke studiu růstu vrstev vysoké kvality v laboratorních podmínkách [19].

Pro růst nanodrátů jsou často využívány i jiné metody, zejména MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy), u níž deponovaná látka není uchovávána ve své čisté

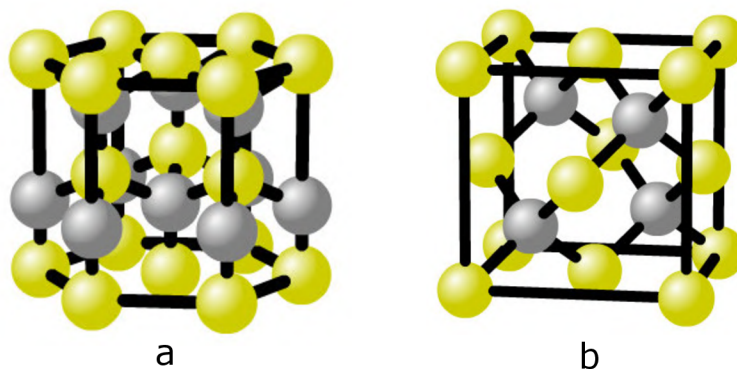


podobě, ale ve formě tzv. prekurzorů. To jsou složitější sloučeniny, z nichž se teprve termálním rozkladem nebo chemickou interakcí se vzorkem uvolňují požadované atomy. Pro růst InAs nanodrátů touto metodou je hojně využíváno prekurzorových plynů trimethylindia (TMIn), triethylindia (TEIn) jako zdroje indiových atomů a arsenu ( $\text{AsH}_3$ ) jako zásobárny arsenu. Ve velké části experimentů, na které tato práce odkazuje byla použita právě metoda MOVPE. Jinou používanou metodou je například chemická depozice z plynné fáze Chemical Beam Epitaxy (CBE) [20].

Experimenty praktické části této práce byly prováděny výhradně molekulární svazkovou epitaxí (MBE), proto ostatním metodám není věnována větší pozornost.

## 1.5. Krystalová struktura InAs

Indium je prvek páté periody chemické tabulky s protonovým číslem 49. Arsen je prvek třetí periody s protonovým číslem 33. Spolu tvoří sloučeninu arsenid inditý InAs. Ten se vyskytuje ve dvou krystalografických uspořádáních, jež jsou uvedeny na obrázku 1.8.

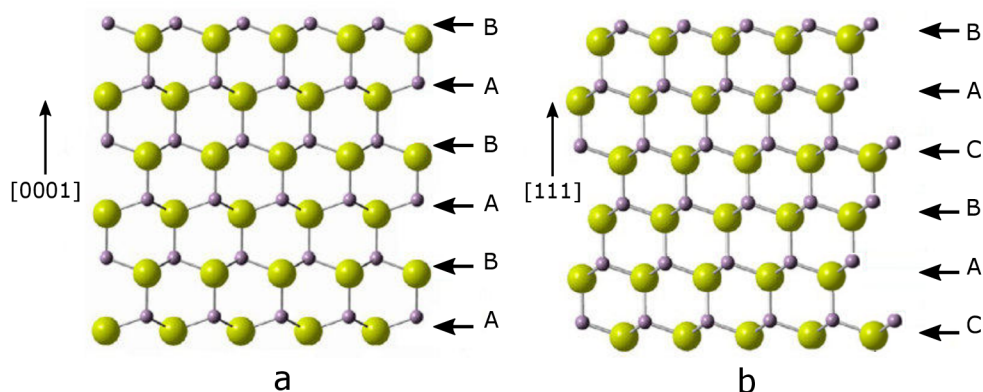


Obrázek 1.8: Hexagonální struktura – wurtzit (a), kubická struktura – sfalerit (b). Indiové atomy jsou znázorněny žlutě, arsenové šedě. Převzato a upraveno z [21].

Jedná se o hexagonální strukturu wurtzit (WZ) a kubickou strukturu sfalerit (ZB, z anglického zinc-blende). Hexagonální uspořádání lze popsat opakující se sekvencí dvou rovin ABABAB, sfaleritická struktura je charakteristická opakováním sekvence tří rovin ABCABC, kde každé písmeno reprezentuje dvojvrstvu tvořenou In a As atomy, jak je patrné z obrázku 1.9. Koefficient zaplnění obou krystalových modifikací je totožný.

Ačkoli je možné připravit InAs nanodráty v jediném krystalovém uspořádání [22, 23], ve většině případů se ve strukturách vyskytují souběžně wurtzit i sfalerit. Změnou růstových podmínek v čase je dokonce možné ovlivňovat krystalovou mřížku vznikajícího drátu a vytvářet například ostrá rozhraní mezi oběma krystalovými uspořádáními [24]. Dokonalá krystalová mřížka je periodickým opakováním jedné základní buňky. Ve skutečnosti ovšem během růstu dochází k tvorbě poruch ovlivňujících jak morfologii nanodrátů, tak jejich výsledné vlastnosti [25, 26].

V následujícím textu bude podán stručný výklad nejčastějších poruch pozorovaných v InAs nanodrátích a jejich vliv na výsledné vlastnosti.



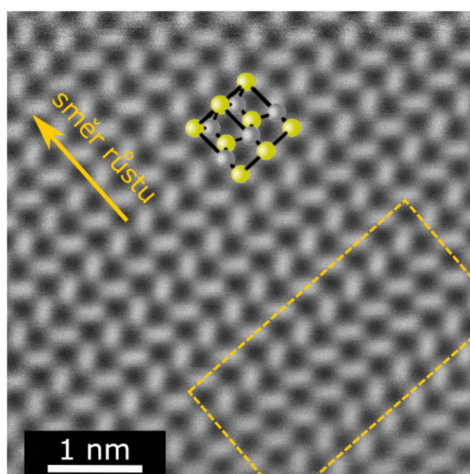
Obrázek 1.9: Hexagonální struktura – wurtzit (a), kubická struktura – sfalerit (b). Indiové atomy jsou znázorněny žlutě, arsenové šedě. Převzato a upraveno z [27].

## Poruchy krystalové mřížky

Mezi nejčastější poruchy krystalové mřížky v InAs nanodrátích patří vrstevná chyba, dislokace a některá z bodových poruch.

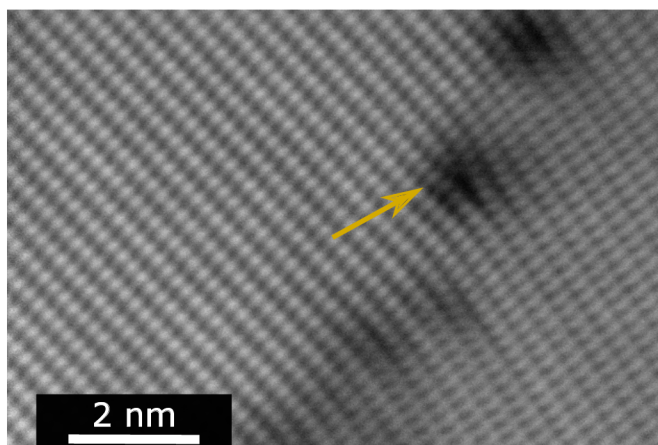
Vrstevná chyba, v anglicky psané literatuře označovaná pojmem *stacking fault*, je jednou z nejčastějších planárních krystalografických poruch v InAs nanodrátích. Je charakterizována nepravidelností v řazení krystalových rovin. Krystal s vrstevnou chybou může být například u kubické sfaleritické struktury popsán sekvencí rovin  $ABCACBC$  nebo  $ABCAC$ , kde pozice chyby vrstvení je označena podtržením. Je tedy zřejmé, že existují dva případy anomálie. Prvním z nich je stav, kdy v krystalovém uspořádání jedna rovina přebývá, v druhém případě naopak chybí. Vrstevná chyba v InAs nanodrátu pořízená transmisním elektronovým mikroskopem je uvedena na obrázku 1.10.

Vrstevné chyby vznikají v krystalové mřížce několika mechanismy. Mezi nejčastější patří nahromadění vakancí či intersticiálních atomů v místě budoucí poruchy. Jinou možností je skluz části krystalu vzhledem k sousední rovině [28].



Obrázek 1.10: Snímek chyby vrstvení v InAs nanodrátu. Pozice chyby je označena obdélníkem. Vložená základní buňka naznačuje orientaci hexagonální struktury. Autorem snímku je Ing. Lukáš Kachtík.

Nejčastější čárovou poruchou vyskytující se v InAs nanodrátích je čárová dislokace. Tímto pojmem je označována chybějící souvislá část mřížky tvaru přímky. Snímek dislokace pořízený transmisním elektronovým mikroskopem v InAs je na obrázku 1.11.

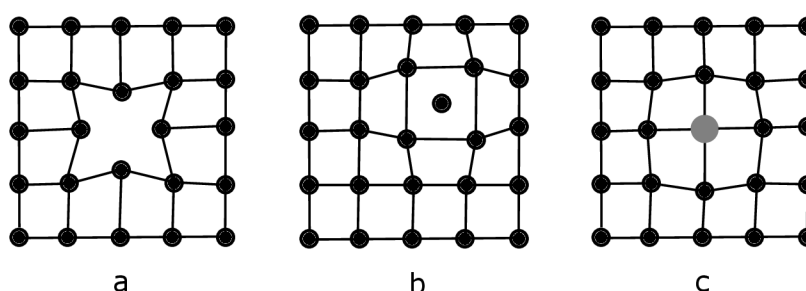


Obrázek 1.11: Čárová dislokace v InAs nanodrátu pořízená transmisním elektronovým mikroskopem. Pozice poruchy je označena šipkou. Autorem snímku je Ing. Lukáš Kachtík.

