VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MODELOVÁNÍ RŮSTU POLOVODIČOVÝCH NANOVLÁKEN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE ROLAND KOVÁCS
AUTHOR

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

MODELOVÁNÍ RŮSTU POLOVODIČOVÝCH NANOVLÁKEN

SEMICONDUCTOR NANOWIRE GROWTH MODELLING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE ROLAND KOVÁCS
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Roland Kovács

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:

Modelování růstu polovodičových nanovláken

v anglickém jazyce:

Semiconductor nanowire growth modelling

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Růst polovodičových (Si,Ge) nanovláken metodou VLS (vapor-liquid-solid) je v současnosti intenzivně zkoumán jak teoreticky, tak experimentálně pro možné použití nanovláken v polovodičovém průmyslu (wrap-all-aroung-gate tranzistory, senzory atd.). Práce se bude zabývat modelováním jednotlivých fyzikálních procesů při růstu nanovláken (koncentrace v eutektické kapce, nukleace zárodků).

Cíle bakalářské práce:

1. Rozložení materiálu (koncentrace) v eutektické kapce v počátečních a pokročilých fázích růstu.
2. Nukleace na rozhraní kapka/nanovlákno - preferenční pozice zárodků, energetická výhodnost atd.

Výsledky matematických modelů budou porovnávány s experimentem.

Seznam odborné literatury:

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

[2] Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M. C., Ross F. M., Quantum dots, particles, and nanoclusters VI, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 7224 (2009).

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

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

V Brně, dne 23.11.2011

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. Ředitel ústavu	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc. Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá modelováním růstu polovodičových nanovláken. Práce obsahuje popis mechanizmu růstu pomocí metody vapor-liquid-solid (VLS). Hlavním cílem je simulace rozložení materiálu v eutektické kapce v počáteční fázi růstu. Byly vytvořeny matematické modely, které popisují různé situace difuze materiálu v kapce. Simulační model je naprogramován v prostředí MATLAB.

KLÍČOVÁ SLOVA

nanovlákna, VLS, difuze, modelování růstu, zlato

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with modelling of semiconductor nanowires growth. The work describes the mechanism of growth using the VLS method. The main objective is to simulate the distribution of eutectic material in a droplet in the initial stage of growth. Mathematical models describing different situations of material diffusion in the droplet were depeloped. The simulation model is programmed in MATLAB.

KEYWORDS

nanowires, VLS, diffusion, growth modelling, gold

KOVÁCS, R. *Modelování růstu polovodičových nanovláken.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Modelování růstu polovodičových nanovláken“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne . . . . . .

. . . . . .
(podpis autora)

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval své rodině, že mě podporovali a umožnili mi studovat tak daleko od domova. Můj dík patří dále především mému hlavnímu konzultantovi Ing. Radku Kalouskovi, Ph.D. a také vedoucímu práce Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za jejich čas a laskavé i odborné vedení. Můj díky patří i členům Svazu maďarských studentů KAFEDIK v Brně, že byli mi vždy nablízku a vlastně všem, kteří mě obklopili a pomáhali.

Roland Kovács

OBSAH

1. Úvod 13
2. VLS růstový mechanizmus 15
   2.1 Metody syntézy polovodičových nanovláken 17
   2.2 Zlato jako upřednostňovaný katalyzátor růstu nanodrátů 18
3. Fyzika je za vším 19
4. Matematický model 21
   4.1 Stacionární stav 22
   4.2 Dynamické řešení 26
5. Výsledky – Různé zdroje difuze 29
6. Závěr 33
7. Použitá literatura 35

1. ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá v dnešní době intenzivně zkoumanou oblastí, a to růstem polovodičových nanovláken. V posledních několika letech polovodičová nanovlákna významně přitahují pozornost. Výzkum nanovláken se rapidně rozšířil kvůli jejich potenciálnímu využití v mnoha oborech, jako jsou nanoelektronika, fotonika a senzorika.

Díky rozměrům jsou zajímavá jak v teoretickém, tak i v aplikovaném studiu. Rozměry na nano stupnici vedou neodmyslitelně ke kvantově mechanickým efektům. Na těchto 1D strukturách se již projevují kvantové efekty, jako je například efekt coulombovské blokády [1].

Na druhé straně, polovodičová nanovlákna umožňují vytvářet zařízení s vysokou hustotou aktivních prvků na čipu [2] a zároveň zachovat kompatibilitu s technologií CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor). Různá polovodičová nanovlána již byly syntetizovány a byla vytvořena široká škála elektronických součástek na bázi nanovláken, jako např. velmi citlivé biochemické senzory či citlivé solární články. Například P-N přechody [3] byly vytvořeny již před 20 lety. Podařilo se vytvořit i heterostruktury s jednoznačně kvantově mechanickým chováním, jako je např. dvoubariérová rezonanční tunelová dioda [4] a jednoelektronový tranzistor [5].

Ve světle rostoucího počtu aplikací v této oblasti se pochopení fyzikální podstaty procesu růstu nanovláken stává stále důležitějším. Již dávno známá metoda růstu VLS (vapor-liquid-solid) je asi nejrozšířenějším postupem pro výrobu nanovláken. Mechanizmus je sice znám již několik let, ale stále zůstávají některé otázky a problémy nezodpovězené.

Práce se zaobírá modelováním fyzikálních procesů hlavně v počáteční fázi růstu polovodičových nanovláken pomocí metody VLS. Vytvořený model reprezentuje děje v prvním stadiu růstu vlákna, zejména změnu koncentrace v eutektické kapce. Matematický model byl vytvořen v programovém prostředí MATLAB.

