

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

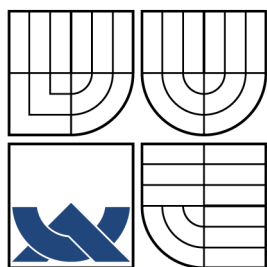
MORFOLOGIE OSTRŮVKŮ GERMANIA
V PŘÍTOMNOSTI GALLIA A ZLATA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ PEJCHAL

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ



FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MORFOLOGIE OSTRŮVKŮ GERMANIA V PŘÍTOMNOSTI GALLIA A ZLATA GERMANIUM ISLAND MORPHOLOGY IN THE PRESENCE OF GALLIUM AND GOLD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ PEJCHAL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Tomáš Pejchal

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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:

Morfologie ostrůvků germania v přítomnosti gallia a zlata

v anglickém jazyce:

Germanium island morphology in the presence of Gallium and Gold

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Surfaktanty (povrchově aktivní látky) mohou významným způsobem ovlivnit růstový mód či tvorbu fazet. Výzkum v této oblasti je důležitý pro tvorbu funkčních polovodičových nanostruktur. Krystalografická orientace fazet na stěnách nanovláken má významný vliv na jejich použití jako sensorů. Tématem práce budou experimenty s růstem germaniových krystalů a nanovláken za přítomnosti jak běžných (zlato), tak i nekonvenčních katalyzátorů (gallium).

Cíle bakalářské práce:

1. Instalace napařovacích cel pro germanium a zlato do ultravakuové aparatury, správné nastavení a kalibrace.
2. Depozice Au a Ga (případně Ag atd.) na Ge substráty. Analýza vzorků pomocí elektronové difrakce.
3. Depozice Ge na připravené vzorky. Analýza vzorků pomocí elektronové difrakce, mikroskopie atomárních sil a rastrovací elektronové mikroskopie
4. Vyhodnocení experimentů, srovnání s dostupnou literaturou.

Seznam odborné literatury:

[1] John A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press (2000).

[2] J. T. Robinson, J. A. Liddle, A. Minor, V. Radmilovic, D. O. Yi, P. A. Greaney, K. N. Long, D. C. Chrzan, and O. D. Dubon, Nanoletters 5, 2070 (2005).

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

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 3.11.2011

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá morfologií ostrůvků germania v přítomnosti zlata, stříbra a gallia, připravených na povrchu Ge(111) pomocí napařování za podmínek UHV. V práci je představena rešerše povrchových rekonstrukcí uvedených kovů na povrchu Ge(111). Je ukázáno, že koncentrace, velikost i tvar ostrůvků závisí na přítomnosti jednotlivých kovů i teplotě depozice. Povrchová struktura a morfologie vzorků byly studovány metodami RHEED a SEM.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with germanium island morphology in the presence of gold, silver and gallium. The islands were grown on Ge(111) surface by means of evaporation under the UHV conditions. In the paper a background research on the surface reconstructions of the metals on Ge(111) is presented. It is demonstrated that the island concentration, size and shape are affected by the presence of metals and the deposition temperature. The surface structure and the morphology of the samples were investigated by RHEED and SEM.

KLÍČOVÁ SLOVA

ostrůvky germania, RHEED, Ge(111), povrchové rekonstrukce, kovové surfaktanty

KEYWORDS

germanium islands, RHEED, Ge(111), surface reconstructions, metal surfactants

PEJCHAL, T. *Morfologie ostrůvků germania v přítomnosti gallia a zlata*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

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

Tomáš Pejchal

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za příkladné vedení při tvorbě mé bakalářské práce. Bez jeho trpělivosti, cenných rad a připomínek a hodin strávených se mnou v laboratoři by tato práce nevznikla. Děkuji také své rodině a přátelům za mnohostrannou podporu. Děkuji PARTu.

Tomáš Pejchal

OBSAH

1	Úvod	13
2	Povrchy a tenké vrstvy	15
2.1	Wulffova konstrukce	15
2.2	Vznik povrchových rekonstrukcí	17
2.3	Depozice pomocí napařování	19
2.4	Růst tenkých vrstev	20
2.5	Analýza povrchu metodou RHEED	22
2.6	Další použité analytické techniky	25
3	Experimentální část	27
3.1	Nastavení a kalibrace efúzních cel	27
3.2	Metodika experimentu	29
3.3	Povrchové rekonstrukce vzorků	29
3.3.1	Si(111) 7x7	29
3.3.2	Ge(111)	32
3.3.3	Vliv kovů na povrchovou rekonstrukci Ge(111)	35
3.4	Růst ostrůvků germania	38
4	Závěr	46
	Literatura	48

1 ÚVOD

Rozhraní kovů a polovodičů je pro své zajímavé vlastnosti předmětem intenzivního výzkumu. Přítomnost kovů ovlivňuje nukleační a růstové procesy na povrchu polovodičů – tenké kovové vrstvy lze využít např. k modifikaci hustoty, velikosti i tvaru ostrůvků a kvantových teček při epitaxním růstu (viz např. [1]). Tímto způsobem je možné dosáhnout samouspořádacích procesů, jak bylo demonstrováno např. při růstu ostrůvků germania na povrchu křemíku ([2],[3]). Dále jsou tenké kovové vrstvy, resp. kovové nanočástice, využívány jako katalyzátor růstu polovodičových nanovláken ([4], resp. [5]) nebo nanotrubiček ([6], [7]).

Jak ukázal výzkum nanovláken germania připravených na Ge substrátu za přítomnosti zlatých nanočástic ([5]), krystaly germania preferují růst fazet určitých krystalografických orientací nezávisle na orientaci substrátu – stěny nanovláken jsou tvořeny především rovinami $\{111\}$, totéž bylo pozorováno u germaniových ostrůvků nacházejících se mezi nanovlákný. Tento výsledek je v rozporu s Wulffovou konstrukcí pro volné krystaly germania ([8]), podle které by měly být zastoupeny fazety různých orientací.

Krystalografická orientace fazet na stěnách nanokrystalů a nanovláken má významný vliv na jejich použití jako senzorů. Cílem této práce je tedy připravit ostrůvky germania na povrchu Ge(111) za přítomnosti různých kovů, popsat jejich morfologii a porovnat ji s výsledky získanými pro germaniová nanovlákná. V kapitole 2 je přehledovou formou podán stručný výklad základních pojmů fyziky povrchů a tenkých vrstev, dále je představena metoda elektronové difrakce rychlých elektronů (RHEED). Kapitola 3 se věnuje průběhu experimentů a představuje dosažené výsledky. Nejprve je pomocí elektronové difrakce studována struktura vzorku Si(111)(7×7) a vliv různých úprav (žíhání, odprašování, depozice Ge) na kvalitu povrchu Ge(111). K určení chemického složení povrchu vzorků byla použita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). V další části je uvedena rešeršní studie povrchových rekonstrukcí zlata, stříbra a gallia na substrátu Ge(111). Morfologie ostrůvků germania, připravených za přítomnosti výše zmíněných kovů, je popsána v závěru třetí kapitoly.

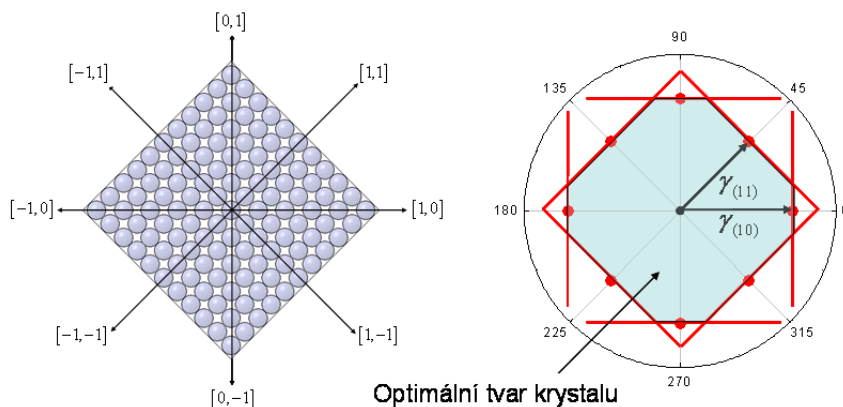
2 POVRCHY A TENKÉ VRSTVY

2.1 Wulffova konstrukce

Prostorový tvar nanokrystalů závisí na mnoha termodynamických i kinetických aspektech a na podmínkách růstu. Pro volné krystaly je postačující brát v úvahu termodynamický, příp. energetický přístup. To obecně neplatí pro nanokrystaly epitaxně narostlé na určitém substrátu, kde důležitou roli může hrát pnutí vznikající v důsledku interakce s podkladem [9]. Nicméně i zde můžeme energetickým přístupem odhalit zajímavé tendence růstu. Anizotropie povrchové energie $\gamma(hkl)$ pro různě orientované krystalografické roviny $\{hkl\}$ určuje při dané teplotě rovnovážný tvar malých volných krystalů. Ten je znázorňován pomocí tzv. *Wulffovy konstrukce*, vycházející z Wulffova teoremu: Rovnovážený tvar krystalu o daném objemu V za konstantní teploty T a konstantního chemického potenciálu μ pro prvky skupiny IV je určen minimem celkové povrchové energie F_S vzhledem celkovému povrchu $A = A(V)$ krystalu ([9], [10]),

$$F_S = \oint_{A(V)} \gamma(hkl) dx dy. \quad (2.1)$$

Příklad Wulffovy konstrukce ve 2D přiblížení, ve kterém je v polárních souřadnicích vynesena hodnota povrchové energie γ v jednotlivých směrech, je ukázán na obrázku 2.1 společně s odvozeným optimálním tvarem krystalu.

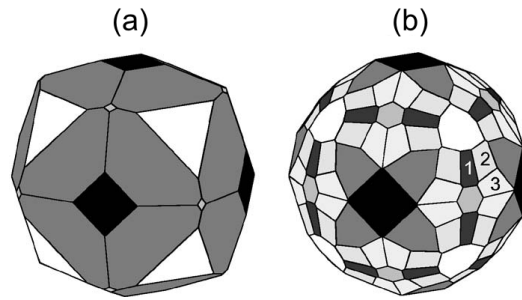


Obrázek 2.1: Wulffova konstrukce ve 2D. Rovnovážený tvar krystalu je určen vnitřní obálkou kolmic na vynesené hodnoty $\gamma(hk)$, na obrázku naznačen modrou barvou. Převzato z [11].

Podle Wulffova teoremu tedy rovnovážný tvar krystalu nemusí být ten s nejmenším povrchem krystalu. Může to být složitý mnohoúhelník s nejmenší celkovou

povrchovou energií pro daný objem. Minimálního povrchu (a tedy tvaru koule) je dosaženo pouze pro dokonale izotropické hodnoty povrchové energie $\gamma(hkl)$.

Rovnovážný tvar krystalů germania vypočtený podle Wulffovy konstrukce je uveden na obrázku 2.2 převzatém z [8]. Podle ab-initio výpočtů, jejichž výsledky jsou uvedeny tamtéž, se povrchové energie rekonstruovaných rovin $\{111\}$, $\{311\}$ a $\{100\}$ přibližně rovnají, povrchová energie roviny $\{110\}$ je vyšší¹. Tomu odpovídá tvar krystalu na obrázku 2.2 (a) s velkými fazetami orientací $\{111\}$ (bílá), $\{311\}$ (tmavě šedá) a $\{100\}$ (černá). Jelikož jsou si povrchové energie $\gamma(hkl)$ těchto krystalografických orientací téměř rovny, je pravděpodobné, že i některé další orientace budou mít podobnou hodnotu povrchové energie. Ke čtyřem výše zmíněným tedy byly přidány roviny $\{331\}$, $\{15\ 3\ 23\}$ a $\{21\ 9\ 29\}$, u nichž byla prokázána stabilita [12]. Výsledný rovnovážný tvar krystalu je ilustrován na obrázku 2.2 (b). Všechny uvažované povrchové orientace se na krystalu vyskytují. Největší fazety jsou tvořeny rovinami $\{111\}$, $\{311\}$ a $\{100\}$, zatímco fazety $\{111\}$ zaujímají menší plochu. Každá množina rovin $\{331\}$, $\{15\ 3\ 23\}$ a $\{21\ 9\ 29\}$ je zastoupena 48 fazetami. Z obrázku je patrné, že se krystal Ge obecně snaží dosáhnout kulového tvaru.

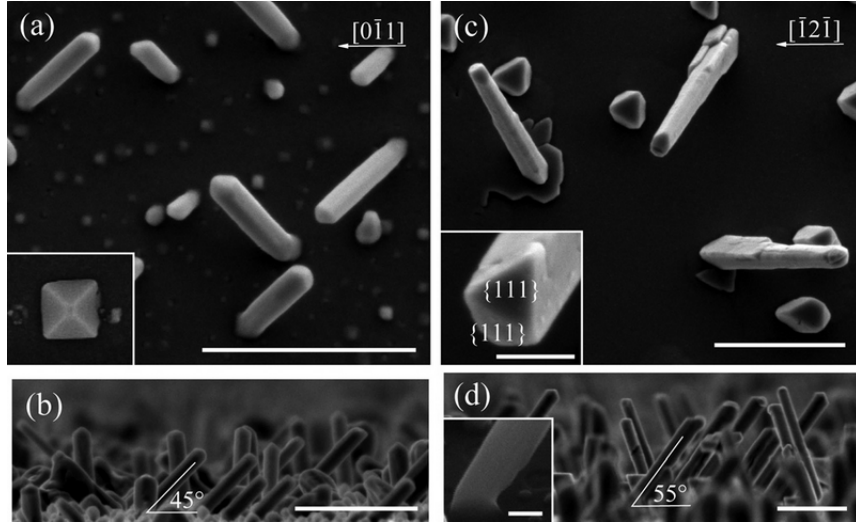


Obrázek 2.2: Rovnovážný tvar krystalu Ge podle Wulffovy konstrukce. (a) Výpočet zahrnující povrchové roviny $\{100\}$, $\{311\}$, $\{110\}$ a $\{111\}$ (postupně od černé k bílé). (b) Výsledek po započtení dalších rovin o vyšších indexech. Rovina $\{331\}$ je označena číslem 1, rovina $\{21\ 9\ 29\}$ číslem 2 a rovina $\{15\ 3\ 23\}$ číslem 3. Převzato z [8].