Bodovými poruchami rozumíme lokální odchylky krystalu od ideální mřížky. Důsledkem krystalových poruch je deformace mřížky z důvodu změny silového působení na jednotlivé atomy a zaujmutí nových rovnovážných poloh oproti původní ideální mřížce. Bodové poruchy mřížky jsou schematicky naznačeny na obrázku 1.12. Základními bodovými poruchami jsou:

- 1) Vakance – neobsazená uzlová poloha krystalické mřížky.
- 2) Intersticiální atom – atom nacházející se v krystalové mřížce mimo uzlovou polohu.
- 3) Substituční atom – nahrazení atomu krystalové mřížky atomem odlišného prvku.

Substituční nebo intersticiální atom může mít původ v začlenění nežádoucích částic při růstu krystalové struktury, stejně tak může být důsledkem cíleného dopování.



Obrázek 1.12: Bodové poruchy krystalové mřížky – vakance (a), intersticiální poloha (b), substituční atom (c)

## 1.6. Dopování InAs

Polovodiče z hlediska elektrické vodivosti můžeme rozdělit na vlastní a příměsové. U vlastních polovodičů jsou nosiči náboje elektrony, kterým musí být ovšem dodána dostatečná energie pro přechod z valenčního do vodivostního pásu. U polovodičů příměsových je využíváno dopování, kdy atomy prvků tvořící krystalovou mřížku jsou v některých místech nahrazeny prvkem s odlišným počtem valenčních elektronů. V krystalu tím pádem vzniká přebytek nosičů náboje, tedy elektronů nebo děr. Obecně mluvíme o takzvané  $p$  vodivosti, která je tvořena pohybem děr, a o  $n$  vodivosti tvořené pohybem elektronů. Některé prvky mohou jako dopanty přispívat k oběma typům vodivosti v závislosti na způsobu, jakým jsou začleněny do krystalové mřížky a na druhu atomu, který v dopovaném materiálu nahrazují.

Co dělá polovodiče tak užitečné v elektronice je fakt, že počet a typ nosičů náboje, mohou být kontrolovány dopováním [29]. Tato vlastnost umožňuje vytvářet široké spektrum elektronických zařízení a snahou o jejich neustálé zmenšování nabývá schopnost cíleného ovlivňování druhu a koncentrace nosičů náboje na stále větší důležitosti.

InAs nazýváme polovodičem typu III-V, jelikož kombinuje prvky třetí a páté skupiny periodické tabulky. Pro jeho dopování je využíváno zejména prvků skupiny III, IV a V, existují ale i práce zabývající se dopováním InAs nanodrátů prvky jiných skupin [30]. Výsadní postavení ve studiu dopování InAs nanodrátů má křemík.

### Dopování křemíkem

Dopování InAs nanodrátů křemíkem vede ke vzniku  $n$  vodivosti [31, 32, 33, 34]. Experimenty mnoha výzkumných skupin bylo prokázáno, že dopování nanodrátů křemíkem má za následek změnu morfologie nanodrátů [31, 32]. Dopování křemíkem vede bez ohledu na techniku přípravy (MBE, MOVPE) ke vzniku drátů s větším průměrem a kratší délkou oproti referenčním nedopovaným drátům [31, 32]. Práce zároveň naznačují, že neexistuje souvislost mezi dopováním Si a krystalovou strukturou nanodrátů, tedy že dopování prokazatelně neovlivňuje poměr wurtzitu a sfaleritu ve výsledné struktuře [31, 32, 33]. Naopak byla prokázána souvislost mezi intenzitou dopování a výslednou vodivostí nanodrátů [31, 32, 34].

### Dopování uhlíkem

Uhlík je amfoterním dopantem, což znamená, že jeho začleňování do materiálů může vést jak k  $n$ , tak k  $p$  vodivosti, v závislosti na způsobu, jakým v dopované struktuře nahrazuje atomy v mřížce [35]. V InAs se uhlík chová jako donor, to znamená, že vede k  $n$  vodivosti [36].

Mimo kontrolované dopování spočívá původ uhlíku v InAs nanodrátech ve velké míře v kontaminaci struktur atomy obsaženými ve zbytkové atmosféře nebo zejména v případě metody MOVPE jeho přítomností v organických prekurzorových plynech. U takto rostných drátů závisí výsledné množství uhlíku v InAs na použitém prekurzorovém materiálu, růstové teplotě a parciálním tlaku prekurzorového plynu [35]. Práce rovněž poukazují na fakt, že se uhlík vyskytuje v nanodrátech preferenčně na povrchu a tvoří tak jakousi obálku drátů a jeho výskyt v jádru nanodrátů je pozorován jen v relativně malém množství [35].

## Dopování jinými prvky

Jinými prvky využívanými k dopování InAs nanodrátů jsou síra (S), selen (Se), telur (Te) či cín (Sn). Všechny uvedené se v InAs chovají jako donory elektronů, to znamená že přispívají k výsledné  $n$  vodivosti [30, 35]. Dopování všemi uvedenými prvky vede od určité koncentrace dopantů k ovlivnění morfologie vznikajících nanodrátů [30, 35]. V experimentech s dopováním struktur selenem a cínem [30, 35] docházelo k ovlivňování krystalové struktury v závislosti na míře inkorporace dopantů. Selen a cín tedy jako jediné z dosud uvedených prvků vykazují schopnosti systematicky ovlivňovat krystalovou strukturu vznikajících drátů.

Prvky, jejichž užitím jakožto dopantů lze dosáhnout výsledné  $p$  vodivosti InAs jsou například zinek (Zn) [37] či kadmium (Cd) [38].





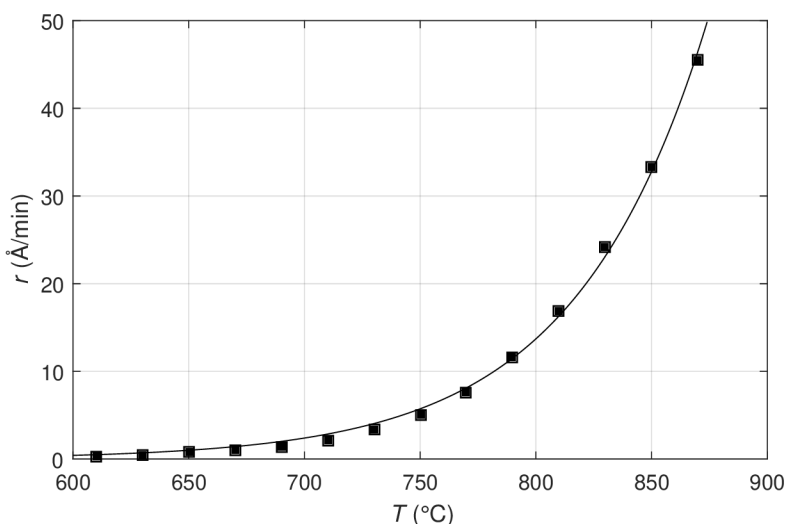
## 2. VLS růst InAs nanodrátů

Praktická část bakalářské práce byla zaměřena na objasnění vztahu mezi podmínkami růstu InAs nanodrátů katalyzovaných zlatými nanočásticemi za použití metody molekulární svazkové epitaxe a výslednými vlastnostmi nanodrátů, přičemž důraz byl kladen zejména na mechanismus růstu a výslednou morfologii nanodrátů. Cílem bylo nalézt podmínky depozice, které zajistí růst nanodrátů katalyzovaných zlatými částicemi a umožní jejich přípravu v dostatečné kvalitě a reprodukovatelnosti nezbytné pro další zkoumání takovýchto struktur.

Experimentální část práce byla prováděna na aparatuře molekulární svazkové epitaxe, která je součástí UHV komplexu Středoevropského technologického institutu CEITEC.

### 2.1. Kalibrace indiové efúzní cely

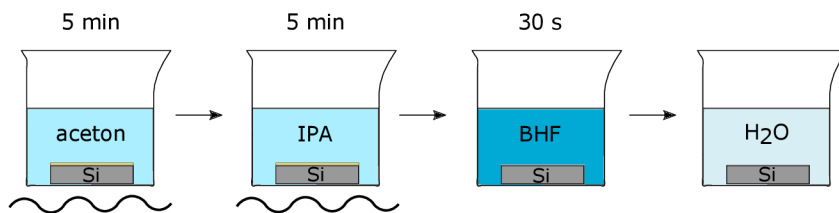
Pomocí krystalového měřáku byla nejprve postupem popsáným v kapitole MBE 1.4 provedena kalibrace efúzní cely pro indium, byla tedy sestrojena závislost rychlosti depozice india  $r$  na teplotě efúzní cely  $T$ . Graf této závislosti je uveden na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Kalibrace indiové efúzní cely. Teplota  $T$  odpovídá teplotě dna kalíšku cely. Naměřené body byly proloženy exponenciální závislostí.

### 2.2. Příprava substrátu

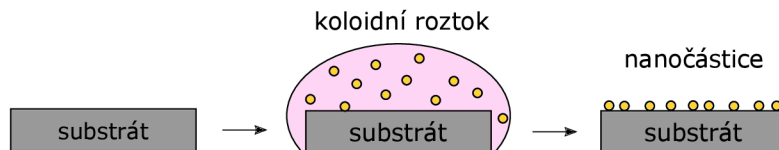
Pro veškeré dále popsané experimenty byl jako substrát použit křemík krystalografické orientace (111). Nejprve byly nařezány vzorky o rozměrech přibližně  $5 \times 5$  mm. Ty byly očištěny pomocí ultrazvuku v acetonu a isopropanolu (IPA). Ponořením do pufrované kyseliny fluorovodíkové (BHF) byla odstraněna povrchová vrstva nativního oxidu. Schematický postup přípravy substrátu je naznačen na obrázku 2.2.