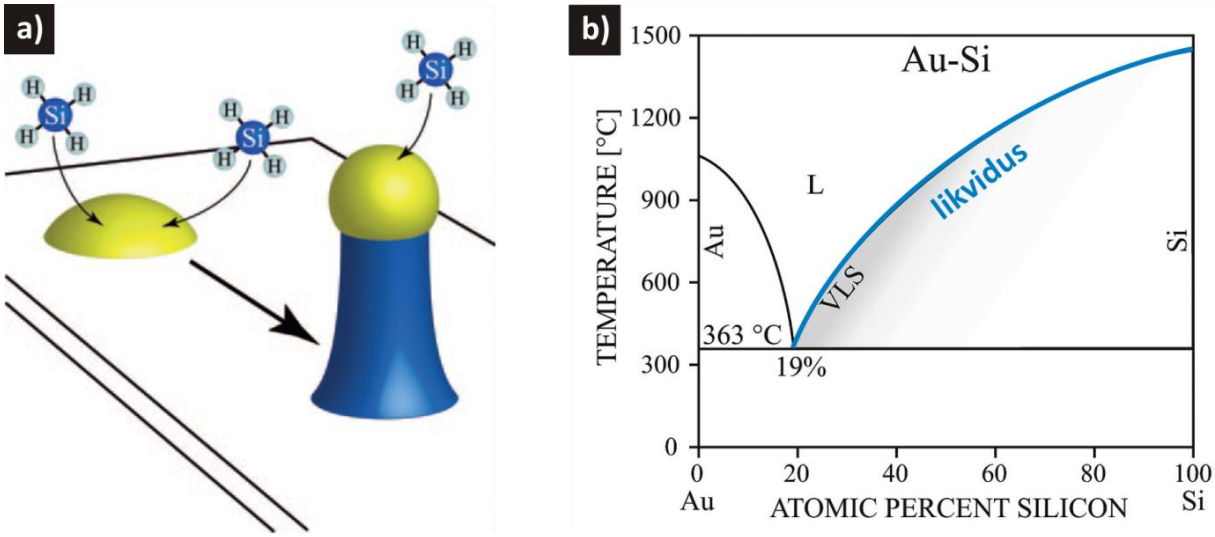
Druhá kapitola popisuje růstový mechanizmus VLS, různé metody syntézy nanovláken a nejčastěji použité katalyzátory. Třetí kapitola objasňuje fyzikální podstatu difuze, která je zodpovědná za růst nanovláken. Vytvořený model je detailně popsán ve čtvrté kapitole. Výsledky pro různé modelové situace jsou prezentovány v páté kapitole.

2. VLS RŮSTOVÝ MECHANIZMUS

Je pozoruhodné, co bylo známo o růstu křemíkových nanovláken již před 50 lety. Příkladem je růstový mechanismus VLS (vapor-liquid-solid), který navrhli Wagner a Ellis v článku publikovaném v 1964 [6]. Do dnešního dne je VLS nejvíce používanou metodou pro syntézu křemíkových nanovláken, mechanismus VLS tak představuje jádro výzkumu polovodičových nanovláken.

Tento mechanizmus je ukázkovým příkladem růstu metodou „bottom up“, čili „zdola horu“. Tento termín se používá v nanotechnologii k vyjádření toho, že stavíme strukturu po jednotlivých atomech nebo molekulách a tak vznikají větší a větší objekty.

Mechanismus VLS lze nejlépe vysvětlit pomocí růstu Si nanovláken katalyzovaném pomocí Au na křemíkovém substrátu použitím chemické depozice par (CVD) z plynného prekurzoru křemíku, např. silanu. Název mechanizmu (pára-kapalina-pevná látka, VLS) odráží cestu křemíku. Si pochází z plynné fáze, difunduje přes tekutou kapku a končí jako pevná látka ve formě křemíkového vlákna (obr. 1a).

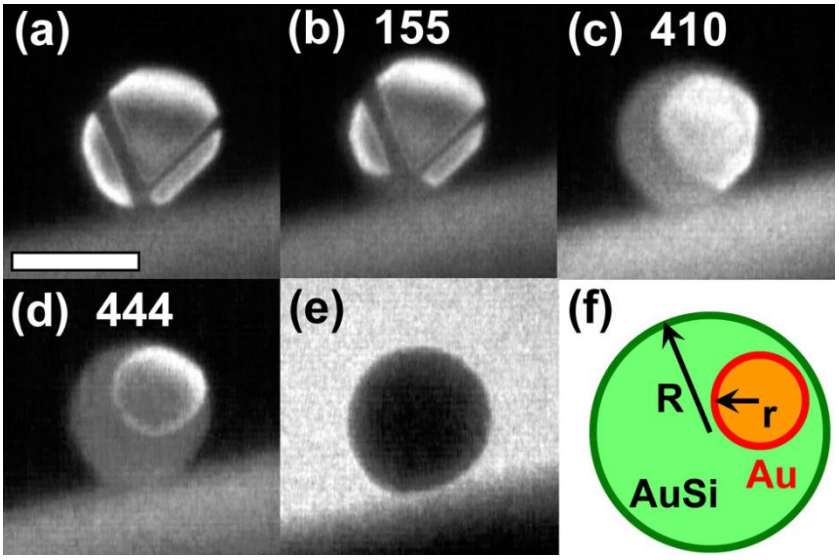


Obrázek 1. (a) Schéma VLS růstového mechanizmu. Molekuly silanu na povrchu eutektické kapky se termicky rozkládají a atomy křemíku difundují do kapky. Dodatečné množství křemíku zabezpečuje růst nanovlákna. (b) Fázový diagram Au-Si systému [7].

Z Au-Si binárního fázového diagramu je zřejmé (obr. 1b), že bod tání Au-Si slitiny silně závisí na jejím složení. Směs 19% atomů Si a 81% atomů Au přechází do kapalné fáze při 363 °C, což je asi o 700 °C nižší než bod tání čistého Au a více než 1000 °C nižší než bod tání čistého Si. Na začátku růstového procesu se vytvoří katalytické nanočástice zlata na křemíkovém substrátu. Toho je možné docílit dvěma způsoby. Na substrát se nanesou koloidní zlaté částice, které jsou komerčně dostupné a tak se vytvoří víceméně pravidelná inicializační místa pro růst nanovláken. Druhá možnost je depozice tenké zlaté vrstvy na křemíkový substrát. Po zahřátí vzorku v přítomnosti dostatečného množství Si na teplotu vyšší než 363 °C se vytvoří tekuté Au-Si eutektické kapky. Počáteční fáze růstu křemíkového nanovlákna je schematicky znázorněna na obrázku 2.