Tento výsledek je ovšem v rozporu s prací [5], věnující se růstu Ge nanovláken na substrátu Ge(111) a Ge(100) za přítomnosti zlata. Stěny nanovláken jsou tvořeny především rovinami $\{111\}$ (ilustrováno na obrázku 2.3). Kromě nanovláken byl v této práci pozorován vznik Ge ostrůvků s preferovanou orientací fazet $\{111\}$. Vliv substrátu a přítomnosti zlata na růst Ge krystalů tedy může být velmi podstatný. Z uvedeného srovnání vyplývá motivace této bakalářské práce, jejímž cílem

¹ $\gamma(111) = 1,01 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma(100) = 1,00 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma(311) = 0,99 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma(110) = 1,14 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$

je porovnat morfologii Ge ostrůvků rostoucích na povrchu Ge(111) za přítomnosti různých kovů.

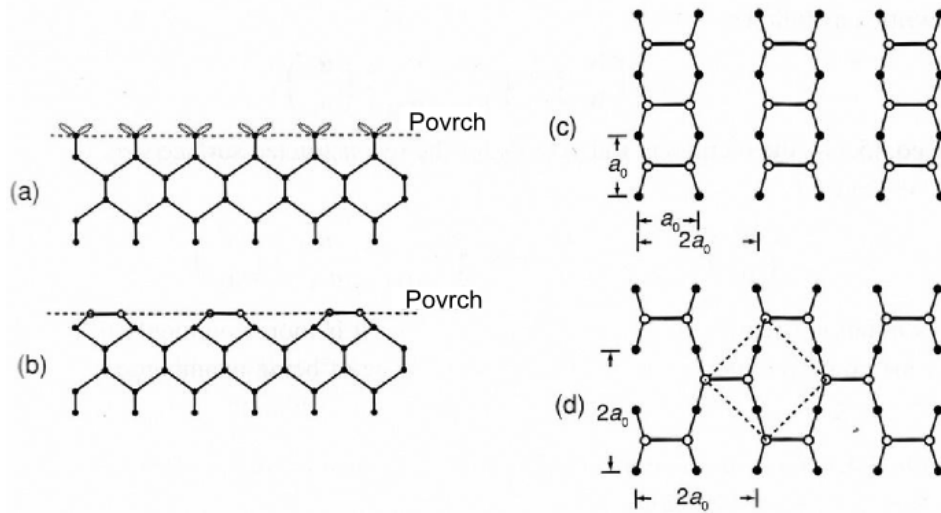


Obrázek 2.3: Horní (a),(c) a boční pohled (b),(d) na Ge nanovlákná rostoucí na Ge(100) (a),(b) a Ge(111) (c),(d). Většina nanovláken roste ve směru $\langle 110 \rangle$. Mezi nanovláknky jsou přítomny Ge ostrůvky. Podle orientace substrátu mají tvar pramidy (výřez v (a), ostrůvek 200×200 nm se stěnami o orientaci $\{111\}$) nebo trojúhelníku (c). Výřez v obrázku (c) ukazuje vrcholek nanovlákná rostoucího ve směru $\langle 110 \rangle$ tvořený dvěma rovinami $\{111\}$. Délka měřítka je $1 \mu\text{m}$, ve výřezech 200 nm. Převzato z [5].

2.2 Vznik povrchových rekonstrukcí

Povrch krystalu můžeme považovat za rovinnou poruchu krystalové mřížky. Atomy na povrchu totiž sousedí s jiným počtem atomů než uvnitř materiálu, tzv. bulk. V důsledku toho mohou povrchové atomy opustit své místo odpovídající periodické struktuře krystalu a přeskupit se za účelem snížení povrchové energie. Tato změna struktury se nazývá povrchová rekonstrukce.

Rekonstrukcí povrchu bývá ovlivněno i několik podpovrchových vrtev krystalu. Označme z osu kolmou k povrchu. Vzdálenost $c(z)$ rovin v blízkosti povrchu se obecně nerovná mřížkové konstantě pro bulk. Podobně se může změnit i uspořádání atomů na povrchu krystalu. Protože jsou ale povrchové vrstvy vázány s objemem krystalu, mají atomy na povrchu tendenci zaujmout periodickou strukturu, jejíž

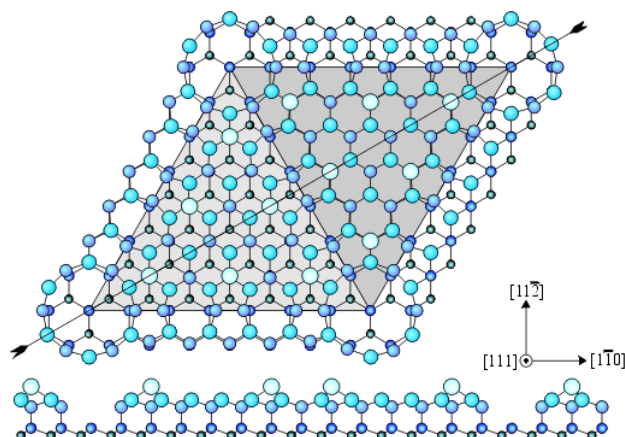


Obrázek 2.4: Příklad rekonstrukcí povrchu Si(001). (a) Boční pohled na krystal v okamžiku seříznutí krystalu. Přerušené vazby jsou naznačeny elipsami. (b) Boční pohled na krystal po rekonstrukci. (c) Pohled shora, rekonstrukce 2×1 . (d) Pohled shora, rekonstrukce $c(2 \times 2)$ nebo $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Převzato z [13].

rozměry jsou násobkem mřížkových konstant bulku. Tato podobnost vedla k zavedení tzv. notace podle Woodové pro popis povrchů a adsorbovaných vrstev (původní práce viz [14]). Tato notace vyjadřuje mřížkové parametry povrchu jako násobek mřížkových parametrů bulku. Například Si(001)(2×1) značí, že na povrchu krystalu křemíku (001) je vzdálenost opakujících se struktur ve směru x dvojnásobná a ve směru y stejná jako v objemu materiálu. Příklad povrchových rekonstrukcí Si(001) je uveden na obrázku 2.4. Označení $c(2 \times 2)$ znamená přítomnost dalšího atomu ve středu (center) uvedené elementární buňky.

Povrchové rekonstrukce mohou být velmi komplikované – povrchová periodičita je často neceločíselným násobkem objemové a celá struktura může být vůči bulku potočena. Např. Ge(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Au značí povrchovou strukturu tvořenou adsorbovanými atomy zlata potočenou vůči Ge substrátu o 30°. Jednou z nejznámějších složitých povrchových rekonstrukcí je bezesporu Si(111)(7×7), uvedená na obrázku 2.5. Její struktura byla odvozena z výsledků získaných kombinací metod LEED, STM a THEED [15]. Obsahuje tři strukturní jednotky – dimery, adatomy a tzv. stacking faults², proto se označuje jako tzv. *Dimer-adatom-stacking fault model* (DAS model).

²Chyby uspořádání vrstev v krystalu.



Obrázek 2.5: Povrchová rekonstrukce Si(111)(7×7) podle DAS modelu. V souslednosti se snížením energie se změnila struktura nejméně čtyř povrchových vrstev atomů. Převzato z [16].

2.3 Depozice pomocí napařování

Tenké vrstvy lze připravovat různými metodami. Podle procesů potřebných k nanesení částic na substrát dělíme depoziční techniky do dvou hlavních kategorií – *Chemical vapor deposition* (CVD) a *Physical vapor deposition* (PVD), z nichž každá zahrnuje řadu specifických technik.

U CVD metod je do oblasti substrátu přiveden plyn nebo směs plynů obsahující požadované prvky. Na zahřátém substrátu proběhne chemická reakce, při které se molekuly plynu tepelně rozloží, a jednotlivé prvky se mohou navázat na vzorek. Takto lze použít např. silan pro depozici křemíku nebo směs silanu a amoniaku pro nanášení nitridu křemíku. Při depozici pomocí PVD se uplatňují fyzikální procesy, při kterých jsou částice bez chemické reakce dopraveny od zdroje k substrátu, na který se naváží.

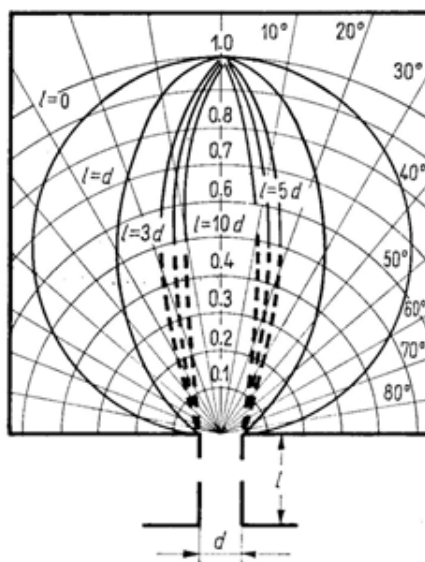
Jednou z metod PVD je *Molecular beam epitaxy* (MBE). Při epitaxním růstu vzniká z deponovaného materiálu monokrystalická struktura, která navazuje na krystalovou mřížku substrátu. Růst tenkých vrstev tímto způsobem je pomalý, ale dobře kontrolovatelný. Takto vytvořené vrstvy jsou typické vysokou čistotou a malým množstvím defektů. Základem MBE je atomární (resp. molekulární) zdroj vytvářející svazek částic směřujících na substrát. Je nutné, aby proces probíhal za podmínek ultravysokého vakua (UHV, tlak 10^{-7} Pa a nižší). Tím je zamezeno kontaminaci vzorku a zároveň je zaručeno, že částice ze zdroje dopadnou na substrát bez kolizí s ostatními částicemi. Musí platit, že střední volná dráha částic λ je mnohem větší

než rozměry depoziční komory. Závislost střední volné dráhy na tlaku p , teplotě T a účinném průřezu srážky σ (viz např. [10]) lze odvodit z kinetické teorie plynů:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p}, \quad (2.2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta.

Pro depozici technikou PVD byly v této práci použity efúzní cely, vytvářející svazek částic s definovanými parametry (tok částic, směr svazku, rozbíhavost). Částice jsou získávány vypařováním, resp. sublimací z materiálu, který je zahříván elektrony emitovanými ze žhaveného wolframového vlákna. Hustota toku částic ze zdroje má tzv. kosinové rozdělení, to znamená, že je úměrná $\cos \theta$, kde θ je úhel mezi přímým a uvažovaným směrem. Směr i šířka svazku jsou dále upraveny pomocí kolimátoru. Závislost úhlového rozložení svazku na poměru délky a průměru kolimátoru je ilustrována na obrázku 2.6. Podrobnější informace o použitých napařovacích celách uvádím v části 3.1.

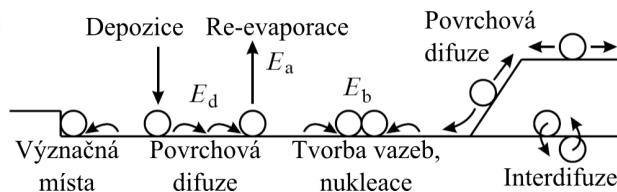


Obrázek 2.6: Úhlové rozložení relativního počtu atomů emitovaných efúzní celou skrze kruhový otvor o průměru d a délce l . Převzato z [17].

2.4 Růst tenkých vrstev

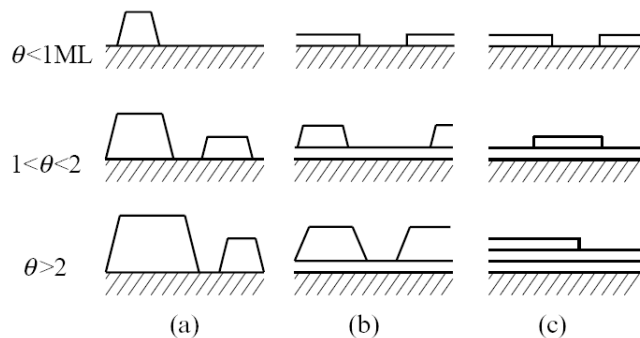
Při depozici tenkých vrstev probíhají na povrchu vzorku různé procesy, často vzájemně protichůdné. Jedná se o adsorpci, desorpci, povrchovou difuzi, interdifuzi (tj. výměnu atomů mezi depozitem a substrátem), nukleaci, rozpad ostrůvků, přilnutí

ke schodu aj. Růst tenkých vrstev je tedy poměrně složitý dynamický proces. Uvedené děje jsou schematicky ilustrovány na obrázku 2.7. Souvislosti a vzájemné vztahy mezi nimi stále nejsou plně pochopeny a popsány. Přehled modelů popisujících povrchové procesy při epitaxním růstu na atomární úrovni je uveden např. v [10] (kapitoly 4 a 5). Každý model ovšem počítá pouze s vybranou kombinací dějů na povrchu a ostatní nezahrnuje.



Obrázek 2.7: Procesy na povrchu krystalu při epitaxním růstu. Převzato z [10].

Jsou popsány tři růstové módy tenkých vrstev (viz obrázek 2.8). Dělí se podle toho, zda je silnější interakce mezi depozitem a substrátem, nebo mezi deponovanými částicemi navzájem. K popisu lze využít také povrchové energie materiálů (podrobněji v [10]).



Obrázek 2.8: Schematické znázornění růstových módů tenkých vrstev v závislosti na pokrytí θ . (a) Volmerův–Weberův mód. (b) Stranskiho–Krastanovův mód. (c) Frankův–van der Merweův mód. Převzato z [10].