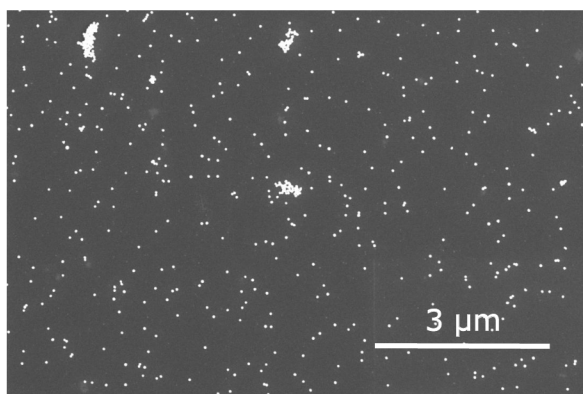
Obrázek 2.2: Postup přípravy substrátu. Křemíkový substrát je nejprve očištěn pomocí ultrazvuku v acetonové a isopropanolové lázni. Následuje leptání v BHF. Substrát je poté vložen do demineralizované vody a následně očištěn proudem dusíku.

Na takto připravený substrát byly aplikovány nanočástice zlata ve formě koloidního roztoku. Byl použit komerčně dostupný koloidní roztok značky BBISolution s částicemi zlata o nominálním průměru 40 nm. Proces nanášení zlatých částic je schematicky znázorněn na obrázku 2.3. Do koloidního roztoku se často přidává i malý objem aktivační kyseliny pro snížení pH a zvýšení účinnosti ulpívání částic na povrchu. Používaný roztok sestával ze 450  $\mu\text{l}$  koloidního roztoku 40nm částic a 1  $\mu\text{l}$  5% kyseliny fluorovodíkové (HF). Substrát byl do takto vytvořeného roztoku ponořen na 10 minut. Po vyjmutí byl očištěn proudem dusíku a ponořen do isopropylalkoholu pro zabránění opětovné oxidace. Z něj byl vyjmut těsně před vložením do vakuové aparatury a znovu očištěn proudem dusíku.

Snímek takto připraveného křemíkového substrátu se zlatými nanočásticemi na povrchu je uveden na obrázku 2.4.



Obrázek 2.3: Postup nanesení zlatých částic. Substrát je ponořen do koloidního roztoku. Po vyjmutí na povrchu zůstávají nanočástice zlata.



Obrázek 2.4: Zlaté nanočástice na křemíkovém substrátu získané postupem uvedeným výše. Pořízeno rastrovacím elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.



## 2.3. Průběh experimentu

Připravený substrát byl upevněn do molybdenové paletky a vložen do držáku vakuové aparatury MBE, kde byl následně zahříván.

Konstrukce obou použitých efúzních cel, tj. indiové a arsenové, umožňuje separátně nastavit a udržovat rozdílné teploty u dna a ústí ohřívaného kalíšku s materiálem. Tyto teploty budou v dalším textu označovány jako  $T_1()$  – teplota dna a  $T_2()$  – teplota ústí, s příslušným materiálem uvedeným v závorce. Teplotu efúzní cely pro depozici india lze podle kalibrace 2.1 přepočítat na rychlost depozice. Vzhledem k tomu, že arsen je plyn, není kalibrace pomocí krystalového měřáku možná. Tok arsenových atomů a molekul se tedy měří za pomoci ionizační měřky a jeho hodnota má jednotku tlaku.

Konstrukční řešení obou efúzních cel umožňuje počítačem řízené automatické otevírání a zavírání clony, avšak z důvodu malé spolehlivosti tohoto mechanismu u arsenové cely bylo přistoupeno k ručnímu ovládání její clony. Ta má tvar tenké jehly, kterou je možno mechanicky zasouvat do ústí kalíšku a takto regulovat intenzitu vycházejícího svazku. Jelikož arsen vstupuje do komory MBE zpravidla ve formě molekul  $As_4$ , slouží druhý stupeň ohřevu ve tvaru odporového drátu nad ústím kalíšku o teplotě  $T_2(As)$  k termální disociaci molekul na menší celky  $As_2$  a na jednotlivé atomy  $As$ , přičemž jejich poměr závisí zpravidla na této teplotě. Z tohoto důvodu byla pro zajištění stabilního parametru volena vždy stejná hodnota  $T_2(As) = 400\text{ °C}$ . U teploty žhavení dna kalíšku efúzní cely pro arsen  $T_1(As)$  bylo rovněž upřednostněno udržování stabilního výkonu ohřevu namísto teploty. Výkon byl nastaven na 10 %, v parametrech jednotlivých depozic je uvedena tomu odpovídající teplota. Množství arsenu ve vakuové komoře bylo dáno jeho parciálním tlakem. Tato hodnota byla regulována pomocí clony popsané výše. Přestože se tedy teplota arsenové cely mohla u jednotlivých experimentů mírně lišit, tento parametr zůstával s dostačující přesností konstantní.

Základní tlak v komoře se pohyboval v rozmezí  $(3,00 - 6,00) \cdot 10^{-8}$  mbar. Arsenová efúzní cely byla vždy otevřena před započítáním experimentu, jež byl spuštěn po ustálení tlaku v komoře. Po otevření hlavní clony chránící vzorek a clony indiové efúzní cely probíhala depozice. Po jejím ukončení byly clony uzavřeny a substrát byl zchlazen a vyjmut z UHV.

Parametry definující podmínky během depozice v používané komoře molekulární svazkové epitaxe jsou:

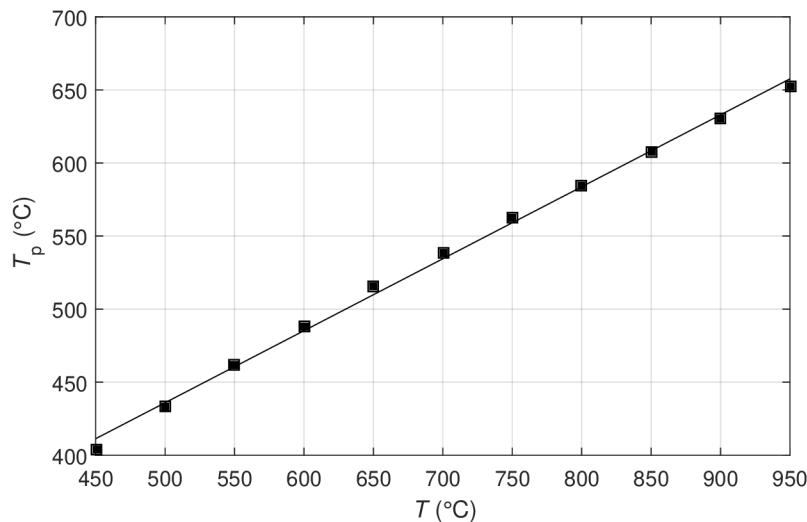
- $T_s$  = teplota zahřívání substrátu před započítáním depozice
- $t_s$  = doba zahřívání před započítáním depozice, zároveň slouží k ustálení teploty
- $T_r$  = teplota substrátu během depozice
- $t_r$  = čas depozice
- $T_1(In)/T_2(In)$  = teplota kalíšku efúzní cely india
- $T_1(As)/T_2(As)$  = teplota kalíšku efúzní cely arsenu
- $p$  = tlak během depozice

Analýza vzorků probíhala po depozici pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu FEI Verios 460L.

## 2.4. Vliv teploty

Teplota substrátu je parametrem, který významně ovlivňuje děje na povrchu vzorku v průběhu depozice. S její vzrůstající hodnotou se zvyšuje difúzní délka pro atomy dopadnuvší na substrát, což zvyšuje pravděpodobnost jejich začlenění do katalytické kapky difúzí po povrchu substrátu a stěnách vznikajícího nanodrátku. S vyšší teplotou povrchu ale zároveň vzrůstá počet atomů desorbovaných, což může rovněž ovlivnit proces růstu.

Byla tedy provedena série experimentů mající za cíl objasnit souvislost mezi růstovou teplotou a výslednou morfologií nanodrátků. Byly připraveny vzorky rostené v rozmezí teplot 600 °C až 675 °C. Problémem je, že uvedené teploty odpovídají hodnotám, jež jsou nastaveny a udržovány pomocí počítače, avšak skutečná hodnota teploty manipulátoru se vzorkem může být odlišná. Z měření pyrometrem byla sestavena závislost obou teplot, z níž je možné odečíst skutečnou teplotu substrátu. Tato závislost je vynesena na obrázku 2.5. Všechny nadále uváděné teploty jsou ty, které byly nastaveny a udržovány počítačem.