Obrázek 2. Schéma počáteční fáze růstu křemíkového nanovlákna. Tuhé zlato (žluté) se taví a v přítomnosti křemíku se mění na eutektickou Au-Si kapku (zelené). Po přesycení kapky křemík precipituje, vytváří novou vrstvu a tím se zabezpečí růst nanovlákna (modré).

Jakmile se vzorek zahřeje na teplotu převyšující eutektickou teplotu, tuhé zlato v přítomnosti křemíku začne tát. Tento počáteční proces byl experimentálně studován a prokázán [8]. Přísun křemíkových atomů je zajištěn z plynné fáze nebo přímo ze substrátu. Když je překročená určitá koncentrace Si, kterou udává Au-Si fázový diagram, dojde ke kompletní přeměně v Au-Si eutektickou kapku. Experiment v transmisním elektronovém mikroskopu ukazuje obrázek 3.



Obrázek 3. (a)-(d) Obrázky v temném poli v bočním pohledu během přeměny z pevné fáze na kapalnou při teplotě 525 °C a tlaku $1{,}5 \cdot 10^6$ Torr disilanu, s uvedeným časem v sekundách. Velikost kuliček je 30 nm. Substrát se jeví jako téměř horizontální pruh na spodní části každého snímku. (e) Obrázek v světlém poli ukazuje kapku po kompletní transformaci, je již tekutá. (f) Idealizované schéma naznačené geometrie [9].

Další vystavení těchto Au-Si eutektických kapek plynnému křemíkovému prekurzoru způsobí, že se molekuly prekurzoru termicky rozkládají přednostně na povrchu těchto kapiček, čímž je dodáván další Si do kapek. Rovnováha ve fázovém diagramu umožňuje pouze omezené množství Si rozpuštěné v Au-Si kapkách. Další přidávání Si z plynné fáze tedy nutí kapku najít způsob, jak se zbavit přebytečného Si. To je dosaženo precipitujícím křemíkem na rozhraní kapka-vlákno. Nepřetržité dodávky Si ve svém důsledku vedou k růstu nanovlákna, která má na vrcholku Au-Si kapku, jak je schematicky uvedeno na obrázku 1a.

2.1 Metody syntézy polovodičových nanovláken

Na syntézu nanovláken byly vyvinuty různé techniky a technologické postupy. Výběr postupu závisí hlavně na dané aplikaci, tj. na budoucím využití nanovlákna. Všechny metody mají různé možnosti a omezení.

Liší se především ve způsobu dodání polovodičového materiálu, tj. atomů potřebných k růstu. Existují dvě možnosti. Růst drátu je umožněn buď dodáním přímo elementárního prvku nebo jeho sloučeniny. Je jasné, že v druhém případě musí probíhat chemická reakce na katalytické kapce, aby mohl být zahájen růst drátu. Některé materiály, jako např. křemík, jsou velmi citlivé k oxidaci, proto je vhodné rozlišovat mezi použitím prekurzorů pro kyslíkaté a bezkyslíkaté prostředí.

Nejrozšířenější metodou pro růst nanovláken je chemická depozice z plynné fáze (CVD), při které se používá jako prekurzor molekula obsahující prvek potřebný k růstu. V případě křemíku je to obvykle silan, SiH_4 nebo disilan, Si_2H_6. Použitý prekurzor předurčuje i teplotu procesu růstu. Musí být splněna podmínka pro termální rozpad molekuly, a tak zajištěná dodávka atomů pro růst. Tato teplota se pohybuje kolem 400 °C, což je typické pro silan, nebo může se vyšplhat až nad 1000 °C. Na použitém prekurzoru též závisí rychlost růstu jako i krystalová struktura vzniklého nanovlákna.

Další technika růstu nanovláken je epitaxe z molekulárních svazků (molekular beam epitaxy, MBE). Namísto molekul jsou dodávány přímo atomy. Růst nanovláken je tehdy dosažen napařováním atomů na katalyzátorem pokrytý substrát. Zabránění oxidace a kontaminace substrátu nebo vlákna vyžaduje použití ultra vakuového systému. V případě MBE se sice používají přímo atomy, úloha zlata zůstává podobná. Po chemické stránce kapky již nejsou katalyzátorem, protože neprobíhá žádná chemická reakce. Nicméně experimenty ukazují, že nanovlákna rostou rychleji a to indikuje, že katalytické kapky mají vliv na krystalizaci vlákna [7]. Největší výhoda MBE je precizní kontrola toku částic do systému a čistota celého procesu. To je možné využít i na změnu přicházejících částic, a tak se dají vytvořit i různé heterostruktury. Na druhé straně metoda MBE má velikou nevýhodu, rychlost růstu nanodrátu v porovnání s CVD je podstatně menší, obvykle několik nanometrů za minutu [8].

2.2 Zlato jako upřednostňovaný katalyzátor pro růst nanovláken

Zlato jako katalytický materiál se již používá pro růst křemíkových nanovláken od vydání prvních publikací Wagnera a Ellise [6]. Je poučné se blíže podívat na Au-Si systém a zjistit, co činí zlato příznivým katalyzátorem. Je to velmi cenná zkušenost, neboť poskytuje určitou všeobecnou představu o kritériích pro jiné katalytické materiály.

Z čistě praktického hlediska existuje mnoho důvodů, které dělají zlato výhodným katalyzátorem. Prvním je jeho dostupnost. Zlato je standardně užívaným kovem ve výzkumu pevných látek. Napařovací systémy se zlatem jsou v dnešní době k dispozici ve většině výzkumných laboratoři polovodičů, takže depozice tenké zlaté vrstvy na vzorky obvykle nečiní žádné větší potíže. Jako alternativu k tenké vrstvě je možné použít koloidní nanočástice zlata, které jsou komerčně dostupné s poloměrem v rozsahu od 2 do 250 nm [9]. Další výhodou zlata je jeho vysoká chemická stabilita. Zdánlivě banální skutečnost, že zlato neoxiduje na vzduchu je rozhodující výhodou pro přípravu vzorku a dělá in situ depozici nadbytečnou. Vysoká chemická stabilita Au tak snižuje technologické požadavky na růstový systém, zejména s ohledem na přípustný tlak. Další praktickou výhodou je, že zlato je netoxické.