- *Volmerův–Weberův mód* neboli ostrůvkový růst. Atomy depozitu jsou silněji přitahovány k sobě navzájem a na povrchu tedy tvoří ostrůvky (obrázek 2.8 (a)).
- Přechodným typem růstu je *Stranskiho–Krastanovův mód* (SK mód). Na substrátu se nejprve vytvoří několik vrstev (na obrázku 2.8 (b) je to jedna monovrstva) deponovaného materiálu, tzv. *wetting layer*, na kterých potom rostou

ostrůvky. Dosáhne-li nadeponovaná vrstva určité tloušťky, je ostrůvkový růst energeticky výhodnější. Stranskiho–Krastanovův růstový mód je nejčastější. Příkladem SK růstového módu je depozice germania na křemík [2].

- *Frankův–van der Merweův mód* neboli růst vrstva po vrstvě je opakem ostrůvkového růstu. Atomy deponovaného materiálu jsou silněji přitahovány k substrátu než k sobě navzájem a tvoří ucelené vrstvy (obrázek 2.8 (c)).

2.5 Analýza povrchu metodou RHEED

Vhodným nástrojem ke studiu struktury povrchů a tenkých vrstev je elektronová difrakce. Elektronový svazek o energii cca 20–150 eV dopadající kolmo na zkoumaný povrch využívá metoda LEED (*Low Energy Electron Diffraction*). V aparaturách pro epitaxní růst se často používají elektrony o vyšších energiích (cca 5–30 keV) dopadající na vzorek pod malým úhlem (do 8°) – tzv. *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED). Díky malému úhlu dopadu³ je i přes vysokou energii elektronů hloubka průniku do vzorku pouze několik atomových vrstev. Proto je metoda RHEED velmi citlivá na povrchové uspořádání atomů na vzorku a lze ji využít k detekci povrchových rekonstrukcí, schodů či různě orientovaných domén. Výhodou oproti metodě LEED je malý úhel dopadu elektronového svazku, což umožňuje sledování změn povrchové struktury vzorku při depozici technikou MBE (typické uspořádání je naznačeno na obrázku 2.9). Tato výhoda je ale vykoupena složitější interpretací difrakčních obrazců, které se mění s rotací vzorku okolo normály. Pro správné určení povrchové rekonstrukce je tedy u většiny vzorků nutné zaznamenat difrakční obrazce ve dvou navzájem kolmých směrech [13].

Elektrony se mohou chovat jako částice i jako vlnění, charakterizované vlnovou délkou λ a vlnovým vektorem $\mathbf{k}$. Proto můžeme pozorovat elektronovou difrakci, odraz, lom či absorpci. Vlnová délka elektronu je definována de Broglieho vztahem

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.3)$$

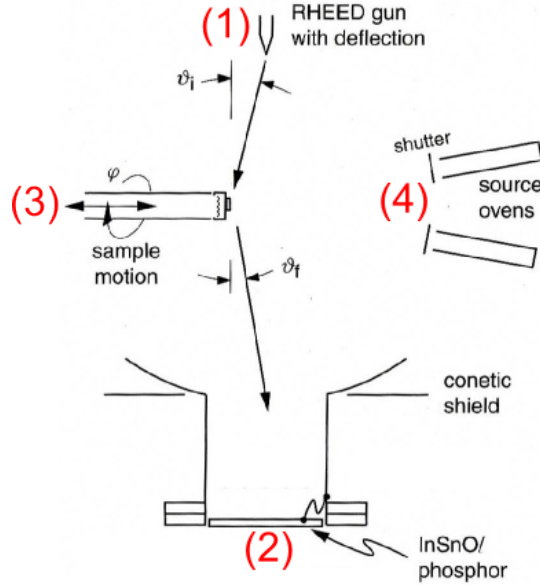
kde p je velikost hybnosti elektronu a h Planckova konstanta.

Vlnový vektor je dán rovnicí

$$\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p}, \quad (2.4)$$

kde $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta a $\mathbf{p}$ hybnost elektronu.

³Úhlem dopadu v následujícím textu rozumíme úhel mezi dopadajícím elektronovým svazkem a rovinou povrchu vzorku.



Obrázek 2.9: Typické uspořádání aparatury pro RHEED. Základem je elektronové dělo s vychylovací optikou (1), fluorescenční stínítko (2), nastavitelný držák vzorku (3) a případně efúzní cely (4). Dopadající elektronový svazek svírá s povrchem úhel ϑ_i , difraktovaný svazek úhel ϑ_f . Převzato z [13].

Po úpravě (např. v [18]) dostáváme velikost vlnového vektoru

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c^2}}, \quad (2.5)$$

kde m_0 je klidová hmotnost elektronu, E jeho energie a c rychlost světla. Pro elektrony o energii $E < 50$ keV je vliv relativistických efektů na difrakční obrazec zanedbatelný [13].

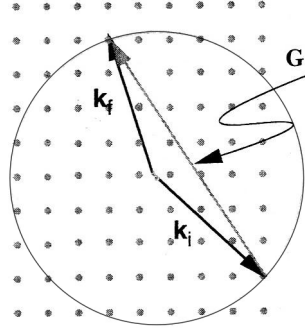
Při dopadu elektronového svazku na povrch vzorku dojde k rozptylu elektronů a vzniku difraktovaných svazků šířících se v určitých směrech. Přípustné směry jsou určeny podmínkou zachování energie dopadajícího a difraktovaného elektronu (za předpokladu pružného rozptylu, rovnice 2.6) a difrakční podmínkou 2.7 (podrobněji např. v [13], [18]):

$$|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| \quad (2.6)$$

$$\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}, \quad (2.7)$$

kde $\mathbf{G}$ značí vektor reciproké mřížky (zavedení reciprokého prostoru viz např. [13]), $\mathbf{k}_f$ vlnový vektor difraktovaných elektronů a $\mathbf{k}_i$ vlnový vektor dopadajících elektronů.

Tyto podmínky se znázorňují pomocí tzv. Ewaldovy konstrukce v reciprokém prostoru (viz obrázek 2.10). Poloměr Ewaldovy koule je dán velikostí vlnového vektoru dopadajících elektronů, difrakční maxima pak lze zaznamenat ve směrech, kde Ewaldova koule protíná body reciproké mřížky krystalu.



Obrázek 2.10: Ewaldova konstrukce. Difrakce nabývá maxima ve směrech, kde Ewaldova koule protíná body reciproké mřížky. Převzato z [13].

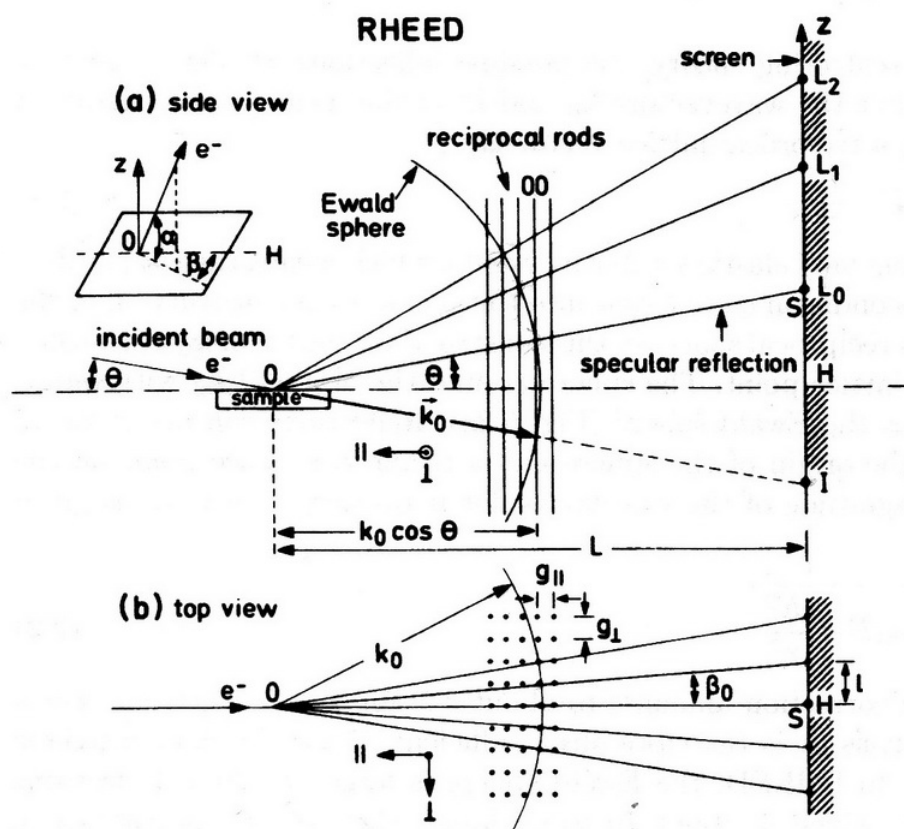
Vzhledem k vysoké povrchové citlivosti a malé hloubce průniku elektronů do vzorku lze RHEED chápat jako difrakci na rovinné mřížce. Reciproká mřížka je potom tvořena rovnoběžnými tyčemi kolnými na povrch vzorku (tzv. *reciprocal rods*). Výsledný difrakční obrazec je pak tvořen body ležícími na soustředných kružnicích, tzv. *Laue zones*, které v následujícím textu budeme nazývat Laueho kružnice. Schéma jejich vzniku je ilustrováno na obrázku 2.11, názorným příkladem je např. difrakční obrazec povrchu Si(111)(7×7) (obrázky uvedeny v části 3.3.1). Při difrakci na površích, které nejsou ideální (tj. obsahují povrchové schody, defekty, různě orientované domény aj.), jsou difrakční maxima rozšířena do tvaru proužků (lze pozorovat např. na obrázku 3.8).

Ze vzájemné polohy difrakčních maxim lze pomocí rovnic 2.8 a 2.9 (převzaty z [18], veličiny odpovídají obrázku 2.11) určit vzdálenost tyčí reciproké mřížky ve směru rovnoběžném ($g_{\parallel}$) a kolném ($g_{\perp}$) na dopadající svazek:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{(L_n/L)^2 + 1}} \right], \quad (2.8)$$

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{(L/nl)^2 + 1}}, \quad (2.9)$$

kde L_n je poloměr n -té Laueho kružnice, L vzdálenost mezi vzorkem a stínítkem, θ je úhel dopadu elektronů na vzorek, k_0 označuje velikost vlnového vektoru dopadajících elektronů.



Obrázek 2.11: RHEED – Ewaldova konstrukce a geometrické uspořádání experimentu. Difrakční maxima na stínítku (screen) odpovídají projekci průsečíků Ewaldovy koule a tyčí reciproké mřížky (reciprocal rods). (a) Boční pohled, (b) pohled shora. Vlnový vektor dopadajícího elektronového svazku je označen $\mathbf{k}_0$, úhel dopadu θ , poloměr n -té Laueho kružnice L_n . Převzato z [18].

2.6 Další použité analytické techniky

K analýze povrchu připravených vzorků byla v této práci dále použita technika rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Není v možnostech této práce ani jejím účelem představit teoretický základ a principy těchto metod. Analýzu povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie zpracoval jako svou dizertační práci Ing. Jan Čechal, Ph.D. [19].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Podstatou experimentální části práce byla depozice germania technikou PVD na substrát Ge(111) za přítomnosti různých kovů a následná analýza takto připravených ostrůvků germania. Pro přípravu a analýzu vzorků byla použita vakuová aparatura „Antonín“ a rastrovací elektronový mikroskop na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Tlak v aparatuře dosahoval hodnot řádově 10^{-7} Pa.

3.1 Nastavení a kalibrace efúzních cel

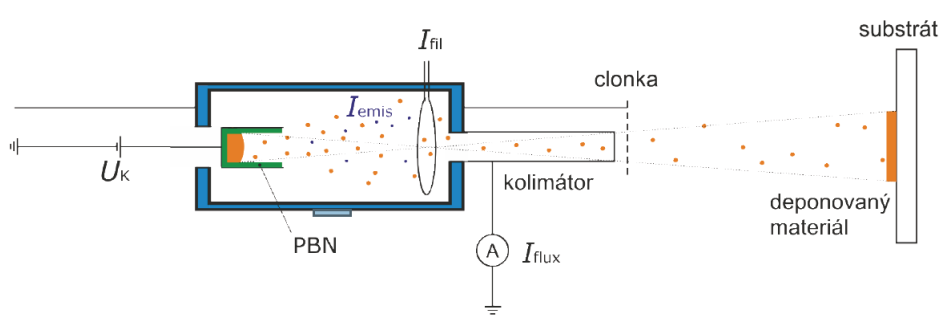
Před začátkem experimentu byly v aparatuře nainstalovány efúzní cely pro depozici Ga a Ag, zkalibrována¹ byla pouze Ga cela. Prvním cílem práce tedy byla instalace Au a Ge efúzních cel do aparatury, jejich nastavení a kalibrace společně s kalibrací Ag cely.

Schéma efúzní cely pro depozici zlata, stříbra a gallia je znázorněno na obrázku 3.1. Wolframové vlákno žhavené průchodem elektrického proudu I_{fil} emituje proud elektronů I_{emis} . Ty jsou urychlovány napětím U_K směrem ke kalíšku, kde předávají svoji energii atomům deponovaného materiálu. Množství emitovaných atomů je úměrné proudu I_{flux} , který vzniká při dopadu ionizovaných atomů na kolimátor. Au, Ag a Ga cely byly připojeny k řídicí jednotce, bylo tedy možné řídit depozici podle hodnot U_K , I_{fil} , I_{emis} a I_{flux} . Efúzní cela pro depozici germania funguje na odlišném principu – materiál je zahříván prostřednictvím odporového drátu, navinutého okolo kalíšku. Ge cela byla ovládána proudovým zdrojem, proud procházející vodičem je označen I_{wire} .

Ke kalibraci efúzních cel byl použit krystalový měřič STM-100/MF firmy Sycon Instruments. Ten funguje na principu změny vlastní frekvence kmitů po ulpění deponovaných atomů na kmitajícím krystalu. Před začátkem depozice musí být parametry efúzní cely ustálené, aby se rychlost depozice v průběhu měření neměnila. Pro konstantní I_{wire} (pro Ge celu), resp. I_{fil} a I_{flux} (pro ostatní cely) je potom i rychlost depozice konstantní. Je důležité (ale poměrně obtížné na nastavení), aby atomární svazek mířil na krytal, resp. na vzorek.