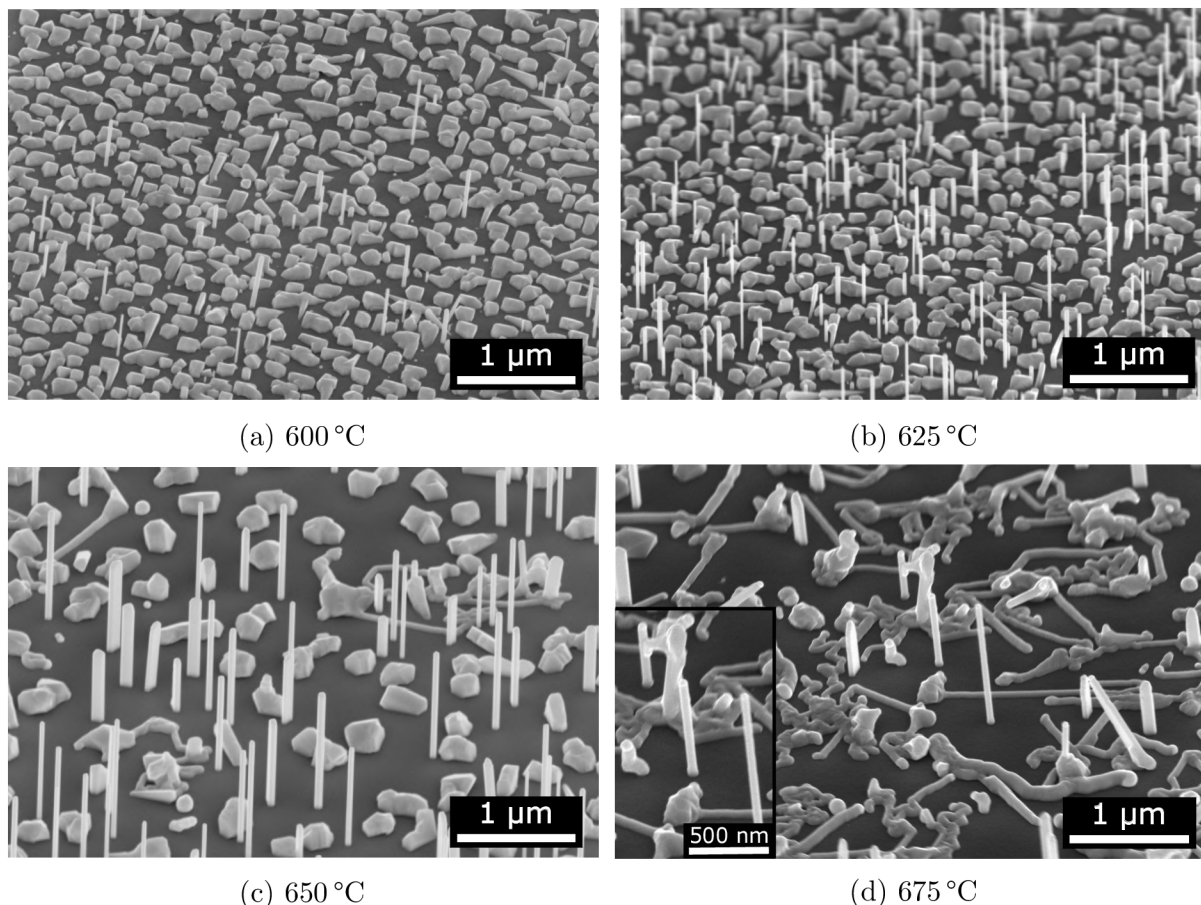


Obrázek 2.5: Kalibrace ohřevu manipulátoru s držákem vzorku.  $T_p$  je teplota naměřená pyrometrem,  $T$  teplota nastavená počítačem. Proloženo lineární závislostí. Naměřil Ing. Tomáš Musálek.

Parametry depozice byly následující:

- $T_s$  = měněný parametr, přičemž platí, že  $T_s = T_r$
- $t_s = 45$  min
- $T_r$  = měněný parametr
- $t_r = 45$  min
- $T_1(\text{In})/T_2(\text{In}) = 730/830$  °C
- $T_1(\text{As})/T_2(\text{As}) = 267/400$  °C
- $p = 1,50 \cdot 10^{-5}$  mbar

Snímky vzniklých struktur jsou na obrázku 2.6.

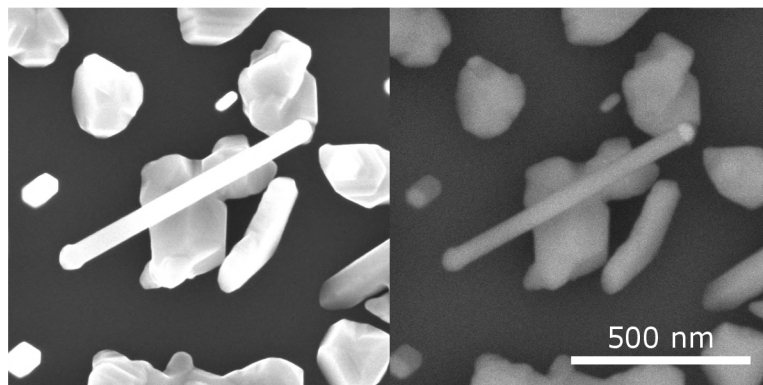


Obrázek 2.6: Vzorky připravené v rozmezí růstových teplot 600 – 675 °C. V levém spodním rohu obrázku (d) detail drátů katalyzovaných zlatou částicí. Snímky pod náklonem 50°. Pořízeno elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

Ze snímků 2.6 je patrné, že pro nižší teploty (600 °C, 625 °C) výrazně převažuje tvorba parazitního objemového materiálu nad růstem nanodrátů. Všechny pozorované dráty vytvořené za těchto teplot rovněž vykazují mechanismus růstu pomocí selektivní epitaxe (SAE). Na těchto vzorcích tedy není patrný žádný výskyt InAs nanodrátů katalyzovaných zlatou částicí. Pro vzorky deponované za vyšších růstových teplot (650 °C, 675 °C) se začíná objevovat parazitický růst drátů po povrchu, jež je dominantní na vzorku připraveném na nejvyšší z uvedených teplot. Mechanismus tvorby těchto plazivých struktur spočívá v ději, kdy materiál začne krystalizovat na jedné straně kapky a smáčivý úhel mezi kapkou a substrátem je natolik malý, že nedovolí nanodrátu růst směrem ze substrátu, ale krystalizující materiál tlačí kapku po povrchu do té doby, než narazí na nukleační centrum, jímž může být například nečistota na povrchu nebo porucha krystalové mřížky. Poté může dojít k zastavení procesu nebo růstu nanodrátu směrem ze substrátu. Tento jev byl pozorován i u nanodrátů jiných materiálů, například GaAs [39]. Na vzorcích (c) a (d) byly rovněž nalezeny nanodráty se zlatou kapkou na vrcholu, avšak velmi zřídka. Příkladem je snímek 2.6d s detailem na zlatem katalyzované nanodráty nebo snímek 2.7 ze vzorku (c) pořízený na jiném místě.

Hodnota růstové teploty má rovněž vliv na velikost vznikajících nanodrátů. Ty jsou pro dvě nižší teploty značně menších rozměrů. Příčinou je menší difúzní délka atomů, které se tak nemohou v dostatečné míře podílet na tvorbě drátu pohybem po jeho stěnách.

Z tohoto důvodu zároveň na vzorcích vytvořených při nižších teplotách vzniká vyjma 1D struktur větší množství krystalických útvarů než na vzorcích, u nichž byla růstová teplota vyšší, jelikož menší difúzní délka má za následek zvýšení počtu nukleačních center na povrchu.



Obrázek 2.7: Detail nanodrátu katalyzovaného zlatou částicí. Teplota růstu je 650 °C. Přítomnost zlata na vrcholu drátu je patrná z kontrastu. Vlevo obraz použitím detektoru sekundárních elektronů, vpravo z detektoru zpětně odražených elektronů. Pohled kolmo k povrchu. Pořízeno elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

## 2.5. Vliv intenzity svazku india

Intenzita svazku dopadajících atomů může výrazně ovlivňovat vznikající struktury, jelikož s větším množstvím atomů dopadajících na povrch substrátu vzrůstá i pravděpodobnost jejich vzájemných srážek a možnosti nukleace.

Pro následující experimenty byla jako teplota substrátu během depozice zvolena hodnota 650 °C a pro stejně připravené vzorky byl sledován vliv intenzity svazku india na morfologii a mechanismus růstu vznikajících nanodrátů.