Hlavním důvodem pro použití zlata k vyvolání růstu křemíkových vláken spočívá v jeho binárním fázovém diagramu, který je zobrazen na obrázku 1b. Jak je vidět, Au-Si fázový diagram je jednoduchého eutektického typu s eutektický bodem na složení 19 atomových procent Si při teplotě 363 °C. Fáze uvnitř oblasti ve tvaru V na obrázku 1b je kapalná fáze a aktuální složení závisí jenom na dodaném množství Si.

Pokud se Au-Si kapka na křemíkovém substrátu dosáhne eutektickou teplotu a je vystavena prekurzoru Si, molekuly silanu se mohou termicky rozkládat na povrchu kapky, a tím dodat další atomy Si do kapky. Tento zdroj Si způsobuje zvýšení koncentrace Si v kapce na hodnotu větší než rovnovážná. S ohledem na Au-Si fázový diagram, znázorněný na obrázku 1b, to znamená, že Au-Si kapičkový systém překročí čáru likvidu. Jediným způsobem, jak se může snížit koncentrace Si je, že precipituje pevnou fázi bohatou na Si. Obecně platí, že složení takové pevné fáze bude dáno nejbližším fází na straně Si od likvidu. V případě Au-Si je touto fází čistý Si. V důsledku toho se z kapičky precipituje čistý Si, který zabezpečí růst křemíkového drátu.

Další důležitou vlastností Au-Si binárního fázového diagramu je relativně vysoká koncentrace Si, asi 19 atom % při eutektickém koncentraci. Si se jednoduše mísí s Au. V důsledku toho se energetické náklady na zvýšení koncentrace z rovnovážné hodnoty na jeden atom Si budou malé. To můžeme také vidět z mírného sklonu čáry likvidus v blízkosti eutektického bodu. V důsledku toho tlak silanu potřebný k dosažení určitého zvýšení koncentrace Si může být nižší pro kapaliny s vyšší rovnovážnou rozpustností Si. Vyjádřeno jinak, katalytické kovy s nízkou rozpustností Si, jako je In nebo Ga, budou pravděpodobně vyžadovat vyšší prekurzorové tlaky než Au. Pro úplnost je třeba zmínit, že velká rozpustnost Si se může také proměnit v nevýhodu, pokud jde o syntézu nanovláknových heterostruktur.

V souhrnu, hlavní výhody, kvůli kterým je Au příznivým katalytickým materiálem, jsou netoxicita, chemická stabilita a snadná dostupnost. Au má nízkou eutektickou teplotu s relativně vysokou rozpustností Si. Au-Si eutektická kapka má dostatečně vysoké povrchové napětí. Tyto výhody kompenzují jednu vážnou nevýhodu, a to je případná kontaminace nanovláken, což je velmi nežádoucí v polovodičovém průmyslu.

3. FYZIKA JE ZA VŠÍM

Každý den se stáváme svědky různých fyzikálních dějů, které se nám již zdají být tak přirozené, že jim nevěnujeme ani pozornost. Např. příprava čaje - je jednoduchá a prostá. Po vhození sáčku čaje do šálku a zalití horkou vodou se voda za poměrně krátkou dobu zbarví i bez míchání. Co se stane? Stali jsme se svědky jevu zvaného difuze.

Částice se v látkách neustále a neuspořádaně pohybují. Tento druh pohybu se nazývá tepelný pohyb. Pohyb jedné částice je v zásadě náhodný, ale v průměru dochází k přesunu dané látky z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Přirozenou vlastností látek je, že pokud se jejích částice mohou pohybovat, tak se rozptylují do celého dostupného prostoru a postupně se jejích koncentrace vyrovnávají.

Pod pojmem difuze rozumíme samovolné pronikání částic jedné látky mezi částice druhé látky téhož skupenství, pokud tyto látky uvedeme do vzájemného kontaktu. Chemickou podstatou je, podle druhého termodynamického zákona, že chemický systém vždy zvyšuje svoji entropii neboli míru neuspořádanosti, čímž dospěje do stavu s nejnižší vnitřní energií.

Difuze probíhá nejrychleji u plynů. Pokud otevřeme parfém v místnosti, brzy všude cítíme jeho vůni. Pomaleji pak probíhá u kapalin a ještě pomaleji u pevných látek. Rychlost šíření částic je ovlivněna velikostí částic, teplotou i vlastnostmi prostředí. Výsledkem difuze, pokud do hry nevstupují další faktory, je rovnoměrné rozptýlení rozpuštěné látky v rozpouštědle.

Fickovy zákony popisují difuzi z matematického pohledu. První Fickův zákon určuje hustotu a směr difuzního toku $\boldsymbol{J}$ rozpuštěné látky v ustáleném stavu. Udává, že rychlost difúze, která je dána množstvím látky, jež projde za časovou jednotku určitou plochou, je úměrná záporně vzatému gradientu koncentrace ∇n,

$$\boldsymbol{J} = -D\nabla n, \tag{3.1}$$

kde je D je difuzní koeficient. Znaménko minus vyjadřuje, že difúzní tok směřuje proti koncentračnímu gradientu.

Časovou změnu koncentrace udává druhý Fickův zákon (difuzní rovnice).

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n, \tag{3.2}$$

kde n je koncentrace, t je čas a D je difuzní koeficient. Vzorec se dá snadno odvodit z prvního Fickova zákona a rovnice kontinuity.

Když se koncentrace nemění v průběhu času, tedy

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \tag{3.3}$$

mluvíme o stacionárním stavu. Rovnice (3.2) pak přejde do tvaru

$$\Delta n = 0, \tag{3.4}$$

což je Laplaceova rovnice pro koncentraci.