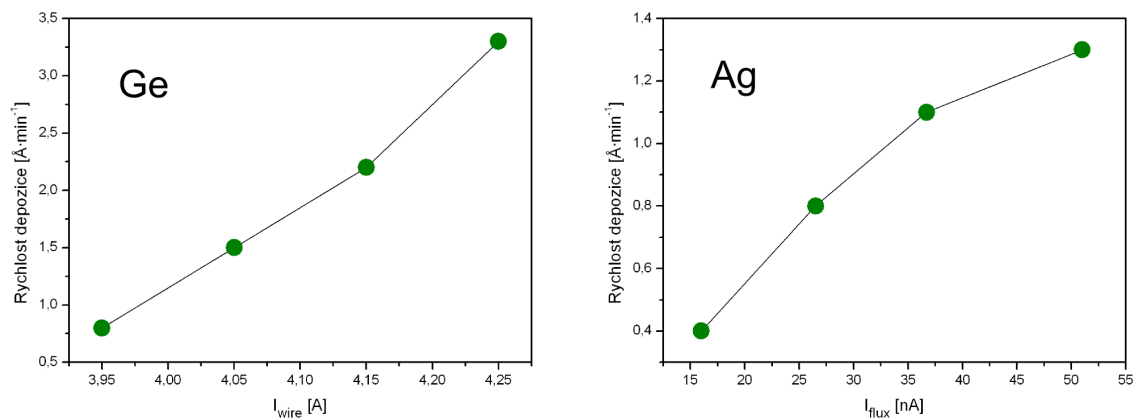
Kalibrační data byla naměřena pro Ge a Ag efúzní celu (viz obrázek 3.2). Rychlost depozice Au efúzní cely se krystalovým měřičem změřit nepodařilo. Příčinou patrně bylo nepřesné nastavení krystalu vůči efúzní cele společně s příliš nízkou hodnotou parametru I_{flux} . V dalších experimentech tedy nelze přesně určit tloušťku

¹Kalibrací efúzní cely je myšleno určení rychlosti růstu deponované vrstvy v závislosti na parametrech depozice.



Obrázek 3.1: Schematický náčrt efúzní cely. U_K je napětí na kalíšku s deponovaným materiálem, I_{fil} proud procházející wolframovým vláknem a I_{emis} proud elektronů ze žhaveného vlákna ke kalíšku. Atomy deponovaného materiálu mohou být ionizovány, proud těchto částic kolimátorem je označen jako I_{flux} a je úměrný počtu atomů dopadajících na vzorek. Převzato z [20].

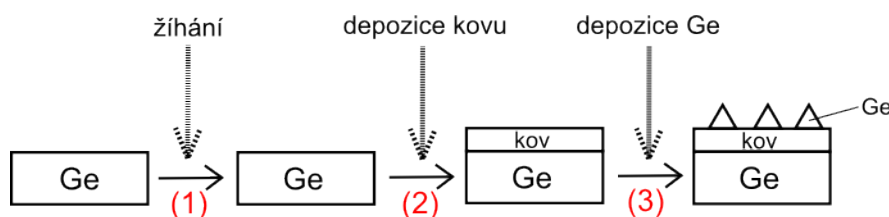
nadeponovaných Au vrstev a tyto experimenty by bylo vhodné zopakovat po kalibraci cely. Existují sice starší kalibrační data [soukromé sdělení Ing. Jindřicha Macha, Ph.D.], ale mezitím proběhlo rozebrání a opětovné složení cely, takže se rychlost depozice mohla podstatně změnit.



Obrázek 3.2: Kalibrační data (zeleně) pro Ge a Ag efúzní cely. Vložené úsečky slouží pouze pro vedení oka a lepší orientaci v grafu.

3.2 Metodika experimentu

Experiment byl rozdělen do několika dílčích kroků, schematicky znázorněných na obrázku 3.3. Po každém kroku měla být provedena analýza metodami XPS a RHEED. První část experimentu (krok 1) se věnovala přípravě germaniového substrátu a vlivu žíhání na chemické složení a kvalitu povrchu. Dalším krokem byla depozice kovu (Au, Ag, Ga) při různých teplotách vzorku (krok 2) následovaná depozicí germania při stejné teplotě (krok 3). Poté byl vzorek vytažen z vakuové aparatury, vystaven atmosférickým podmínkám a ex-situ snímkován rastrovacím elektronovým mikroskopem.



Obrázek 3.3: Schéma experimentu.

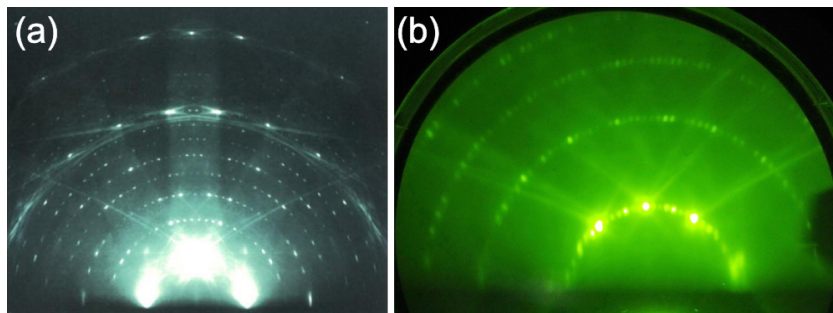
3.3 Povrchové rekonstrukce vzorků

3.3.1 Si(111) 7x7

Analýza povrchových rekonstrukcí připravených vzorků byla v této práci provedena metodou RHEED² (viz část 2.5). Na Ústavu fyzikálního inženýrství dosud nebyla intenzivně využívána, proto je zde nyní zařazena kapitola, která sice s tématem práce přímo nesouvisí, avšak bude potřebná pro porozumění dalším experimentům. Jedná se o kapitolu věnovanou RHEED obrazcům povrchu Si(111)(7×7).

Proč právě Si(111)(7×7)? Difrakční obrazce tohoto povrchu jsou zařazeny ve většině publikací o elektronové difrakci rychlých elektronů (např. [10], [13]). Si(111)(7×7) je příkladem struktury, která se blíží modelu plochého, nekonečného, dvoudimenzionálního povrchu. Pro elektronovou difrakci se povrch považuje za nekonečný, když šířka teras na povrchu je větší než nejmenší šířka rozlišitelná přístrojem. To zmíněný povrch křemíku přibližně splňuje [13], jeho difrakční obrazec je tedy téměř ideální – difrakční maxima odpovídají Laueho–Ewaldovým podmínkám (viz rovnice 2.6, 2.7) a jsou uspořádána do soustředných kružnic (viz obrázek 3.4). Jednotlivá difrakční maxima jsou ostrá a dobře rozlišitelná. To jsou důvody, proč Si(111)(7×7) slouží

²Všechny difrakční obrazce uvedené v této práci byly pořízeny při pokojové teplotě vzorku.



Obrázek 3.4: RHEED obrazce povrchu $\text{Si}(111)(7\times 7)$ naměřené elektrony o energii 20 keV ve směru dopadu $\langle 11\bar{2} \rangle$. (a) Rešeršní obrázek, úhel dopadu $2,7^\circ$. Převzato z [10]. (b) Naměřený obrázek, úhel dopadu $2,5^\circ$. Jasnější difrakční maxima odpovídají struktuře bulku.

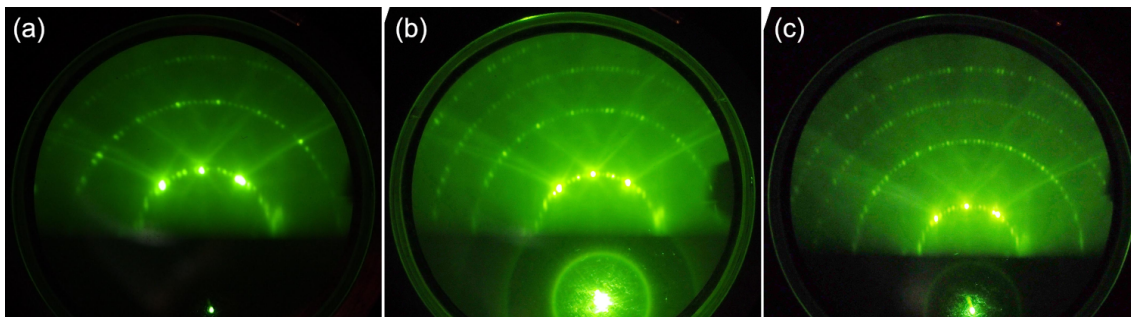
jako ideální referenční vzorek pro kalibraci RHEED aparatury a proč byl vybrán i v této práci k nalezení optimálních parametrů přístroje. Díky bohatému srovnání s literaturou navíc umožnil získání základního vhledu do interpretace RHEED obrazců.

Na obrázku 3.4 je uvedeno srovnání rešeršního snímku s naměřeným obrazcem, získaným při podobných experimentálních podmínkách. Obrázky se poměrně dobře shodují: difrakční maxima jsou uspořádána do kruhů (na obrázku (b) pouze čtyři, to je dáno velikostí stínítka). Lze rozlišit mezi intenzivnějšími maximy (ty odpovídají bulku) a těmi méně intenzivními (poukazujícími na povrchovou rekonstrukci). Mezi jasnými maximy leží vždy šest méně jasných, což udává sedminásobnou periodicitu povrchové rekonstrukce oproti objemu krystalu. Na obou obrázcích jsou zřetelně viditelné i tzv. Kikuchiho čáry. Ty vznikají v důsledku neelastického rozptylu elektronů a silně závisí na morfologii povrchu – malé terasy a povrchové schody je rozšiřují, zatímco krystaly s dokonalým povrchem a krystalovou mřížkou dávají vzniknout velmi ostrým čarám [13].

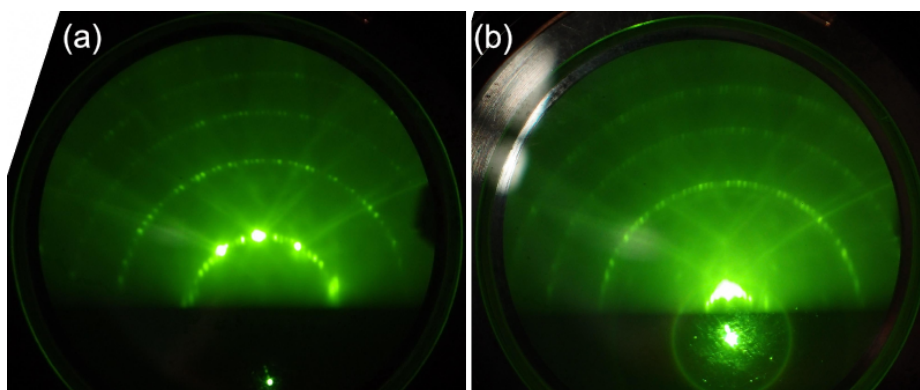
Obrázek 3.5 ukazuje srovnání RHEED obrazců pro různé energie elektronů dopadajících na vzorek – 15 keV, 20 keV a 25 keV. Byla porovnávána ostrost a rozlišitelnost difrakčních maxim. Nejlépe se jevil obrázek (a), proto i vzorky germania budou zkoumány pomocí elektronů o energii 15 keV.

Ze znalosti geometrie povrchu substrátu a aparatury, energie elektronů a vzdálenosti hlavních maxim na nulté Laueho kružnici lze pomocí rovnice 2.9 vypočítat mřížkovou konstantu křemíku odpovídající atomům bulku. Průměrná hodnota pro tři obrazce uvedené na obrázku 3.5 vychází

$$a_{\text{Si,exp}} = (0,51 \pm 0,02) \text{ nm}.$$



Obrázek 3.5: RHEED obrazce povrchu Si(111)(7×7) pro elektrony o energii 15 keV (a, úhel dopadu 2,8°), 20 keV (b, úhel dopadu 2,5°) a 25 keV (c, úhel dopadu 2,1°). Směr dopadu $\langle 11\bar{2} \rangle$.



Obrázek 3.6: Příklad závislosti RHEED obrazce na úhlu dopadu elektronů. Byly použity 25 keV elektrony dopadající na povrch Si(111)(7×7) ve směru $\langle 11\bar{2} \rangle$. Úhel dopadu 2,4° (a) a 0,8° (b).

Tabelovaná hodnota ([10], str. 15) je udávána jako

$$a_{\text{Si, tab}} = 0,5430 \text{ nm}.$$

Vypočtená hodnota mřížkové konstanty je nižší než tabelovaná, a to i s přihlédnutím k nejistotě měření. Uvedená tolerance souvisí především s nejistotou určení vzdálenosti mezi vzorkem a stínítkem, kterou z konstrukčních důvodů nelze přesně změřit. Tato vzdálenost (na obrázku 2.11 označená jako L) byla stanovena s přesností $\pm 5 \text{ mm}$.

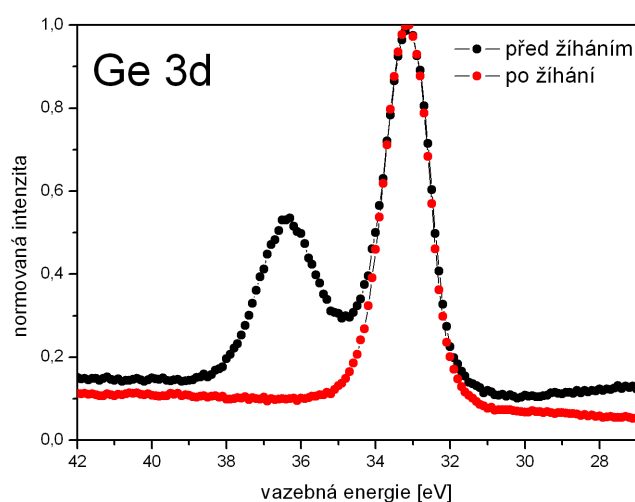
Dalším poznatkem této kapitoly je vysoká citlivost difrakčních obrazců na úhel dopadu elektronů. Ta je ilustrována na obrázku 3.6, ale lze ji pozorovat např. i na obrázku 3.8. Malý úhel dopadu se projevuje zejména zmenšením poloměru nulté Lau-

eho kružnice, na které již nejdou rozlišit jednotlivá difrakční maxima. Úhel dopadu nelze na aparatuře explicitně nastavit, jeho určení je poměrně obtížné. Lze jej spočítat zpětně z difrakčního obrazce a geometrie aparatury. Je ovlivněn polohou vzorku a vychylováním elektronového svazku.