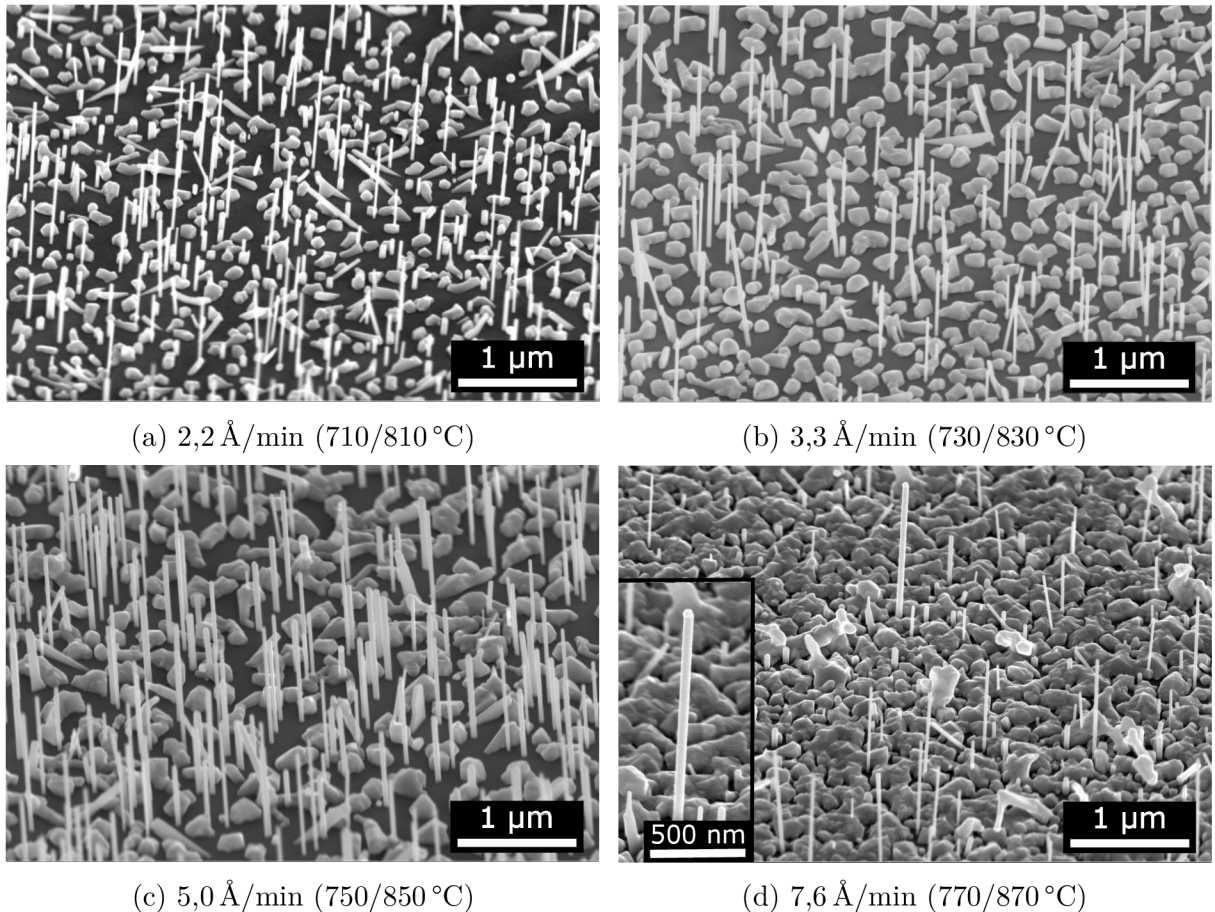
Parametry depozice byly následující:

- $T_s = 650 \text{ °C}$
- $t_s = 45 \text{ min}$
- $T_r = 650 \text{ °C}$
- $t_r = 45 \text{ min}$
- $T_1(\text{In})/T_2(\text{In}) = \text{měněný parametr}$
- $T_1(\text{As})/T_2(\text{As}) = 266/400 \text{ °C}$
- $p = (1,43 - 1,50) \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Snímky takto vytvořených nanostruktur pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem jsou na obrázku 2.8.

Experimenty jednoznačně neprokázaly souvislost mezi intenzitou svazku indiových atomů a mechanismem růstu drátů nebo jejich morfologií. Na všech vzorcích výrazně převažují nanodráty vytvořené prostřednictvím selektivní epitaxe.





Obrázek 2.8: Vzorky vytvořené při růstové teplotě 650 °C a rozdílné intenzitě indiového svazku. V závorce je vždy udána odpovídající teplota žhavení efúzní cely. Snímky byly pořízeny pod náklonem 50° elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

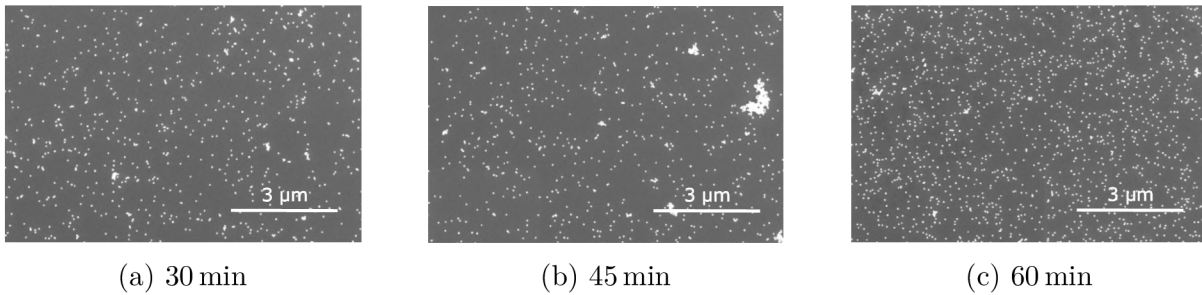
Přítomnost drátů katalyzovaných zlatou částicí byla pozorována velmi vzácně, příkladem je detail na obrázku 2.8d. Intenzita svazku india razantně ovlivňuje zejména poměr parazitního objemového materiálu. Pro vyšší přísun atomů látky dochází k většímu pokrytí substrátu. Tento efekt je patrný z obr. 2.8d, kde byl přísun materiálu dostatečný k tomu, aby začala vznikat souvislá vrstva InAs.

Nepřítomnost nanodrátů vytvořených mechanismem VLS byla přisuzována malé plošné hustotě pokrytí substrátu zlatými nanočásticemi. Z tohoto důvodu byly vytvořeny vzorky křemíku s větším počtem částic na povrchu substrátu.

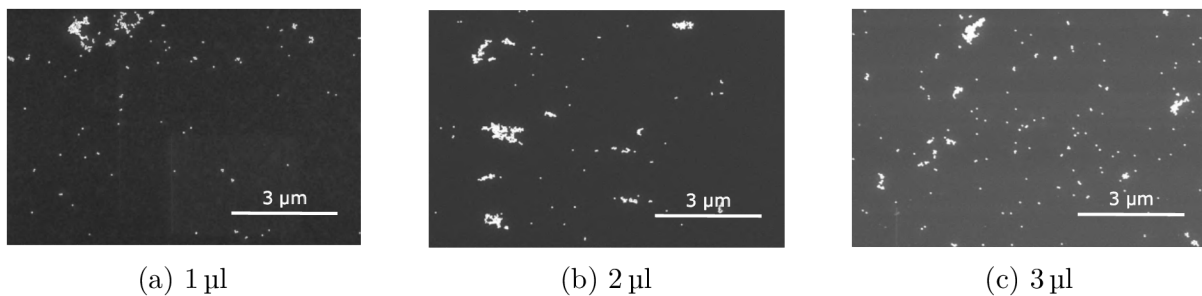
## 2.6. Vliv množství zlatých částic na VLS růst

Jelikož byl u všech vzorků přítomný nezanedbatelný podíl parazitního objemového materiálu a množství drátů katalyzovaných zlatou částicí bylo neuspokojivé, bylo přistoupeno k modifikaci procesu přípravy substrátu za účelem jeho pokrytí větším množstvím částic.

Zvýšení hustoty pokrytí křemíkového substrátu částicemi zlata lze docílit například zvýšením času, po který byl ponořen v koloidním roztoku nebo změnou koncentrace použité aktivační kyseliny [40]. Výsledek těchto modifikací je patrný na obrázcích 2.9 a 2.10.



Obrázek 2.9: Hustota pokrytí substrátu nanočásticemi v závislosti na době jeho pobytu v koloidním roztoku. Roztok sestával ze 450  $\mu\text{l}$  koloidního zlata a 1  $\mu\text{l}$  5% HF. Substrát byl do něj ponořen na 30, 45 a 60 minut.



Obrázek 2.10: Plošná hustota nanočástic na povrchu substrátu v závislosti na koncentraci aktivační kyseliny v koloidním roztoku. Substrát byl ponořen vždy na 10 minut do roztoku sestávajícího ze 450  $\mu\text{l}$  koloidního zlata a postupně 1, 2 a 3  $\mu\text{l}$  5% HF.

Často pozorovaným jevem na povrchu substrátu je seskupování částic do shluků nebo řetězků. Mimo tato místa se ale na vzorcích nachází dostatečné množství osamocených částic vhodných k nukleaci nanodrátků.