4. MATEMATICKÝ MODEL

Binární fázový diagram (obr. 1b) udává poměr Au-Si v atomových procentech. V našich výpočtech budeme používat koncentraci vyjádřenou počtem částic na jednotkový objem, který získáme z procentuálního zastoupení ve fázovém diagramu takto:

$$x = \frac{N_{Au}}{N_{Au} + N_{Si}} \ , \tag{4.1}$$

kde x udává atomovou koncentraci Au, N_{Au} počet atomů zlata a N_{Si} počet atomů křemíku. Koncentraci křemíku stanovíme pro eutektický bod a to následujícím způsobem. Platí, že

$$V_{Au}N_{Au} + V_{Si}N_{Si} = V, \tag{4.2}$$

kde $V_{Au} = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ nm^3 je objem atomu zlata, $V_{Si} = 5{,}73 \cdot 10^{-3}$ nm^3 je objem atomu křemíku a V celkový objem. Vyřešením rovnic (4.1) a (4.2) pro koncentraci křemíku dostáváme

$$n_{Si} = \frac{1}{\frac{x}{1-x}V_{Au} + V_{Si}} \ . \tag{4.3}$$

Po dosazení do (4.3) v případě eutektické koncentrace ($x = 19\%$) počet atomů Si, resp. Au na jednotkový objem dosahuje těchto hodnot: $n_{Si} = 17$ nm^{-3}a $n_{Au} = 72$ nm^{-3}. Pomocí vztahu (4.3) budeme přepočítávat hodnoty z fázového diagramu na koncentraci, kterou vyžadují naše výpočty.

Pro simulaci počáteční fáze růstu nanovlákna, tj. difuzi atomů do katalytické kapky vytvoříme matematický model, jehož výsledkem bude rozložení koncentrace v kapce. Budeme tedy řešit rovnici (3.2) při různých zdrojích difuze, což znamená různé okrajové podmínky (Dirichletovy i Neumanovy okrajové podmínky), popsané v dalším textu.

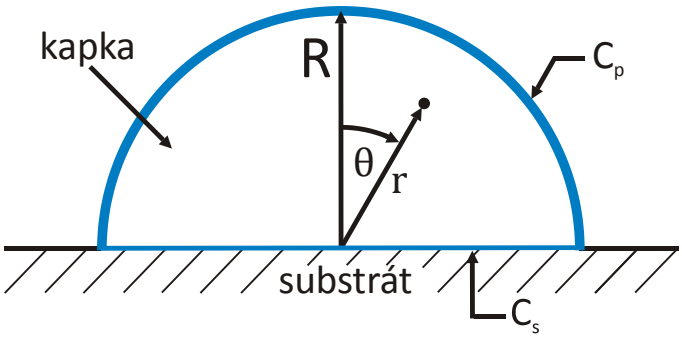
4.1 Stacionární stav

Analytické řešení

Nejdříve nebudeme brát ohled na časovou změnu koncentrace, budeme řešit stacionární stav, což je vyjádřeno rovnicí (3.4). Pro využití symetrie, kterou úloha má, provedeme řešení rovnice (3.4) ve sférických souřadnicích (r, φ, θ). Laplaceova rovnice tedy má následující tvar

$$r^2 \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial \theta^2} + \cot\theta \frac{\partial n}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 n}{\partial \varphi^2} = 0. \tag{4.4}$$

Diferenciální rovnice řešíme s Dirichletovými okrajovými podmínkami pomoci separace proměnných.



Obrázek 4. Schéma stanovené úlohy. Dirichletovy okrajové podmínky udávají koncentraci na povrchu a na spodu kapky, tedy zadávají přímo funkční hodnotu v těchto bodech.

Problém je invariantní vůči rotaci kolem osy z, tedy řešení můžeme psát jako

$$n(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-l-1}) P_l(\cos\theta), \tag{4.5}$$

kde A_l, B_l jsou obecně komplexní konstanty a $P_l(\cos\theta)$ Legendreovy polynomy. Koncentrace v bodě $r \Rightarrow 0$ musí konvergovat ke konečné hodnotě, a proto $B_l = 0$ pro $l = 0,1,2, \ldots$. Řešení pak hledáme ve tvaru

$$n(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta). \tag{4.6}$$

Konstantu A_l stanovíme z Dirichletových okrajových podmínek

$$\begin{aligned} n(R, \theta) &= C_p \\ n\left(r, \frac{\pi}{2}\right) &= C_s, \end{aligned} \tag{4.7}$$

kde R je poloměr kapky, C_p je koncentrace na povrchu a C_s je koncentrace na spodu kapky. Nakonec dostaneme

$$A_l = \frac{2l+1}{2R^l} \left((2C_s - C_p) \int_{-1}^{0} P_l(\xi) d\xi + k_p \int_{0}^{1} P_l(\xi) d\xi \right). \tag{4.8}$$

Prvních několik členů vypadá následovně:

$$A_1 = 17, A_2 = 5{,}1 \cdot 10^{-1}, A_3 = 0, A_4 = -1{,}19 \cdot 10^{-4} A_5 = 0. \qquad (4.9)$$

Tento analytický výsledek pomůže při volbě vhodných parametrů pro numerický výpočet, které je popsán v následující podkapitole. Řešení (4.4) s konstantami A_l danými (4.8) je ukázáno na obrázku 7.

Numerické řešení ve sférických souřadnicích

Ze symetrie úlohy vyplývá, že koncentrace daná řešením rovnice (4.4) nezávisí na úhlové souřadnici φ, proto $n = n(r, \theta)$, tedy koncentrace závisí na vzdálenosti od počátku souřadnicového systému a na úhlu θ. Takto dostáváme diferenciální rovnici druhého řádu dvou proměnných. Člen obsahující derivaci podle φ z rovnice (4.4) vypadne.