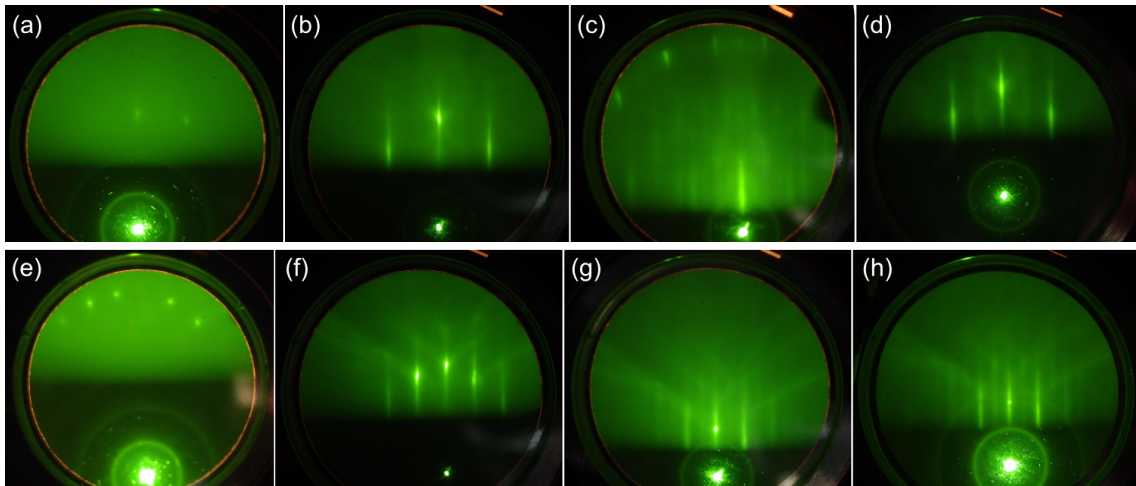
3.3.2 Ge(111)

V dalších experimentech byl použit galliem dopovaný substrát Ge(111) o rezistivitě 0,005–30 $\Omega\cdot\text{cm}$. Podle literatury (např. [10], [21], [22]) má čisté Ge(111) při pokojové teplotě povrchovou rekonstrukci $c(2\times 8)$. Při zvýšení teploty nad 300 °C dochází k vratné změně na (1×1) . Povrch křemíku Si(111) se chová odlišně. Za pokojové teploty má povrchovou rekonstrukci (2×1) , která se při teplotě cca 250 °C nevratně mění na (7×7) . Tato se při teplotě nad 830 °C mění vratně na (1×1) [10]. Povrchové rekonstrukce silně závisí na kvalitě a čistotě povrchů, proto je následující kapitola věnována přípravě germaniového substrátu a analýze jeho povrchu. K určení chemického složení byla využita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), kvalita povrchu byla studována metodou RHEED.

Na germaniovém substrátu se při vystavení atmosférickým podmínkám vytvoří vrstva oxidu GeO_2 , který může být amorfní, a není tedy vhodným podkladem pro epitaxní růst [23]. GeO_2 je rozpustný ve vodě, lze jej rozložit i tepelně. To je ukázáno na obrázku 3.7, kde je uvedeno naměřené XPS spektrum pro pík Ge 3d před žíháním



Obrázek 3.7: Normované XPS spektrum píku Ge 3d pro vzorek Ge(111) před žíháním (černá data) a po žíhání (červená data). Vzorek byl žíhán 30 minut na 600 °C.



Obrázek 3.8: Porovnání RHEED obrazců pro různě upravený povrch Ge(111). Měřeno elektrony o energii 15 keV ve směru dopadu $\langle 10\bar{1} \rangle$ (obrázky (a) až (d)) a $\langle 11\bar{2} \rangle$ ((e) až (h)). (a), (e) Neupravovaný vzorek po vložení do aparatury. (b), (f) Vzorek po žíhání (několik hodin na 450 °C, poté 12 minut na 800 °C). (c), (g) Přechozí vzorky po odprašování ionty kryptonu (600 eV, 0,26 μ A, 25 minut) a následném žíhání (45 minut na 450 °C, poté 15 minut na 800 °C). (d), (h) Předchozí vzorky po depozici 6,3 nm germania při teplotě 600 °C.

obsahuje kromě píku germania i vedlejší maximum, odpovídající GeO_2^3 , a dále píky kyslíku a uhlíku. Po žíhání již XPS spektrum neobsahovalo píky kyslíku ani oxidu germaničitého, intenzita píku uhlíku zůstala stejná, ale v porovnání s píkem germania byla malá. Žíháním je tedy dosaženo dostatečné čistoty povrchu.

Struktura různě upraveného povrchu Ge(111) byla zkoumána metodou RHEED. Na obrázku 3.8 je uvedeno srovnání difrakčních obrazců pro dva směry dopadu elektronů na vzorek – $\langle 10\bar{1} \rangle$ (obrázky (a) až (d)) a $\langle 11\bar{2} \rangle$ ((e) až (h)) – a to před žíháním (a, e), po žíhání (několik hodin na 450 °C, poté 12 minut na 800 °C, obrázky (b), (f)), po následném odprašování ionty kryptonu (600 eV, 0,26 μ A, 25 minut) a žíhání (45 minut na 450 °C, poté 15 minut na 800 °C, obrázky (c), (g)) a po depozici 6,3 nm germania při teplotě 600 °C na předchozí vzorek pomocí napařování (d, h).

Z obrázku 3.8 je patrné výrazné zlepšení kvality povrchu po prvním žíhání, které se projevilo zvýrazněním difrakčního obrazce, přítomností tzv. *integer-order streaks* (tj. svislých proužků, na kterých leží difrakční maxima odpovídající struktuře bulk) a Kikuchiho čar. XPS spektrum vzorku neobsahuje píky kyslíku ani oxidů, je přítomný pík uhlíku o malé intenzitě. Přesto tento povrch (b, f) zřejmě není

³Podle [24] odpovídá oxidu GeO_2 rozdíl vazebných energií 3,5 eV, byl naměřen rozdíl 3,3 eV.

ideálně vyčištěn – jednak se nepodařilo naměřit difrakční obrazec technikou LEED, jednak to vyplývá ze srovnání s obrázky (c), (g), získanými po cyklu odprašování a žíhání vzorku. Tyto difrakční obrazce obsahují více detailů (známka pravidelnosti povrchové struktury) a tzv. *half-order streaks* (svislé proužky ležící mezi integer-order streaks), které indikují přítomnost povrchové rekonstrukce. Lze tedy usuzovat, že takto připravený povrch je dostatečně kvalitní jak z hlediska struktury, tak z hlediska nepřítomnosti nežádoucích příměsí.

Nejlépe vypadají difrakční obrazce na obrázcích (d) a (h) získaných po depozici germania na vyžíhaný, odprašený a znovu vyžíhaný vzorek – difrakční maxima jsou ostřejší než před depozicí (obrázky (c) a (g)) a half-order streaks jsou lépe rozlišitelné. Difrakční obrazec je ovšem extrémně citlivý na nastavení RHEED aparatury (především na zaostření elektronového svazku, výrazně jej ovlivňuje i úhel dopadu elektronů na vzorek, jak je vidět např. z porovnání obrázků (b) a (c) nebo (f) a (g)). Proto je otázkou, zda je zmíněné zlepšení difrakčního obrazce způsobeno kvalitnějším povrchem, nebo jiným nastavením aparatury. Pro první možnost hovoří fakt, že germanium bylo deponováno za vysoké teploty (600 °C) v podmínkách ultravysokého vakua. Takto vytvořený povrch⁴ je tedy velmi kvalitní bez přítomnosti cizích prvků, a měl by tudíž zlepšovat výsledný difrakční obrazec, což bylo pozorováno.

Stejně jako pro křemík v části 3.3.1 i pro germanium lze z difrakčního obrazce určit mřížkovou konstantu a_{Ge} . K výpočtu byly použity tři difrakční obrazce, získané elektronovým svazkem o energii 15 keV dopadajícím na vzorek ve směru $\langle 11\bar{2} \rangle$. Průměrná hodnota vychází

$$a_{\text{Ge,exp}} = (0,53 \pm 0,02) \text{ nm},$$

tabelovaná hodnota ([10], str. 15) je udávána jako

$$a_{\text{Ge,tab}} = 0,5658 \text{ nm}.$$

U křemíku i germania je naměřená hodnota mřížkové konstanty nižší než tabelovaná (obě hodnoty se liší od tabelovaných o 6 %) a mimo rozsah tolerančního intervalu. Poměr mřížkových konstant germania a křemíku se ovšem pro naměřené hodnoty velmi dobře shoduje s poměrem tabelovaných hodnot:

$$\frac{a_{\text{Ge,exp}}}{a_{\text{Si,exp}}} \doteq 1,039, \quad (3.1)$$

$$\frac{a_{\text{Ge,tab}}}{a_{\text{Si,tab}}} \doteq 1,042. \quad (3.2)$$

⁴V části 3.4 bude ukázáno, že nadeponované germanium tvoří ploché ostrůvky, jejichž povrch má stejnou krystalografickou orientaci jako substrát, tj. (111).

Teplota	Rekonstrukce povrchu	Zdroj
< 300 °C	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$	[21]
400 °C	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ Při pokrytí < 0,25 Å se vyskytují také oblasti (2×2) a malé oblasti (1×1) .	[25]
500 °C	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ Oblasti (2×2) (dostatečné pokrytí pro stabilizaci při pokojové teplotě: 0,07 ML Au).	[21]

Tabulka 3.1: Povrchové rekonstrukce zlata na Ge(111). 0,07 ML zlata odpovídá vrstvě o tloušťce 0,09 Å. (Pro povrch Ge(111) odpovídá 1 ML hodnotě $7,22 \cdot 10^{14} \text{ atomů} \cdot \text{cm}^{-2}$, viz [29]).

Z těchto závěrů lze usoudit, že měření je pravděpodobně zatíženo další systematickou chybou, která snižuje naměřené hodnoty mřížkových konstant. Relativní hodnotu mřížkové konstanty tedy lze z RHEED obrazce určit velmi přesně, čehož by se dalo využít ke kalibraci RHEED aparatury pro měření absolutních hodnot mřížkových konstant vzorků. Vhodným postupem pro ověření systematické chyby by bylo provést měření pro další materiály nebo jiné krystalografické orientace povrchu.

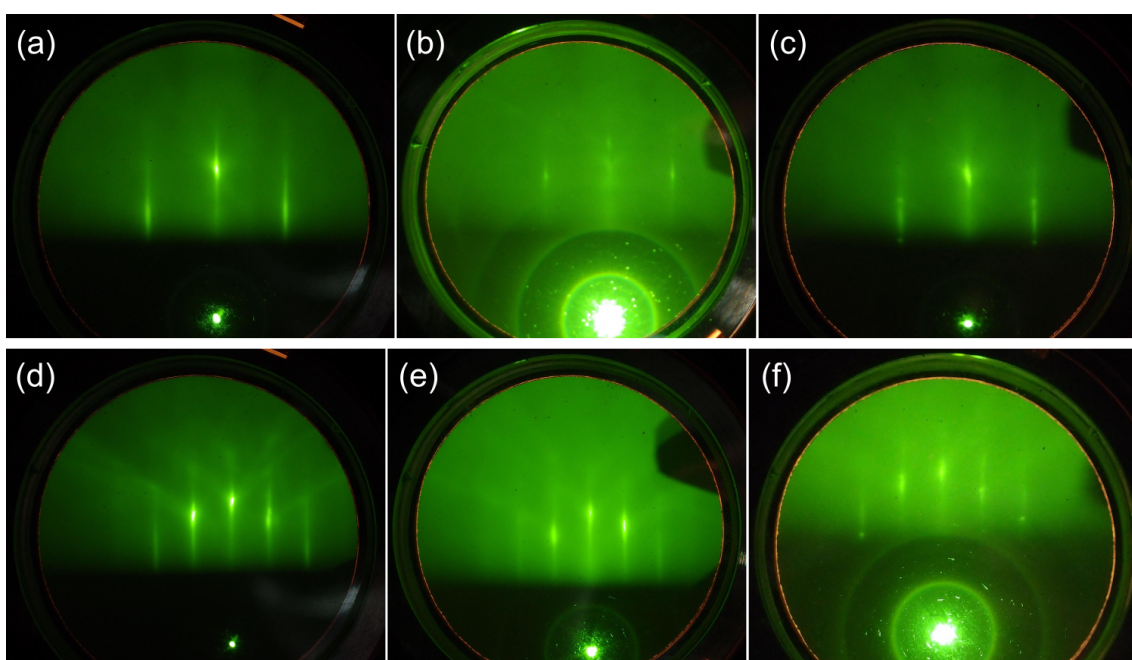
3.3.3 Vliv kovů na povrchovou rekonstrukci Ge(111)

Depozice kovu na polovodičový substrát může změnit jeho povrchovou rekonstrukci již při velmi malém pokrytí (< 0,5 ML). Příkladem je depozice kovů na křemík nebo germanium (viz např. [21], [22], [25]–[28]).