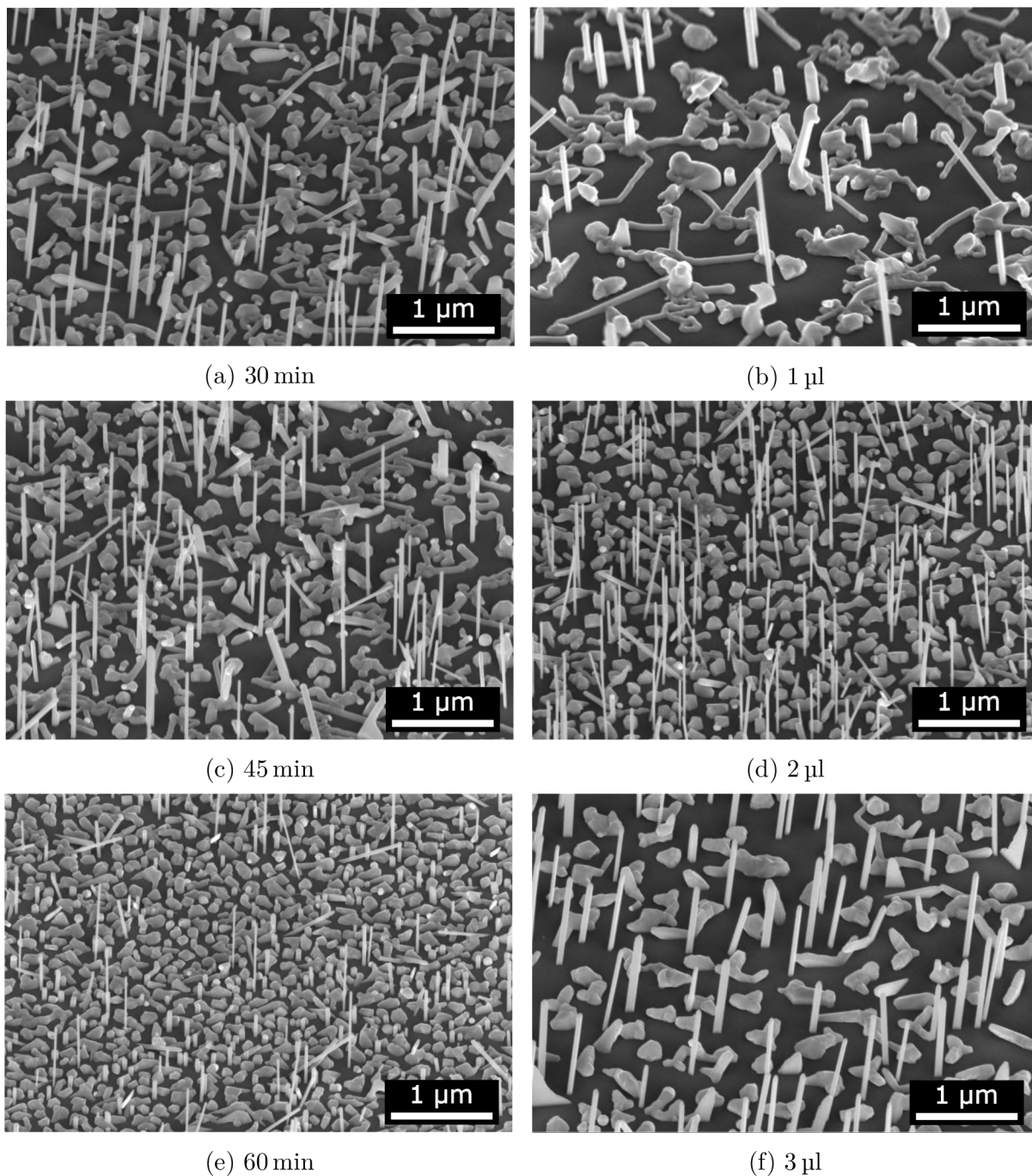
Na takto připravených substrátech byla provedena depozice o parametrech:

- $T_s = 675\text{ }^\circ\text{C}$
- $t_s = 45\text{ min}$
- $T_r = 675\text{ }^\circ\text{C}$
- $t_r = 45\text{ min}$
- $T_1(\text{In})/T_2(\text{In}) = 730/830\text{ }^\circ\text{C}$
- $T_1(\text{As})/T_2(\text{As}) = 269/400\text{ }^\circ\text{C}$
- $p = (1, 26 - 1, 50) \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$

Snímky vzniklých struktur jsou uvedeny na obrázku 2.11.

Vyšší koncentrace zlatých nanočástic na povrchu křemíkového substrátu nevedla k výraznějšímu zvýšení počtu zlatem katalyzovaných nanodrátků vzniklých mechanismem VLS. Zlaté částice ve většině případů zprostředkovaly pouze růst plazících se struktur na povrchu substrátu, případně došlo k jejich pohlcení parazitními krystaly. Tyto jevy byly pozorovány na všech vzorcích vyjma případu 2.11f, kdy pravděpodobně došlo k vysrážení zlata během procesu přípravy aplikovaného koloidního roztoku, neboť na povrchu tohoto vzorku nebylo nalezeno téměř žádné zlato.

Vyšší mírou pokrytí křemíku katalytickými částicemi se rovněž nepodařilo docílit potlačení růstu v módu selektivní epitaxe, který převládal na všech vzorcích bez ohledu na plošnou koncentraci částic. S použitím většího množství zlatých nanočástic naopak docházelo k nárůstu pokrytí substrátu parazitními krystaly, jejichž růst mohl být zprostředkován právě přítomností zlata, které tvořilo nukleační centra krystalizace.



Obrázek 2.11: V levém sloupci vzorky lišící se dobou aplikace roztoku koloidních částic. V pravém sloupci vzorky lišící se koncentrací aktivační kyseliny v aplikovaném koloidním roztoku. Pořízeno elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L pod náklonem 50°.



## 2.7. Vliv přípravy substrátu

Zvýšení počtu zlatých částic na povrchu substrátu nevedlo ke zvýšení počtu nanodrátů vytvořených mechanismem VLS. Naopak stále drtivě převládal růst drátů v módu selektivní epitaxe, což poukazovalo na fakt, že přestože byly vzorky leptány v kyselině, byla zbylá povrchová vrstva oxidu dostatečně silná k tomu, aby umožnila růst prostřednictvím selektivní epitaxe.

Do procesu přípravy 2.2 bylo tedy přidáno leptání vzorku s již aplikovaným koloidním zlatem po dobu 15 sekund v BHF. Tento krok měl za cíl kompletně odstranit povrchovou vrstvu nativního oxidu a zamezit tak tvorbě nanodrátů mechanismem selektivní epitaxe. Po leptání byl substrát omyt v demineralizované vodě a očištěn proudem dusíku. Pro zamezení oxidace byl ponořen do isopropylalkoholu a těsně před vložením do UHV vyjmut a znovu očištěn dusíkem. Pro aplikaci nanočástic zlata byl zvolen roztok 450  $\mu$ l koloidních zlatých nanočástic a 2  $\mu$ l 5% kyseliny HF. Substrát byl do něj ponořen na 15 min.

Depozice probíhaly za podmínek:

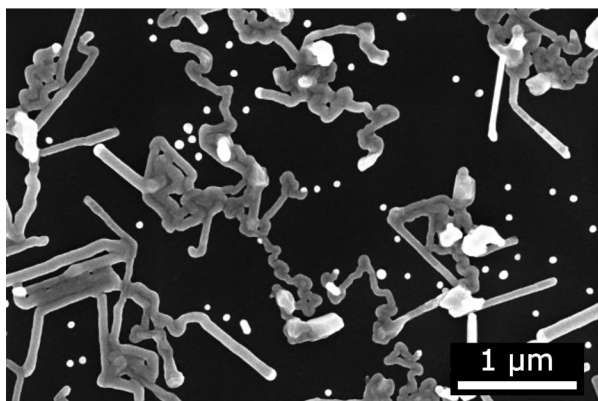
- $T_s = 675 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t_s = 45 \text{ min}$
- $T_r = 675 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t_r = 45 \text{ min}$
- $T_1(\text{In})/T_2(\text{In}) = \text{měněný parametr}$
- $T_1(\text{As})/T_2(\text{As}) = 270/400 \text{ }^\circ\text{C}$
- $p = (1,30 - 1,50) \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

Vzniklé nanostruktury jsou zobrazeny na snímcích 2.12.

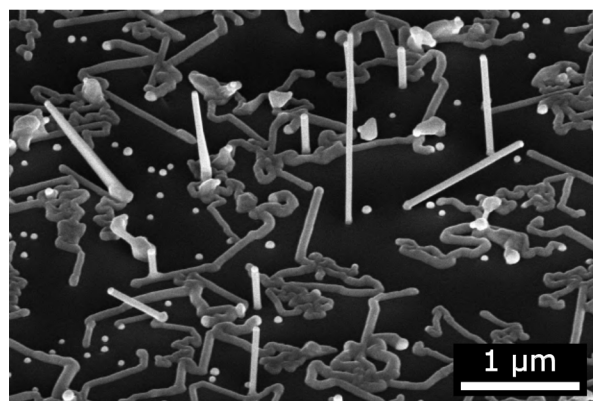
Experimenty prokázaly, že procesem přípravy substrátu lze od sebe jednoznačně odseparovat jednotlivé mechanismy tvorby nanodrátů. Na vzorcích připravených na takto modifikovaném substrátu se nachází nanodráty vytvořené výhradně mechanismem VLS katalyzované zlatou nanočásticí. Tyto nanodráty vznikly jedním ze dvou způsobů. Prvním z nich je růst z osamocené kapky bez jakéhokoli vedlejšího efektu. Druhým je děj, kdy se katalytická kapka nejprve podílela na tvorbě plazivé struktury a teprve po dosažení nukleačního místa došlo k vytvoření nanodráty, jak již bylo diskutováno v kapitole 2.4. Kromě takto vzniklých nanodrátů se na všech vzorcích nachází rovněž osamocené částice, jež nekatalyzovaly žádný z dějů a také parazitní krystalové útvary.

Je patrné, že připravené nanodráty rostou až na výjimky všechny ve stejném směru, kterým je, jak naznačují snímky pořízené kolmo k povrchu, směr  $\langle 111 \rangle$ . Tato skutečnost je rovněž patrná ze snímku 2.13, který byl pořízen na posledním z uvedených vzorků (e,f) s použitím širšího zorného pole.