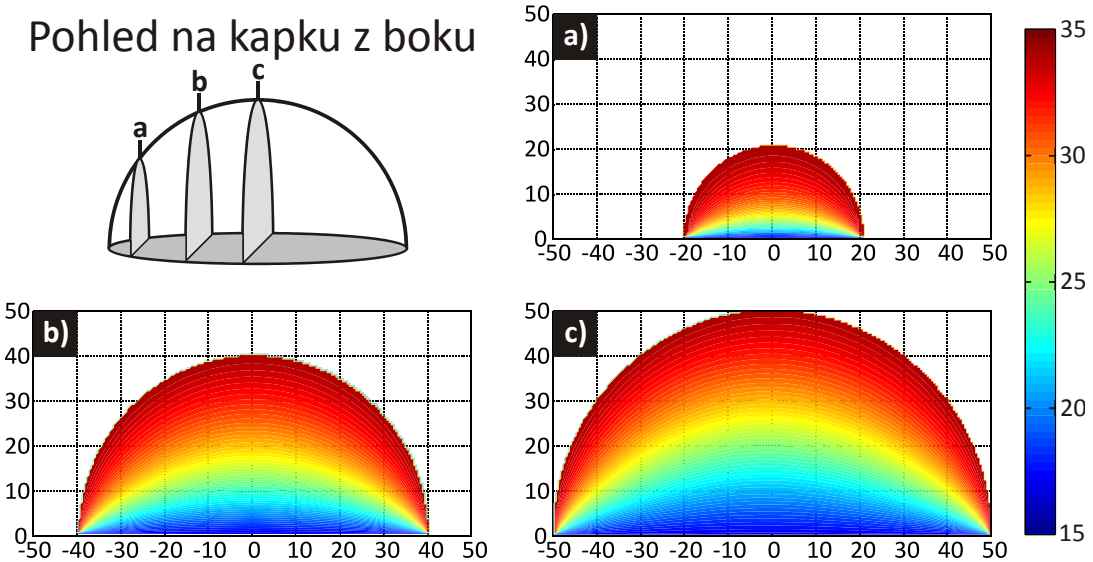
V případě funkcí jedné proměnné se problém diskretizuje následovně: Definujeme posloupnost x_i, kde $i = 1,2, \dots, N$, přičemž $x_{i+1} - x_i = \Delta x$. Pak funkci $f(x)$ nahradíme posloupností $\Phi_i = f(x_i)$, toto nahrazení označíme symbolem $f(x_i) \to \Phi_i$. Pak lze nahradit derivaci funkce $f(x)$ jejími diskrétními tvary:

$$f'(x_i) \to \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_{i-1}}{2\Delta x} \quad a \quad f''(x_i) \to \frac{\Phi_{i-1} - 2\Phi_i + \Phi_{i+1}}{\Delta x^2}, \qquad (4.10)$$

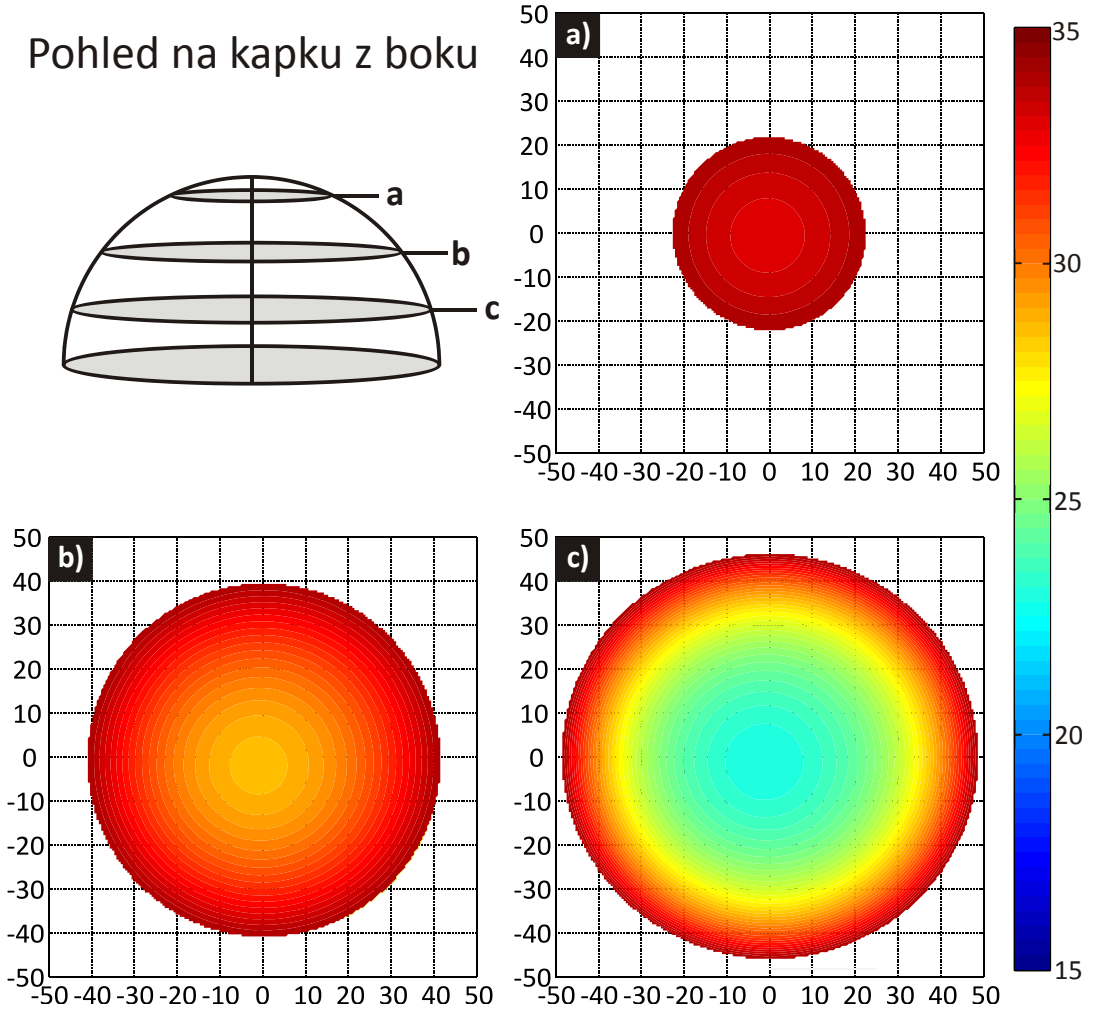
kde Φ_i jsou hodnoty funkce $f(x_i)$ v bodě x_i a v jeho nejbližším okolí. Δx je délka intervalů podél x-ové osy, na které je osa rozdělen.