Dalším krokem experimentu (krok č. 2 na obrázku 3.3) tedy byla depozice kovu na připravený substrát Ge(111). Z časových důvodů a pro lepší porovnání s [5] nebyl Ge substrát před depozicí kovu odprašován, ale pouze žíhán. Byly použity tři kovy – zlato, stříbro a gallium. Pro zlato a stříbro byl experiment proveden za teploty vzorku 600 °C a 400 °C, depozice gallia proběhla při teplotě 400 °C. Cílem bylo získat a porovnat difrakční obrazce vzorků před a po depozici daného kovu a po následné depozici germania. Z technických důvodů však byly RHEED obrazce získány pouze pro vzorky s nadeponovaným stříbrem (při teplotě 600 °C), zlatem (600 °C) a zlatem a germaniem (600 °C). Dále byla po depozici kovů (s výjimkou zlata deponovaného při 600 °C) naměřena spektra XPS a porovnávána se spektry po depozici germania (viz část 3.4, obrázek 3.11, viz také tabulka 3.2).

Rešerše povrchových rekonstrukcí Ge(111) po depozici zlata je uvedena v tabulce 3.1. Na základě dat z tabulky byla předpokládána výsledná rekonstrukce

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Před depozicí zlata při teplotě 600°C byl Ge substrát žíhán několik hodin na teplotu přibližně 450°C a 15 minut na 800°C . Depozice zlata probíhala 13 minut při parametru $I_{\text{flux}} = 27\text{ nA}$. Kvůli problému s kalibrací Au efúzní celý však z těchto hodnot nelze určit tloušťku nadeponované vrstvy. Porovnání RHEED obrazců pro směry dopadu elektronů $\langle 10\bar{1} \rangle$ a $\langle 11\bar{2} \rangle$ před depozicí zlata, po ní a po následné depozici 6,3 nm germania při teplotě 600°C je uvedeno na obrázku 3.9. Difrakční obrazec ani v jednom případě neprošel výraznější změnou, která by dokazovala změnu povrchové rekonstrukce. Množství nadeponovaného zlata bylo patrně natolik malé, že nezměnilo povrchovou rekonstrukci substrátu.⁵ Na spektru XPS naměřeném po depozici germania nebyla přítomnost zlata zjištěna.



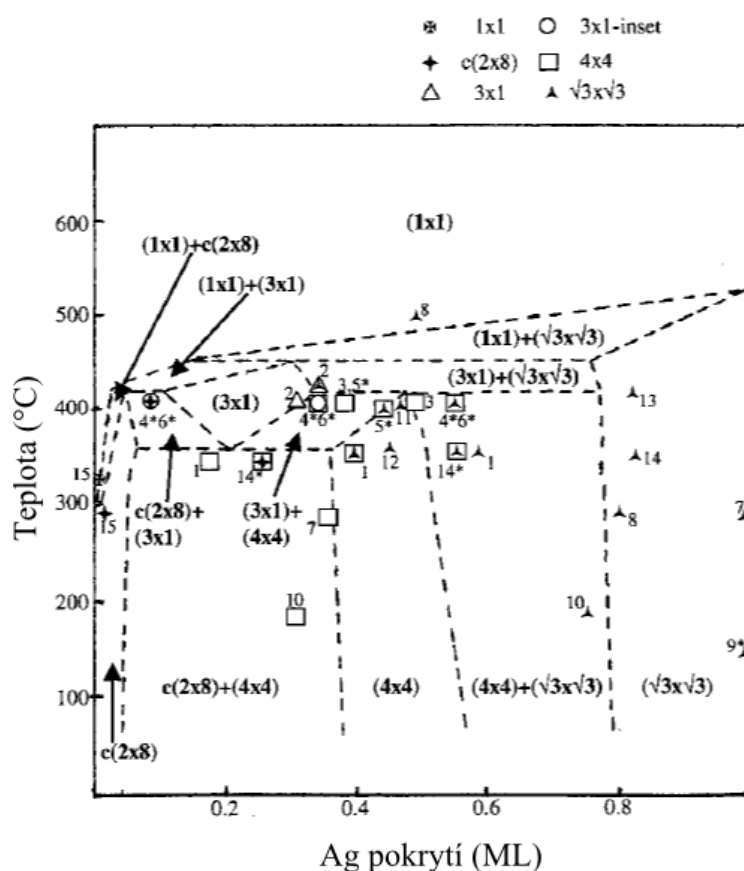
Obrázek 3.9: Porovnání RHEED obrazců povrchu Ge(111) po žíhání (a, d), po depozici zlata (b, e) a po následné depozici 6,3 nm germania (c, f). Depozice zlata i germania probíhala za teploty 600°C . K měření byly použity 15 keV elektrony ve směru dopadu $\langle 10\bar{1} \rangle$ (obrázky a až c) a $\langle 11\bar{2} \rangle$ (d až f).

Depozice zlata při 400°C byla provedena na Ge substrát vyžíhaný několik hodin na cca 550°C a 15 minut na 800°C . Doba depozice byla 20 minut při $I_{\text{flux}} = 230\text{ nA}$.⁶

⁵To, že určité množství zlata na povrch nadeponováno bylo, je patrné ze srovnání pokrytí a morfologie Ge ostrůvků vzniklých po depozici germania na zmíněný povrch s nadeponovaným zlatem (viz část 3.4, obrázky 3.12 a 3.13 (b), (e)) a bez depozice zlata ((a), (d)).

⁶Ze starších kalibračních dat lze přibližné množství takto nadeponovaného zlata odhadnout na 1 nm. Tato hodnota pravděpodobně není přesná, vysvětleno v části 3.1.

Před depozicí stříbra byl vzorek žíhán několik hodin na 600 °C a 15 minut na 800 °C. Poté byla na vzorek nadeponována 0,5 nm vrstva stříbra při teplotě 600 °C. Měření XPS spektra vzorku ale přítomnost stříbra vyloučilo (Ag pík nebyl ve spektru zastoupen), s čímž korespondoval i RHEED obrazec odpovídající čistému vyžíhanému Ge(111) (viz obrázky 3.8 b, f). K závěru, že při teplotě 600 °C stříbro z povrchu germania desorbuje, dochází i [22] a [27]. Při depozici za teploty 600 °C tedy atomy stříbra na povrchu Ge(111) neulpívají a nemění tudíž rekonstrukci povrchu. S tímto tvrzením souhlasí i povrchový fázový diagram systému Ag–Ge(111), uvedený na obrázku 3.10, v němž jsou vyznačeny oblasti různých povrchových rekonstrukcí v závislosti na teplotě depozice a Ag pokrytí.



Obrázek 3.10: Povrchový fázový diagram systému Ag–Ge(111) s vyznačenými experimentálními datovými body. Převzato z [27]. Pro stříbro na Ge(111) odpovídá 1 ML (1 monovrstva) vrstvě o tloušťce 1,2 Å.

Na stejný vzorek (který můžeme považovat za čisté Ge(111)) byl nadeponován 1 nm stříbra při teplotě 400 °C. Zde již XPS spektrum přítomnost stříbra na povrchu potvrdilo.

<i>Ge600</i>	ŽÍH (800 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ ODPRAŠOVÁNÍ $\Rightarrow$ ŽÍH(800 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 600 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ SEM
<i>Ge400</i>	ŽÍH (500 °C) $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ SEM
<i>Au600</i>	ŽÍH (800 °C) $\Rightarrow$ DEP Au (600 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 600 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ SEM
<i>Au400</i>	ŽÍH (800 °C) $\Rightarrow$ DEP Au (400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ SEM
<i>Ag400</i>	ŽÍH (800 °C) $\Rightarrow$ DEP Ag (0,5 nm, 600 °C) $\Rightarrow$ RHEED $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ DEP Ag (1 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ SEM
<i>Ga400</i>	ŽÍH (800 °C) $\Rightarrow$ DEP Ga (0,3 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ DEP Ge (6,3 nm, 400 °C) $\Rightarrow$ XPS $\Rightarrow$ SEM

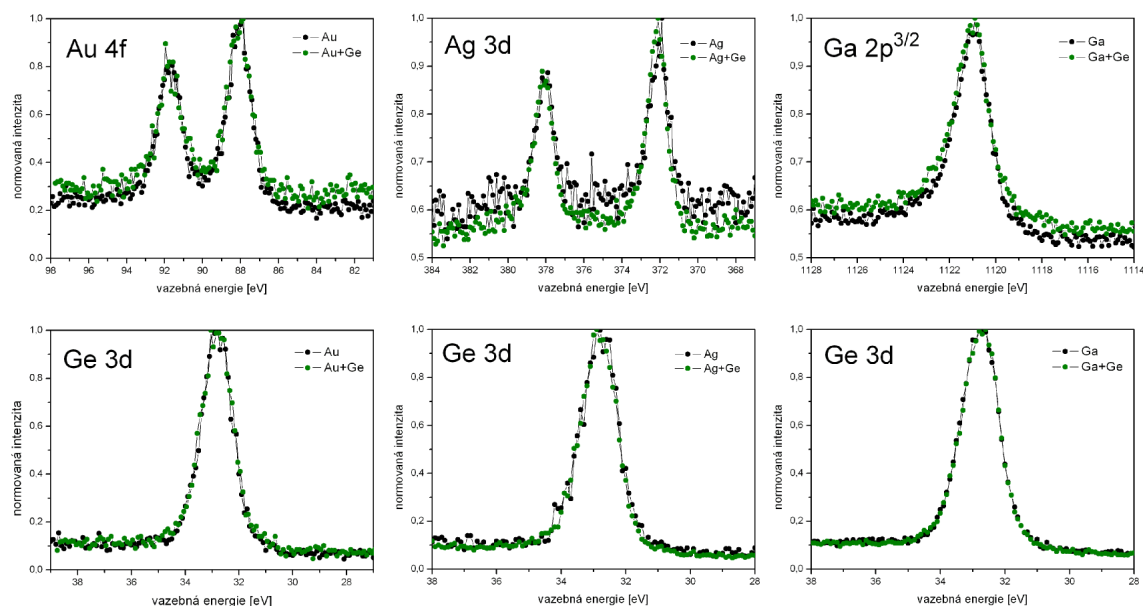
Tabulka 3.2: Postup přípravy a analýzy jednotlivých vzorků. Výchozím substrátem byl pro všechny vzorky povrch Ge(111). V závorkách je uvedeno množství deponovaného materiálu a teplota depozice (DEP), resp. maximální teplota při žíhání (ŽÍH). Podrobné parametry použitých metod jsou popsány v textu.

Vzorek pro depozici gallia byl nejprve několik hodin žíhán na 600 °C, následně byla teplota snížena na 400 °C a proběhla depozice 0,3 nm gallia (= 2 ML gallia).

Je poměrně obtížné nalézt literaturu zabývající se depozicí gallia na germanium. Povrchové rekonstrukce Ga na Ge(113) a Ge(001) představuje [28] a [30], struktura povrchu Ge(111) po depozici 0,2–1 ML gallia je studována např. v [26]. Podle [28] je desorpční teplota gallia na germaniu přibližně 800 °C, v rozmezí 500–800 °C část Ga atomů desorbují a část zůstává na povrchu, tvoříc povrchovou rekonstrukci. Pro úplnost této práce by tedy bylo vhodné provést ještě experiment s depozicí gallia při 600 °C.

3.4 Růst ostrůvků germania

Posledním krokem experimentu byla depozice germania na připravené vzorky a následná analýza pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (krok č. 3 na obrázku 3.3). Pro lepší určení vlivu kovů na morfologii Ge ostrůvků byly připraveny dva srovnávací vzorky – na vyžíhaný Ge substrát bylo při teplotách 600 °C a 400 °C nadeponováno 6,3 nm germania bez přítomnosti kovu. Příprava vzorku deponovaného za teploty 600 °C je popsána v části 3.3.2 (jedná se o vzorek odprašovaný ionty kryptonu, viz obrázky 3.8 (d), (h)). Před depozicí germania za 400 °C byl substrát žíhán několik

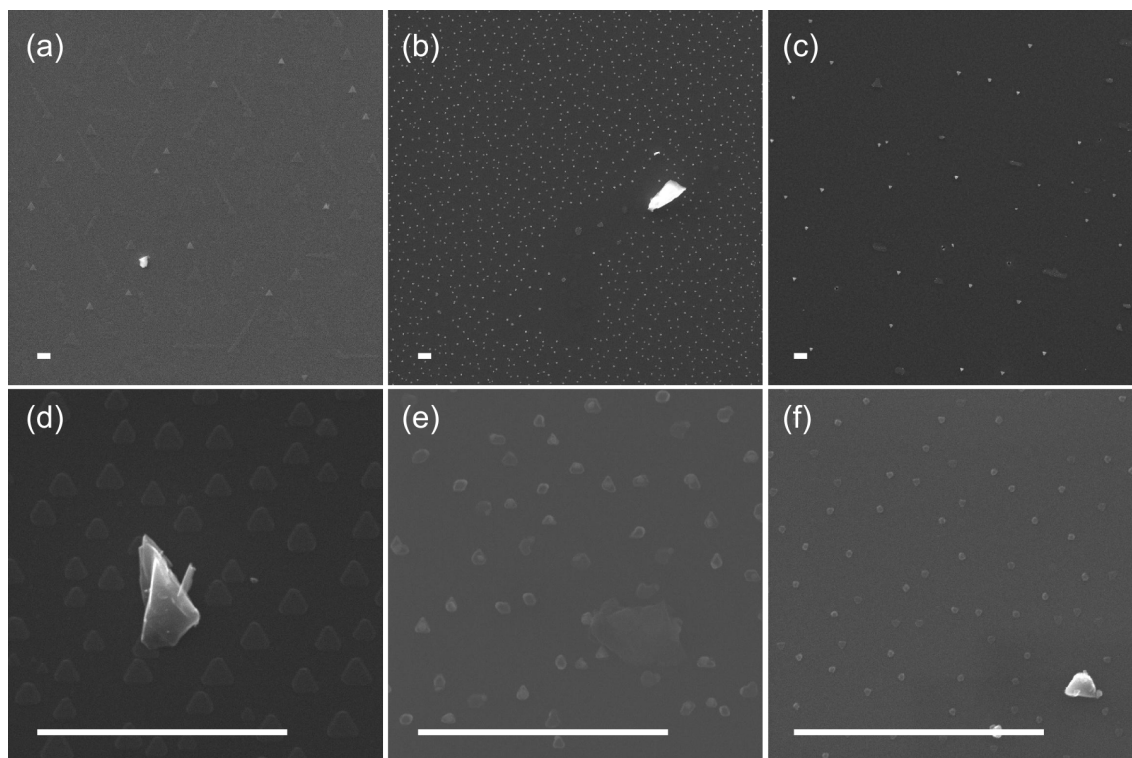


Obrázek 3.11: Normovaná XPS spektra pro význačné píky Au, Ag, Ga (v tomto pořadí) a Ge před depozicí germania (černá data) a po depozici (zelená data).

hodin na 400 °C a 5 minut na 500 °C.