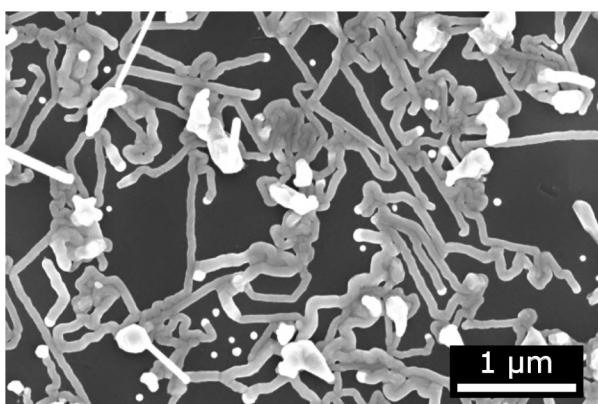




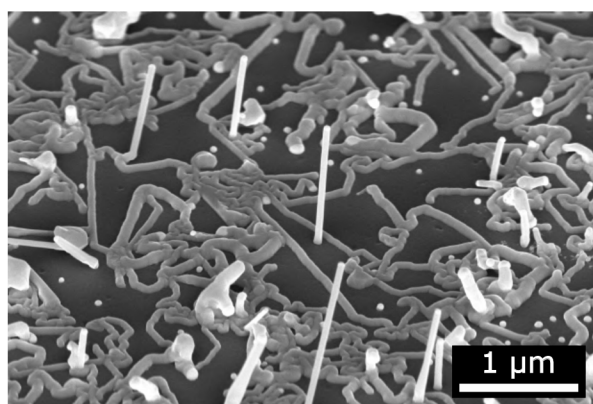
(a) 2,2 Å/min (710/810 °C)



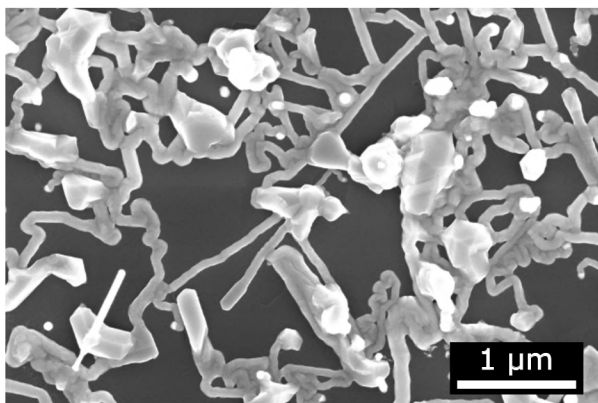
(b) 2,2 Å/min (710/810 °C)



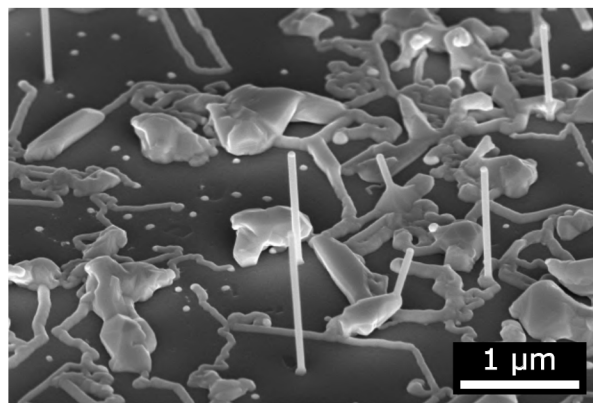
(c) 3,3 Å/min (730/830 °C)



(d) 3,3 Å/min (730/830 °C)

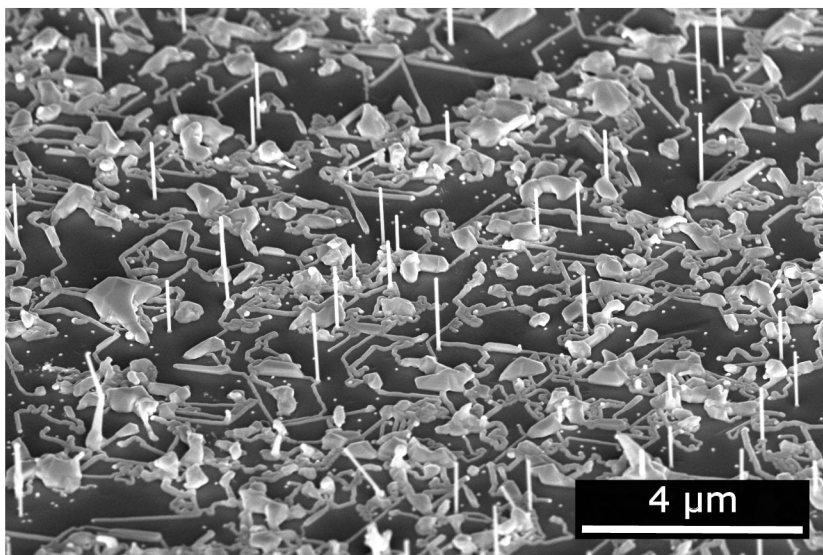


(e) 5,0 Å/min (750/850 °C)



(f) 5,0 Å/min (750/850 °C)

Obrázek 2.12: Vzorky připravené na substrátu modifikovaném 15sekundovým leptáním v BHF po nanesení koloidního zlata. Jednotlivé depozice byly provedeny pro rozdílnou intenzitu svazku india. Hodnota v závorce udává teplotu žhavení efúzní cely. Dvojice snímků vždy odpovídá stejným vzorkům na rozdílných místech. Vlevo snímky bez náklonu, vpravo pod náklonem 50°. Pořízeno elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.



Obrázek 2.13: Snímek ze vzorku (e,f) pořízený na jiném místě za použití širšího zorného pole. Náklon snímku 50°. Pořízeno elektronovým mikroskopem FEI Verios 460L.

Snímek 2.13 prokazuje, že k růstu nanodrátů katalyzovaných zlatou nanočásticí mechanismem VLS dochází rovnoměrně v širším měřítku a tento fenomén tak není pouze lokálním úkazem.

Zajímavým jevem je přítomnost značného množství osamocených částic zlata na povrchu křemíku, které nakatalyzovaly tvorbu nanodrátů ani jiných struktur. Jejich chování zůstává prozatím neobjasněno. Poslední série experimentů poukazuje na skutečnost, že jejich množství nesouvisí s intenzitou svazku atomů dopadajících na substrát.

Kromě zmíněných nanodrátů zaujímá značnou část povrchu substrátu parazitní růst struktur. Jak již bylo diskutováno v kapitole 2.4, souvisí tento jev s největší pravděpodobností s tvarem katalytických částic při zahájení depozice.

Parametrem ovlivňujícím morfologii kapky a tím i pravděpodobnost, dojde-li k růstu drátu nebo růstu po povrchu, by mohl být čas, po který je zahřívána nad eutektickou teplotou systému zlato-křemík. Do zlata v takovém případě difundují atomy křemíku a jejich koncentrace ve vzniklé slitině může mít vliv na tvar vznikající kapky. Změnou doby žhavení před započítím depozice by tedy bylo možné ovlivnit podíl parazitního plazivého růstu po povrchu substrátu. Experimenty, které by tuto teorii potvrdily budou předmětem dalšího zkoumání.

# Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou InAs nanodrátků metodou molekulární svazkové epitaxe. Teoretická část práce podává výklad o postupech používaných k výrobě nanodrátků. Jsou představeny dva mechanismy růstu, Vapour-Liquid-Solid (VLS) a selektivní epitaxe. Text dále pojednává o metodě molekulární svazkové epitaxe, epitaxním růstu a krystalové struktuře InAs. V závěru teoretické části je provedena rešerše zaměřená na možnosti dopování InAs nanodrátků jinými prvky.

Hlavní náplň experimentální části spočívala v přípravě nanodrátků za použití zlatých katalytických částic mechanismem Vapour-Liquid-Solid. Cílem bylo nalézt depoziční podmínky pro růst InAs nanodrátků katalyzovaných zlatou nanočásticí v dostatečné kvalitě a reprodukovatelnosti umožňující další studium takovýchto 1D struktur. Další z úkolů spočíval v oddělení jednotlivých mechanismů tvorby nanodrátků, tedy selektivní epitaxe a VLS mechanismu.

V úvodu praktické části práce jsou nastíněny podmínky a průběh experimentů. Je popsán proces nanášení zlatých nanočástic z koloidního roztoku na povrch křemíkového substrátu. Dále je uvedena kalibrace použité efúzní cely pro indium a kalibrace ohřevu vzorků. Z ní vyplývá, že skutečná teplota vzorku během experimentu se značně liší od hodnoty udávané počítačem monitorujícím použitou aparaturu molekulární svazkové epitaxe. Podle této kalibrace lze tedy zjistit skutečnou teplotu vzorku během depozice.

Byly provedeny série experimentů s cílem objasnit souvislosti mezi jednotlivými parametry depozice a výslednými vlastnostmi nanodrátků, přičemž důraz byl kladen zejména na mechanismus růstu a jejich morfologii.

Porovnáním experimentů provedených při různých teplotách vzorků během depozice v rozmezí teplot 490 °C – 520 °C byl potvrzen vliv teploty substrátu na výslednou morfologii vznikajících nanodrátků. Se zvyšující se teplotou vzrůstá difúzní délka atomů dopadajících na substrát. Pro vyšší teploty se tedy zvyšuje počet atomů dodávaných do nanodrátků difúzí po jeho stěnách a vznikající nanodrátky jsou tak větších rozměrů. Experimenty jednoznačně neprokázaly vliv teploty na mechanismus růstu. V drtivé většině případů vznikaly nanodrátky mechanismem selektivní epitaxe a počet katalyzovaných zlatou částicí byl minimální. Od teploty substrátu 515 °C byla pozorována tvorba parazitních plazivých struktur na povrchu vzorků. Ty vznikají zřejmě kvůli malému smáčivému úhlu mezi katalytickou kapkou a povrchem substrátu. Materiál nekrytalizuje rovnoměrně po obvodu kapky a vznikající pevná fáze ji tedy tlačí po povrchu. Tento proces je zastaven po dosažení nukleačního centra, kde může dojít k jeho úplnému zastavení nebo růstu nanodrátku. Obě varianty byly na vyrobených vzorcích pozorovány.