Vztah (4.10) udává první a druhou centrální diferenci. Rovnici (4.4) budeme řešit metodou SOR (Successive Over Relaxation) [11], která konverguje podstatně rychleji než Gaussova-Seidelova metoda, přitom zachovává snadnou zapsatelnost jejího algoritmu. Pomocí vztahů (4.10) přepíšeme rovnici (4.4) na diskrétní tvar a pro numerický výpočet vyjádříme rekurentní vztah. Koncentrace na povrchu a na spodu kapky je dána Dirichletovými okrajovými podmínkami (obrázek 4).

Hustotu sítě, kterou udává hodnota N, jsme volili tak, aby se výsledky numerického a analytického výpočtu se lišily o požadovanou přesnost. Hodnota $N = 90$ se ukázala být vhodná pro naše výpočty. Na obrázku 5 a 6 je znázorněno výsledné rozložení koncentrace v různých řezech pro stacionární stav s okrajovými podmínkami definovanými v obrázku 4.



Obrázek 5. Rozložení koncentrace Si v eutektické kapce pro stacionární stav při okrajových podmínkách uvedených na obrázku 4. Vlevo nahoře je schéma kapky s jednotlivými vyznačenými řezy. (a) je vertikální řez kapkou ve vzdálenosti 40 nm od hlavní roviny. (b) Řez ve vzdálenosti 30 nm a (c) řez hlavní rovinou. Hustota sítě byla zvolená na $N = 90$. Všechny rozměry jsou dány v nanometrech. Koncentrace je dána v nm^{-3}.

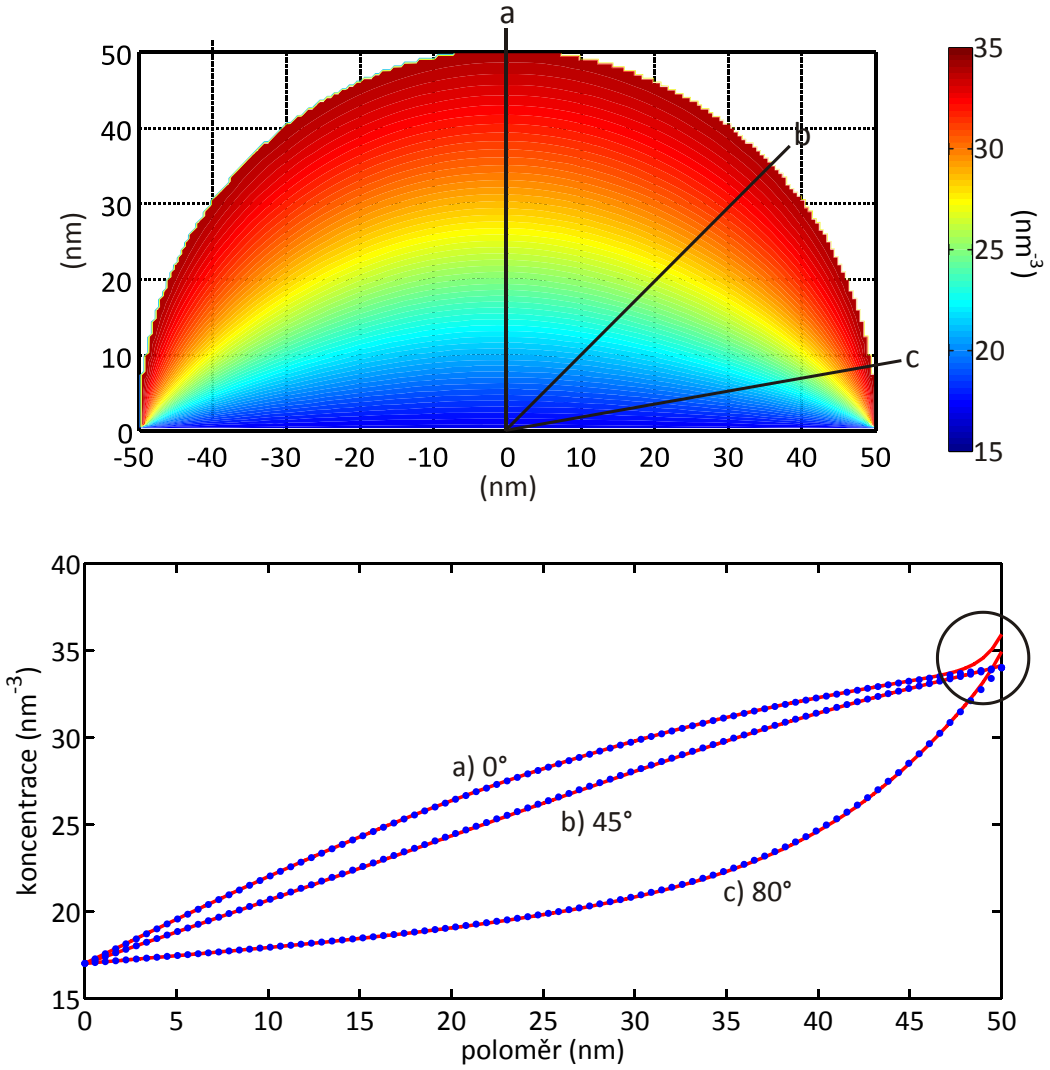


Obrázek 6. Rozložení koncentrace Si v eutektické kapce pro stacionární stav. Vlevo nahoře je schéma kapky s jednotlivými vyznačenými řezy. (a) je horizontální řez kapkou ve vzdálenosti 45 nm od dna. (b) je řez ve vzdálenosti 30 nm a (c) je řez ve vzdálenosti 15 nm od dna. Hustota sítě byla zvolená na $N = 90$. Všechny rozměry jsou dány v nanometrech. Koncentrace je dána v nm^{-3}.