Na každý vzorek bylo nadeponováno 6,3 nm germania za teploty, při které byl na vzorek deponován kov. Celkem tedy bylo připraveno šest vzorků (označených podkladem pro depozici Ge a teplotou depozice): *Ge600*, *Ge400*, *Au600*, *Au400*, *Ag400* a *Ga400*. Stručný postup přípravy každého vzorku je znázorněn v tabulce 3.2. Ta slouží jako shrnutí dosavadního textu a podává chronologický přehled metod aplikovaných při přípravě a analýze vzorků. Obsahuje pouze základní údaje, podrobná data jsou uvedena v textu. V závorkách jsou vypsány parametry depozice (DEP) a maximální dosažená teplota při žíhání (ŽÍH).

Před depozicí kovu při 400 °C a po ní bylo provedeno měření XPS. Normovaná spektra pro význačné píky germania a jednotlivých kovů jsou uvedena na obrázku 3.11. Šum ve spektru Ag 3d před depozicí germania je způsoben menší intenzitou signálu, což bylo pravděpodobně zapříčiněno špatným nastavením vzorku vůči analyzátoru. Tvary píků před depozicí kovu a po ní si velmi dobře odpovídají. Lze tedy konstatovat, že se na povrchu vzorku netvoří sloučeniny germania a kovu. Pouze po depozici germania na gallium lze pozorovat mírné rozšíření píku Ga 2p^{3/2}, ovšem tato změna je natolik malá, že z ní nelze vyvozovat přesvědčivé závěry. Dalším postupem bude porovnání poměrů ploch pod píkem kovu a germania před depozicí Ge a po ní. Tak můžeme dostat informaci o tom, zda je kov deponován germaniem

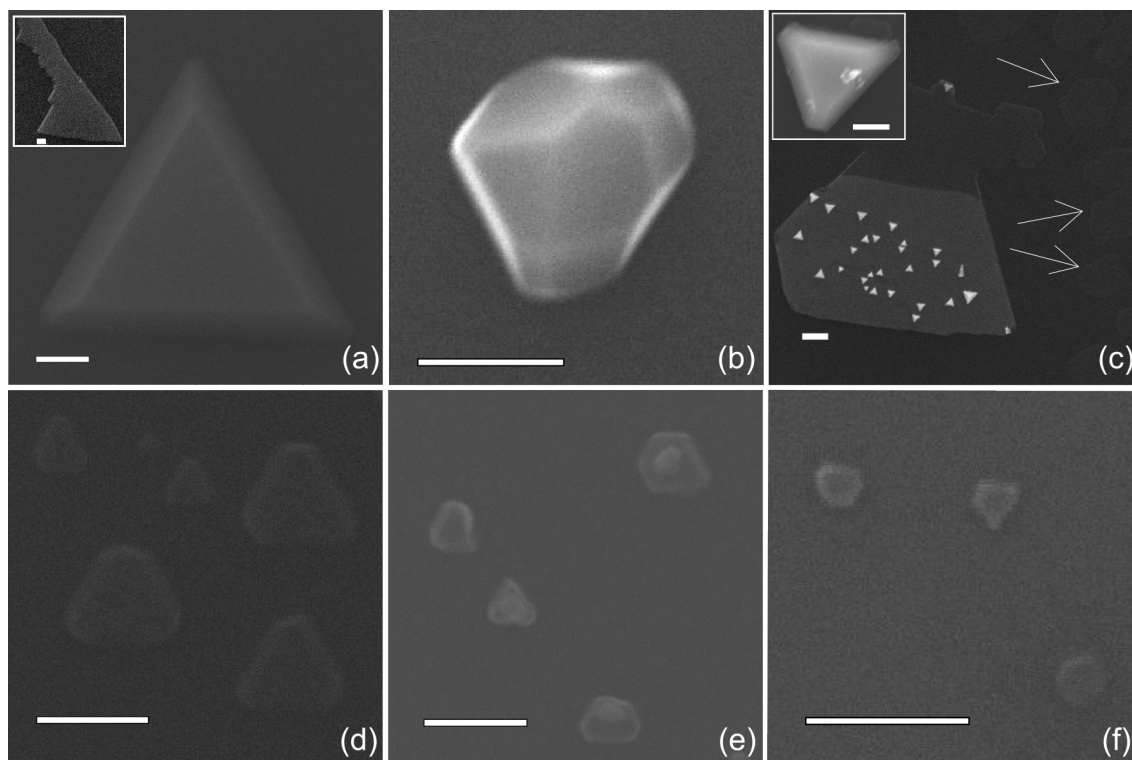


Obrázek 3.12: Porovnání ex-situ SEM obrázků jednotlivých vzorků po depozici 6,3 nm germania. Čisté Ge(111), teplota depozice 600 °C (a), resp. 400 °C (d). Ge(111) s napařeným zlatem, teplota depozice Au i Ge 600 °C (b), resp. 400 °C (e). (c) Ge(111) s vrstvou 1 nm stříbra, teplota depozice Ag i Ge 400 °C. (e) Ge(111) s vrstvou 0,3 nm gallia, depozice Ga i Ge při 400 °C. Délka měřítka je 5 μm . Koncentrace ostrůvků, jejich velikost i tvar závisí na přítomném kovu i teplotě depozice.

překryt (poměr kov : Ge by byl po depozici menší), nebo zda atomy kovu difundují i na povrch Ge ostrůvků.

Porovnání SEM snímků jednotlivých vzorků je uvedeno na obrázku 3.12, detaily morfologie vzniklých ostrůvků pak na obrázku 3.13. Označení vzorků na těchto obrázcích si vzájemně odpovídá. Jednotlivé vzorky se liší jak koncentrací ostrůvků, tak jejich velikostí a tvarem. Obrázky byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem TESCAN Vega na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Byl použit detektor sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 30 kV. Vzorek nebyl nakloněn.

Na všech vzorcích se po depozici germania utvořily ostrůvky. Rozhodně tedy nejde o Frankův–van der Merweův růstový mód (viz část 2.4). K rozlišení mezi Volmerovým–Weberovým a Stranskiho–Krastanovovým módem nejsou pořízené SEM



Obrázek 3.13: Detaily morfologie jednotlivých Ge ostrůvků se zřetelnými fazetami. Vzorky jsou označeny stejně jako na obrázku 3.12. Hrany ostrůvků kopírují orientaci povrchu (111). V přítomnosti stříbra (obrázek c) se kromě ostrůvků vytvořily i nepravidelné útvary (označeny šipkami), jejichž tvar není určen orientací povrchu. Ve výřezu obrázku (c) je zobrazen druhý typ ostrůvků, vyskytujících se na povrchu (délka horní hrany $1,5\ \mu\text{m}$). Délka měřítka je $500\ \text{nm}$.

obrázky dostačující, protože nelze rozpoznat přítomnost ucelené vrstvy na povrchu. K určení růstového módu by bylo možno využít porovnání RHEED obrazců pořízených před depozicí kovu, před depozicí germania a po ní.

V následující části jsou podrobně popsány jednotlivé vzorky a útvary na nich přítomné, dále jsou vzorky porovnávány navzájem.

Na povrchu vzorku *Ge600* (viz obrázky 3.12 a 3.13, obrázek (a)) vznikly dva typy ostrůvků. Prvním jsou pyramidy se základnou tvaru rovnostranného trojúhelníku ukončené v různé výšce horní rovinou o krystalografické orientaci (111). Hrany ostrůvků se řídí orientací substrátu, přechod bočních fazet v horní rovinu je velmi ostrý. Délka hrany ostrůvku je cca $3\ \mu\text{m}$, koncentrace $0,14\ \text{ostrůvků}/100\ \mu\text{m}^2$. Druhý typ tvoří ploché trojúhelníkové ostrůvky s delším výběžkem z jedné hrany (viz výřez na obrázku 3.13 (a)). Délka hrany bez výběžku je cca $4,8\ \mu\text{m}$, koncentrace dosahuje

hodnoty 0, 10 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Vzorek *Ge400* (3.12 a 3.13, obrázek (d)) je rovnoměrně pokryt plochými ostrůvky trojúhelníkovitého tvaru s mírně seseknutými, zaoblenými vrcholy. Na povrchu jsou přítomny různě velké ostrůvky o délce hrany od 200 nm do 600 nm, největší zastoupení mají ostrůvky o délce hrany cca 500 nm. Koncentrace: 100 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Na povrchu *Au600* (3.12 a 3.13, obrázek (b)) se vyskytují 3D ostrůvky srovnatelné velikosti s půdorysem ve tvaru trojúhelníku se seseknutými vrcholy, přecházejícím u některých ostrůvků do tvaru pravidelného šestiúhelníku. Poloha hran ostrůvků souhlasí s orientací substrátu. Povrch ostrůvků je tvořen více fazetami různých orientací. Délka delší hrany ostrůvku: v rozmezí cca 450–600 nm, naměřená koncentrace: 14 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Na vzorku *Au400* (3.12 a 3.13, obrázek (e)) se vytvořily dva typy plochých ostrůvků, volně v sebe přecházející. Prvním typem jsou trojúhelníčky (jak celé, tak s mírně seseknutými vrcholy), na jejichž horní ploše o orientaci (111) se často vyskytuje další ostrůvek o průměru přibližně 100 nm (viz obrázek 3.13 (e)). Druhým typem jsou oválné útvary často přecházející některou stranou v trojúhelníček – jedná se patrně o ostrůvky, které ještě nedosáhly trojúhelníkového tvaru, nebo které z trojúhelníkových ostrůvků vznikly.⁷ Velikost obou typů ostrůvků je přibližně stejná, a to cca 250–400 nm. Koncentrace je 93 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Jak je ilustrováno na obrázku 3.13 (c), na vzorku *Ag400* se nachází čtyři druhy útvarů. Kromě tří typů pravidelných ostrůvků jsou to 2D útvary nepravidelného tvaru a různé velikosti, pokrývající větší část povrchu mezi ostrůvky. Na uvedeném obrázku jsou označeny šipkami, nebyly nalezeny na žádném dalším vzorku. Dále lze rozlišit dva povrchové typy ostrůvků – trojúhelníkové pyramidy s délkou hrany 1,1–1,5 μm ukončené horní ploškou orientace (111) (ve výřezu) a potom ploché trojúhelníkové ostrůvky o délce hrany cca 1,6–5 μm , na určitých místech ukončené podle orientace substrátu. Na některých z těchto plochých ostrůvků vyrostly menší ostrůvky tvaru trojúhelníkové pyramidy o délce základny 100–300 nm. Koncentrace prvního typu povrchových ostrůvků byla 0,17 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$, druhého typu 0,06 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Vzorek *Ga400* (na obrázcích 3.12 a 3.13 označen (f)) byl pokryt ostrůvky kulatého tvaru, některé přecházely do tvaru trojúhelníku (důsledek orientace substrátu). Všechny ostrůvky dosahovaly průměru cca 150 nm. Naměřená koncentrace byla 136 ostrůvků/ $100\mu\text{m}^2$.

Není překvapením, že z porovnání vzorků *Ge600* a *Ge400* (dvojice (a)–(d) na obrázcích 3.12 a 3.13, liší se teplotou depozice germania) vyplývá, že s rostoucí teplotou

⁷Zde vidíme rozdíl oproti vzorku *Ge400*, kde tvar trojúhelníku mají všechny ostrůvky. Naopak při srovnání se vzorkem *Ga400* je na *Au400* trojúhelníkový tvar ostrůvků zřetelnější.

se velikost germaniových ostrůvků zvětšuje a jejich koncentrace snižuje. Za vyšší teploty mají deponované atomy germania větší difuzní délku a mohou se tedy vytvořit větší ostrůvky, kterých je pak logicky méně (ostrůvek je tvořen atomy, které difundují z větší vzdálenosti).

Stejně je tomu i pro dvojici vzorků *Au600–Au400* (dvojice (b)–(e)). Zde jsou ovšem rozdíly menší, a to jak v koncentraci, tak především ve velikosti ostrůvků. To může být způsobeno samotnou přítomností zlata, ale i jeho různým množstvím na vzorcích. Předpokládá se, že na vzorku *Au400* je několikanásobně⁸ větší množství zlata než na *Au600* (parametry depozice se lišily, viz část 3.3.3).

U vzorků *Ge600* a *Ge400* – i přes různou velikost a koncentraci – je morfologie Ge ostrůvků podobná. Trojúhelníkovitý tvar s horní ploškou o orientaci (111) zůstal zachován. Za vyšší teploty jsou hrany ostrůvku a přechody mezi fazetami ostřejší, celkově má ostrůvek dokonalejší, symetričtější tvar. Na tom se ovšem může podílet i dokonalejší povrch vzorku *Ge600*, který byl odprašován a žíhán na vyšší teplotu než *Ge400*.

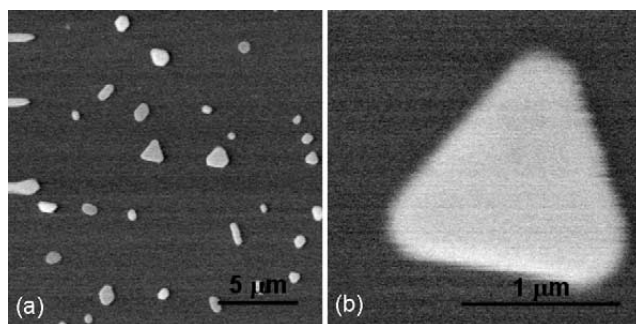
V ostrém kontrastu je potom srovnání morfologie Ge ostrůvků na vzorcích *Au600* a *Au400* – zde je morfologie ostrůvků vznikajících při různých teplotách naprosto odlišná. Ostrůvky vzniklé při teplotě 600 °C mají prostorovou strukturu s různě orientovanými fazetami⁹ a základnu ve tvaru trojúhelníku až šestiúhelníku, kdežto při 400 °C vznikají Ge ostrůvky trojúhelníkového tvaru s jednou dominantní horní ploškou orientace (111). Otázkou zůstává složení malých útvarů přítomných na povrchu těchto ostrůvků. Ze srovnání s [5] vyplývá, že je možné, aby se jednalo o kapičky zlata katalyzující růst Ge ostrůvků a následně Ge nanovláken.