Dalším ze zkoumaných parametrů byla intenzita svazku indiových atomů dopadajících na povrch vzorku. Její hodnota se v experimentech pohybovala v rozmezí (2,1 – 7,7) Å/min. Množství dodávaných atomů zejména ovlivňuje množství parazitního objemového materiálu v okolí nanodrátků, neboť s větším množstvím atomů na povrchu se zvyšuje počet potenciálních nukleačních center. Opět nebyl prokázán vliv na mechanismus růstu.

Malé množství zlatem katalyzovaných nanodrátků bylo zprvu vysvětlováno malou plošnou hustotou nanočástic na povrchu křemíku. Depozice provedené na substrátu s vyšší mírou pokrytí částicemi však tuto teorii nepotvrdily. Proto bylo přistoupeno ke zkoumání možnosti modifikace křemíku před samotnou depozicí.

Byl vytvořen postup přípravy substrátu, který umožňuje oddělení růstu nanodrátků katalyzovaných zlatou nanočásticí mechanismem VLS od růstu prostřednictvím selektivní

epitaxe. Ten spočívá v dvoukrokovém leptání křemíku v pufrované kyselině fluorovodíkové. Substrát je do ní nejprve ponořen na 30 sekund a po aplikování zlatých nanočástic z koloidního roztoku znovu na 15 sekund. Tímto způsobem je odstraněna vrstva povrchového nativního oxidu v dostatečné míře na to, aby nedocházelo k procesu selektivní epitaxe. Na takto modifikovaném substrátu byla provedena série depozic, která jasně prokázala možnost tímto způsobem určit mód růstu nanodrátů. Tato metoda je tedy hlavním přínosem bakalářské práce, jejímž pokračováním bude snaha o nalezení způsobů potlačení růstu parazitních struktur v okolí nanodrátů a rovněž příprava InAs nanodrátů katalyzovaných nanočásticemi jiných velikostí a jejich dopování.

# Literatura

- [1] WAGNER, R. S. a W. C. ELLIS. VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH. *Applied Physics Letters*. 1964, roč. 4, č. 5, s. 89–90. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.1753975. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- [2] KEMPA, T. J. et al. Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices. *Nano letters*. 2008, roč. 8, č. 10, s. 3456–3460. ISSN 1530-6984. doi: 10.1021/nl8023438. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8023438>.
- [3] PRADES, J. D. et al. Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires. *Applied Physics Letters*. 2008, roč. 93, č. 12, s. 123110. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.2988265. Dostupné také z: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2988265>.
- [4] HUANG, M. H. et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science (New York, N.Y.)*. 2001, roč. 292, č. 5523, s. 1897–1899. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.1060367. Dostupné také z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11397941>.
- [5] CUI, Y. et al. High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Letters*. 2003, roč. 3, č. 2, s. 149–152. doi: 10.1021/nl025875l. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/nl025875l>.
- [6] WANG, J.-G. et al. Controllable template synthesis of superconducting Zn nanowires with different microstructures by electrochemical deposition. *Nano Letters*. 2005, roč. 5, č. 7, s. 1247–1253. ISSN 1530-6984. doi: 10.1021/nl050918u. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl050918u>.
- [7] DICK, K. A. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III–V nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2008, roč. 54, č. 3, s. 138–173. ISSN 0960-8974. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.09.001>.
- [8] GHASEMI, M. a J. JOHANSSON. Phase diagrams for understanding gold-seeded growth of GaAs and InAs nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017, roč. 50, č. 13, s. 134002. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa601c>.
- [9] XU, H. et al. Defect-Free <110> Zinc-Blende Structured InAs Nanowires Catalyzed by Palladium. *Nano Letters*. 2012, roč. 12, č. 11, s. 5744–5749. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl303028u>.
- [10] FORD, A. et al. Synthesis, contact printing, and device characterization of Ni-catalyzed, crystalline InAs nanowires. *Nano Research*. 2008, roč. 1, č. 1, s. 32–39. ISSN 1998-0124. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8009-4>.
- [11] MEYER-HOLDT, J. et al. Ag-catalyzed InAs nanowires grown on transferable graphite flakes. *Nanotechnology*. 2016, roč. 27, č. 36, s. 365603. ISSN 0957-4484.

- [12] FADALY, E. *Molecular Beam Epitaxy of Catalyst Free InAs Nanowires on Si (111)*. [Diplomová práce.] Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2015.
- [13] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1991. ISBN 0-12-524990-X.
- [14] DUBROVSKII, V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 9783642396595.
- [15] SHI, S.-X. et al. Morphology and microstructure of InAs nanowires on GaAs substrates grown by molecular beam epitaxy. *Chinese Physics Letters*. 2014, roč. 31, č. 9, s. 098101. ISSN 0256-307X.
- [16] LI, B. et al. Self-catalyzed Growth of InAs Nanowires on InP Substrate. *Nanoscale Research Letters*. 2017, roč. 12, č. 1, s. 1–5. ISSN 1931-7573.
- [17] HERMAN, M. A. a H. SITTE. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. 2.ed., 1996, Berlin: Springer Berlin, 2013. ISBN 978-364-2800-627.
- [18] MORRESI, L. *Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique*. Bentham Science Publishers, 2013. ISBN 978-1-60805-456-5.
- [19] YU, P. Y. *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer, 4th ed., 2010, Graduate texts in physics. ISBN 978-3-642-00709-5.
- [20] GOMES, U. P. et al. Catalyst-free growth of InAs nanowires on Si (111) by CBE. *Nanotechnology*. 2015, roč. 26, č. 41, s. 415604–415604. ISSN 1361-6528. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/1718906586/>.
- [21] 3D Crystal Viewer – *3D Crystal Viewer*. [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné také z: <http://www.dawgsk.org/crystal/en/library/>.
- [22] ZHANG, Z. et al. Defect-free zinc-blende structured InAs nanowires realized by in situ two V/III ratio growth in molecular beam epitaxy. *Nanoscale*. 2015, roč. 7, č. 29, s. 12592–12597. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR03503A>.
- [23] JOYCE, H. J. et al. Phase perfection in zinc Blende and Wurtzite III-V nanowires using basic growth parameters. *Nano Letters*. 2010, roč. 10, č. 3, s. 908–915. ISSN 1530-6992. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl903688v>.
- [24] DICK, K. A. et al. Crystal phase engineering in single InAs nanowires. *Nano Letters*. 2010, roč. 10, č. 9, s. 3494–3499. ISSN 1530-6992. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl101632a>.
- [25] HAN, S. et al. Dependence of Internal Crystal Structures of InAs Nanowires on Electrical Characteristics of Field Effect Transistors. *Journal of Electronic Materials*. 2018, roč. 47, č. 2, s. 944–948. ISSN 0361-5235. Dostupné také z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-017-5849-2>.

- [26] DICK, K. et al. Parameter space mapping of InAs nanowire crystal structure. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*. 2011, roč. 29, č. 4, s. 04D103. ISSN 21662746. Dostupné také z: <https://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.3593457>.
- [27] ZHENG, H. et al. Dynamic process of phase transition from wurtzite to zinc blende structure in InAs nanowires. *Nano Letters*. 2013, roč. 13, č. 12, s. 6023–7. ISSN 1530-6992. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/nl403240r>.
- [28] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu. I*. Akademické nakladatelství CERM, 2. opr. a rozš. vyd., 2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [29] BLATT, F. *Modern Physics*. McGraw-Hill, 1992, McGraw-Hill physics series. ISBN 9780070058774.
- [30] GHONEIM, H. et al. In situ doping of catalyst-free InAs nanowires. *Nanotechnology*. 2012, roč. 23, č. 50, s. 505708. ISSN 0957-4484.
- [31] WIRTHS, S. et al. Effect of Si-doping on InAs nanowire transport and morphology. *Journal of Applied Physics*. 2011, roč. 110, č. 5, s. 053709. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.3631026>.
- [32] DIMAKIS, E. et al. In situ doping of catalyst-free InAs nanowires with Si: Growth, polytypism, and local vibrational modes of Si. *Applied Physics Letters*. 2013, roč. 103, č. 14, s. 143121. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4824344>.
- [33] SONNER, M. et al. Carrier concentration dependent photoluminescence properties of Si-doped InAs nanowires. *Applied Physics Letters*. 2018, 112 č. 9, s. 091904. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.5019350>.
- [34] ROLLAND, C. et al. Inhomogeneous Si-doping of gold-seeded InAs nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2013, roč. 102, č. 22, s. 223105. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.4809576>.
- [35] THELANDER, C. et al. The electrical and structural properties of n-type InAs nanowires grown from metalorganic precursors. *Nanotechnology*. 2010, roč. 21, č. 20, s. 205703. ISSN 0957-4484.
- [36] FANG, Z. M. et al. Effect of growth temperature on photoluminescence of InAs grown by organometallic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1991, roč. 59, č. 12, s. 1446–1448. doi: 10.1063/1.105283. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.105283>.
- [37] FORD, A. C. et al. Patterned p-doping of InAs nanowires by gas-phase surface diffusion of Zn. *Nano Letters*. 2010, roč. 10, č. 2, s. 509–513. ISSN 1530-6992. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/734278140/>.
- [38] HANG, Q. et al. Ambipolar conduction in transistors using solution grown InAs nanowires with Cd doping. *Applied Physics Letters*. 2007, roč. 90, č. 6, s. 062108. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.2457249>.

- [39] YUAN, X. et al. Tunable Polarity in a III–V Nanowire by Droplet Wetting and Surface Energy Engineering. *Advanced Materials*. 2015, roč. 27, č. 40, s. 6096–6103. ISSN 0935-9648. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201503540>.
- [40] LIGMAJER, F. *Depozice kovových nanočástic z roztoku a výzkum jejich optických vlastností*. [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 27 s.