Zajímavé je porovnání vzorků *Ge600–Au600* (dvojice (a)–(b)), které se liší přítomností zlata na druhém vzorku. Přestože RHEED obrazec neukázal změnu povrchové rekonstrukce po depozici zlata (viz obrázek 3.9) a na XPS spektru nebyl po následné depozici germania Au pík zaznamenaný, vzorky *Ge600* a *Au600* se dramaticky liší morfologií ostrůvků i jejich koncentrací. Ke změně vlastností substrátu, projevující se odlišnou morfologií Ge ostrůvků, vede přítomnost již velmi malého množství zlata, jinými metodami nezaznamenaná. Nepřítomnost zlata v XPS spektru může být způsobena příliš malým množstvím zlata, překrytím atomů zlata vrstvou nadeponovaného germania nebo difuzí do objemu germania. Ge ostrůvky na povrchu *Au600* jsou menší a mají větší koncentraci než na vzorku *Ge600*. To vede k závěru, že depozicí zlata se sníží difuzní délka atomů germania na povrchu vzorku.

⁸Hodnota I_{flux} byla při depozici zlata na *Au400* cca devětkrát větší než v případě *Au600*, tomu by mělo přibližně odpovídat i množství nadeponovaných zlatých atomů.

⁹Strukturně podobné Ge ostrůvky s různě orientovanými fazetami na povrchu, vzniklé depozicí germania na povrch Si(001), Si(110) a Si(111) v přítomnosti zlata za teploty 600 °C, jsou představeny v [2] a [31].

Vzorek *Ag400* (viz obrázek 3.13 (c)) je pozoruhodný přítomností více typů struktury. Ze stejného kontrastu nepravidelných útvarů a velkých plochých trojúhelníkových ostrůvků – a také z jejich propojení v obrázku – je patrné, že jsou tyto dvě struktury z téhož materiálu, a to germania. Menší ostrůvky tvaru trojbokého komolého jehlanu (viz výřez na obrázku 3.13 (c)) a malé pyramidové ostrůvky však mohou být tvořeny atomy stříbra – napovídá tomu odlišný kontrast těchto ostrůvků na obrázcích. Trojúhelníkový tvar Ag ostrůvků podobných rozměrů (cca $1,3\ \mu\text{m}$) na substrátu Ge(111) popisuje i [22] (viz obrázek 3.14). K ověření chemického složení ostrůvků může být použita např. metoda nanoXPS.



Obrázek 3.14: SEM obrázky stříbra na povrchu Ge(111) po žíhání na $530\ ^\circ\text{C}$. Stříbro kondenzuje do ostrůvků pravidelného tvaru. Převzato z [22]. Ke srovnání s obrázkem 3.13 (c).

Provedme srovnání vzorků připravených za teploty $400\ ^\circ\text{C}$. Nejvyšší koncentraci Ge ostrůvků (136) má vzorek *Ga400*, následovaný *Ge400* (100) a *Au400* (93). Nejmenší koncentraci ostrůvků (0,23) vykazuje *Ag400*, což je srovnatelné s *Ge600* (0,14). Hodnoty v závorkách jsou uvedeny v počtu ostrůvků na $100\ \mu\text{m}^2$. Difuzní délka atomů germania se tedy snížila pouze za přítomnosti gallia. Mírné zvýšení oproti referenčnímu vzorku bez kovu vykazuje vzorek s nadeponovaným zlatem. Výrazné zvýšení difuzní délky atomů germania a s ním spojené snížení koncentrace ostrůvků téměř o tři řády bylo pozorováno za přítomnosti stříbra na povrchu vzorku. Toto srovnání je možné za předpokladu stejného množství germania na všech vzorcích a shodné teploty depozice, což bylo splněno. Ostrůvky na *Ga400* jsou nejmenší ($150\ \text{nm}$), na *Ag400* největší ($1,1\text{--}5\ \mu\text{m}$). Přestože má *Ge400* vyšší koncentraci ostrůvků než *Au400*, rozměry ostrůvků jsou také větší. Ostrůvky na *Ag400* tudíž musí být vyšší (tvořené více vrstvami atomů germania) než na *Ge400*.

★

Obecně lze říci, že ostrůvky germania vzniklé depozicí na substrát Ge(111) za přítomnosti zlata, stříbra, gallia i bez přítomnosti kovu mají více či méně trojúhelníkový půdorys určený krystalografickou orientací substrátu a jsou na povrchu rozmístěny rovnoměrně, ale neuspořádaně. Přítomnost kovu ovlivňuje velikost, koncentraci i prostorový tvar Ge ostrůvků, a to i při depozici za stejné teploty. Morfologie takto připravených ostrůvků se neshoduje s Wulffovou konstrukcí pro volné krystaly, představené v části 2.1.

Morfologie a velikost Ge ostrůvků na vzorku *Au400* i preference fazet určitých orientací odpovídají výsledkům práce [5]. Růst ostrůvků germania se tedy ukázal jako dobrý modelový příklad růstu germaniových nanovláken. To může být přínosem pro další výzkum, týkající se tvorby funkčních polovodičových nanostruktur, uved' me např. vliv krystalografické orientace fazet na jejich použití jako senzorů. Nabízí se také možnost zaměřit se na výzkum selektivního růstu Ge ostrůvků dané morfologie.

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou ostrůvků germania na substrátu Ge(111) v přítomnosti zlata, stříbra a gallia a analýzou jejich morfologie. Bylo provedeno srovnání s ostrůvky připravenými bez přítomnosti kovu. Depozice kovů a germania byla realizována pomocí napařování, k analýze povrchů byly využity techniky XPS, RHEED a SEM.

Ve druhé kapitole byly nejprve představeny základní pojmy a teoretická východiska fyziky povrchů a tenkých vrstev. Dále byl popsán stručný teoretický základ elektronové difrakce, zaměřený na difrakci rychlých elektronů (RHEED).

Úvod třetí kapitoly je věnován kalibraci efúzních cel a představení jednotlivých kroků experimentu. Ke studiu kvality povrchu vzorků a povrchových rekonstrukcí byla použita metoda RHEED. Nejprve byl zkoumán vliv nastavení aparatury na kvalitu difrakčních obrazců povrchu Si(111)(7×7). Získané obrázky se shodovaly s literaturou. Tímto způsobem byly získány optimální parametry aparatury, následně použité pro analýzu vzorku Ge(111). Ze získaných difrakčních obrazců byly vypočteny mřížkové konstanty křemíku a germania. Od hodnot uváděných v literatuře se obě liší, jejich poměr však poměru tabelovaných hodnot odpovídá. Nepřesnost měření tedy pravděpodobně způsobuje systematická chyba, která prozatím nebyla odhalena.

Dále byl studován vliv žíhání, odprašování a depozice Ge na chemické složení a strukturu povrchu substrátu Ge(111). Podle měření XPS je dostatečné čistoty vzorku dosaženo již po žíhání na teplotu 600 °C. Difrakční maxima odpovídající povrchové rekonstrukci byla pozorována až po cyklu odprašování a žíhání na 800 °C. Po následné depozici germania se kvalita povrchu nezhorsila. V další části je představena rešerše povrchových rekonstrukcí zlata, stříbra a gallia na substrátu Ge(111). Z technických důvodů se však nepodařilo změnu povrchové rekonstrukce germania po depozici kovů experimentálně ověřit.

V závěru třetí kapitoly je provedeno porovnání morfologie ostrůvků germania připravených při různých teplotách za přítomnosti zlata, stříbra a gallia. Koncentrace, velikost i tvar ostrůvků germania jsou ovlivněny jak teplotou depozice, tak přítomností kovů. Sjednocujícím prvkem je více či méně trojúhelníkovitý tvar základny všech ostrůvků, který odpovídá struktuře substrátu Ge(111).

Preference fazet určitých krystalografických orientací neodpovídá Wulffově konstrukci pro volné krystaly germania, představené ve druhé kapitole, avšak je v souladu s pozorovaným růstem Ge nanovláken, prováděným Ing. Miroslavem Kolíballem, Ph.D. [5]. Tato bakalářská práce tedy ukázala, že růst ostrůvků germania na substrátu Ge(111) je dobrým modelovým příkladem růstu Ge nanovláken a může být použit pro další výzkum funkčních polovodičových nanostruktur, např. v oblasti senzorů.

V návaznosti na tuto práci se další experimenty zaměří na růst ostrůvků germania na povrchu Ge(100) a určení vlivu množství přítomného kovu na morfologii ostrůvků. Na základě naměřených difrakčních obrazců může být dále zkoumána změna povrchové rekonstrukce vzorků v průběhu depozice kovů.

LITERATURA

- [1] BERBEZIER, I. et al. *Ge dots self-assembling: Surfactant mediated growth of Ge on SiGe (118) stress-induced kinetic instabilities*. Applied Physics Letters 83, 4833 (2003).
- [2] ROBINSON, J. T. et al. *Metal-Induced Assembly of a Semiconductor Island Lattice: Ge Truncated Pyramids on Au-Patterned Si*. Nanoletters 5, 2070 (2005).
- [3] ROBINSON, J. T. et al. *Gold-Catalyzed Oxide Nanopatterns for the Directed Assembly of Ge Island Arrays on Si*. Nanoletters 7, 2655 (2007).
- [4] FAN, H. J., WERNER, P., ZACHARIAS, M. *Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth*. Small 2, 700 (2006).
- [5] KOLÍBAL, M. et al. *In-situ observation of $\langle 110 \rangle$ oriented Ge nanowire growth and associated collector droplet behavior*. Applied Physics Letters 99, 143113 (2011).
- [6] LI, Y. B., BANDO, Y., GOLBERG, D. *Indium-Assisted Growth of Aligned Ultra-Long Silica Nanotubes*. Advanced Materials 16, 37 (2004).
- [7] GOLDBERGER, J. et al. *Single-crystal gallium nitride nanotubes*. Nature 422, 599 (2003).
- [8] STEKOLNIKOV, A. A., BECHSTEDT, F. *Shape of free and constrained group-IV crystallites: Influence of surface energies*. Physical Review B 72, 125326 (2005).
- [9] BECHSTEDT, F. *Principles of Surface Physics*. Springer-Verlag Berlin (2003). ISBN 978-3-540-00635-0.
- [10] VENABLES, J. A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press (2000). ISBN 0-521-62460-6.
- [11] LEITNER J., *Struktura nanomateriálů*. [online] URL <http://www.vscht.cz/ipl/nanomaterialy/Skripta/FCH_NANO_Struktura%20nanomaterialu.pdf> [citováno 23.května 2012]
- [12] GAI, L. et al. *Macroscopic and nanoscale faceting of germanium surfaces*. Physical Review B 59, 15230 (1999).
- [13] ICHIMIYA, A. and COHEN, P. I. *Reflection High Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press (2004). ISBN 0-521-45373-9.

- [14] WOOD, E. A. *Vocabulary of Surface Crystallography*. Journal of Applied Physics 35, 1306 (1964).
- [15] TAKAYANAGI, K. et al. *Structural analysis of Si(111)-(7×7) by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. Journal of Vacuum Science and Technology A 3, 1502 (1986).
- [16] [online] URL <http://www.uni-due.de/ag-hvh/mssiod_de.php> [citováno 13.května 2012]
- [17] VÁLYI, L. *Atom and ion sources*. Wiley (1977). ISBN 0-471-99463-4
- [18] BRAUN, W. *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999). ISBN 3-540-65199-3
- [19] ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Dizertační práce, FSI VUT v Brně (2006).
- [20] BERÁNEK, J. *Studium růstu ultratenkých vrstev Au*. Bakalářská práce, FSI VUT v Brně (2011).
- [21] SEEHOFER, L. and JOHNSON R. L. *STM Study of gold on Ge(111)*. Surface Science 318, 21 (1994).
- [22] PADOVANI, M. et al. *Ag island nucleation on Ge(111)-c(2 × 8)*. Applied Surface Science 212-213, 213 (2003).
- [23] BOSSI, M., ATTOLINI G. *Germanium: Epitaxy and its applications*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 56, 146 (2010).
- [24] RIVILLON, S., CHABAL, Y. J. *Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation*. Applied Physics Letters 87, 253101 (2005).
- [25] GÖTHELID, M. et al. *Geometry of the Ge(111)-Au($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° reconstruction*. Physical Review B 50, 4470 (1994).
- [26] ZEGENHAGEN, J. et al. *Discommensurate Reconstructions of (111)Si and Ge Induced by Surface Alloying with Cu, Ga and In*. Physica status solidi (b) 204, 587, (1997).
- [27] GROZEA, D., BENGU, E., MARKS, L. D. *Surface phase diagrams for the Ag-Ge(111) and Au-Si(111) systems*. Surface Science 461, 23 (2000).

- [28] GAI, Z. et al. *Surface reconstructions and faceting of the Ga/Ge(113) system*. Surface Science 383, 1 (1997).
- [29] HOWES, P. B., NORRIS, C., FINNEY, M. S. *Structure of Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Au determined by surface x-ray diffraction*. Physical Review B 48, 1632 (1993).
- [30] GAI, Z. et al. *Atomic structure of the Ge(001)-(7 $\times$ 5.5)-Ga surface*. Surface Science 405, L484 (1998).
- [31] ROBINSON, J. T. et al. *Sculpting Semiconductor Heteroepitaxial Islands: From Dots to Rods*. Physical Review Letters 98, 106102 (2007).