Porovnání výsledků

Po provedení všech výpočtů můžeme porovnat analytické a numerické výsledky. Porovnání provedeme tak, jak to ukazuje obrázek 7. Pro hlavní vertikální rovinu vykreslíme koncentrační profil pro různé úhly θ. Jak o tom vypovídá i obrázek, numerické výsledky jsou v souladu s analytickými. Výsledky se též shodují s publikovanými v článku [10].

Na základě těchto výsledků budeme při řešení dynamického systému považovat parametry numerického řešení (hustota sítě) za dostatečně přesné. Analytické řešení rovnice (3.2) je obtížnější a již překračuje meze této práce, proto dále se zaměříme jen na numerické řešení.



Obrázek 7. Porovnání výsledků numerického a analytického výpočtu. Horní obrázek udává vertikální řez hlavní rovinou eutektické kapky ve stacionárním stavu. Jsou na něm vyznačeny 3 směry, ve kterých je pak na dolním obrázku vykreslen koncentrační profil Si pro daný úhel. Modré tečky reprezentují výsledek numerického výpočtu a červené čáry udávají analytický výsledek. Zakroužkována neshoda je způsobená tím, že výsledek analytického výpočtu byl aproximován sumou prvních padesáti členů v nekonečné radě (4.6).

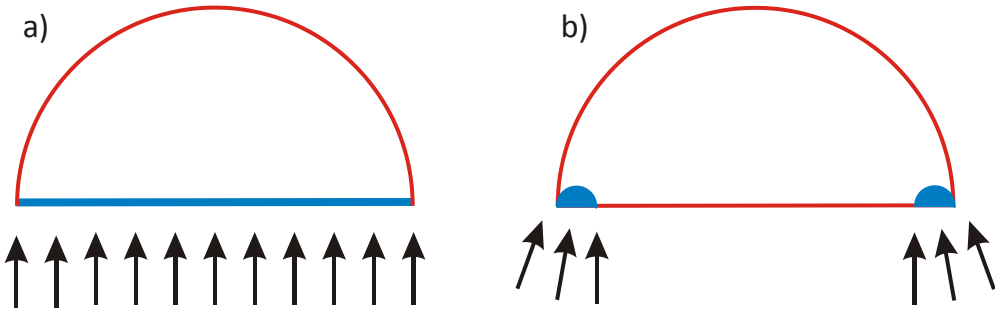
4.2 Dynamické řešení

Numerické řešení ve sférických souřadnicích

Budeme řešit dynamický systém, kde se koncentrace mění s časem, jak to udává druhý Fickův zákon (3.2). Rovnici, stejně jako v předcházejících případech, přepíšeme pomocí vztahů (4.10) na první a druhou centrální diferenci v diskrétním tvaru:

$$r^2 \frac{n_{i-1,j,k} - 2n_{i,j,k} + n_{i+1,j,k}}{\Delta r^2} + 2r \frac{n_{i+1,j,k-1} - n_{i-1,j,k}}{2\Delta r} + \\ + \frac{n_{i,j-1,k} - 2n_{i,j,k} + n_{i,j+1,k}}{\Delta \theta^2} + \cot\theta \frac{n_{i,j+1,k} - n_{i,j-1,k}}{2\Delta\theta} = \\ = \frac{r^2}{D} \frac{n_{i,j,k} - n_{i,j,k-1}}{\Delta t} \tag{4.11}$$

kde $n_{i,j,k}$ jsou hodnoty koncentrace v čase k v bodě i, j a v jeho nejbližším okolí. $\Delta r, \Delta\theta$ jsou délky intervalů podél příslušné osy na které je osa rozdělen, Δt je časový krok a D je koeficient difuzivity. Ze vztahu (4.11) určíme rekurentní vztah. Výpočet koncentrace $n_{i,j,k}$ provedeme pro $i, j \in \{2,3 \dots N-1\}$ a pro $k \in \{2,3 \dots t\}$. N je hustota sítě a t je konečný čas, do kterého konáme výpočet. Koncentrace $n_{i,j,0}$ v čase $t = 0$ je dána počáteční podmínkou. Byly požity Dirichletovy i Neumanovy okrajové podmínky. Úloha byla řešena pro dva různé zdroje difuze, tj. pro dvě okrajové podmínky. Jsou schematicky znázorněny na obrázku 8.



Obrázek 8. Schematický nákres počátečního problému. Modře jsou značeny Dirichletovy, a červeně Neumanovy okrajové podmínky. Na (a) částice proudí do kapky ze spodu a takhle zabezpečí konstantní koncentraci na spodku. Aby částice z kapky neunikaly, na povrchu je zadaná Neumanova podmínka, čili gradient koncentrace je nulový. V případě (b) částice proudí do kapky jenom na okraji. Tady je zadaná Dirichletova a kolem celé kapky pak Neumanova okrajová podmínka.

Situaci na obrázku 8a v jazyce diskrétní matematiky můžeme vyjádřit takto:

$$n_{1,j,k} = C_s, \qquad n_{N,j,k} = n_{N-1,j,k}, \\ n_{i,N,k} = C_s, \tag{4.12}$$

kde $n_{i,j,k}$ je koncentrace v bodě i, j. i je index poloměrové a j úhlové komponenty sférického souřadnicového systému. N je hustota sítě, tedy největší možný index. Obdobně můžeme napsat i okolnosti znázorněné na obrázku 8b:

$$n_{N,N,k} = C_p, \qquad n_{N,j,k} = n_{N-1,j,k}, \\ n_{N-1,N,k} = C_p, \qquad n_{1,j,k} = n_{2,j,k}, \\ n_{N,N-1,k} = C_p, \qquad n_{i,1,k} = n_{i,2,k}. \tag{4.13}$$

Značení je stejné jako v případě (4.12). Poslední podmínka byla potřebná proto, neboť počítáme koncentraci jenom v polovině znázorněné kapky. Levá hranice povrchu kapky zmizí a proto Neumanovu podmínku musíme zabezpečit v jejím středu, jak to udává poslední vztah v (4.13).

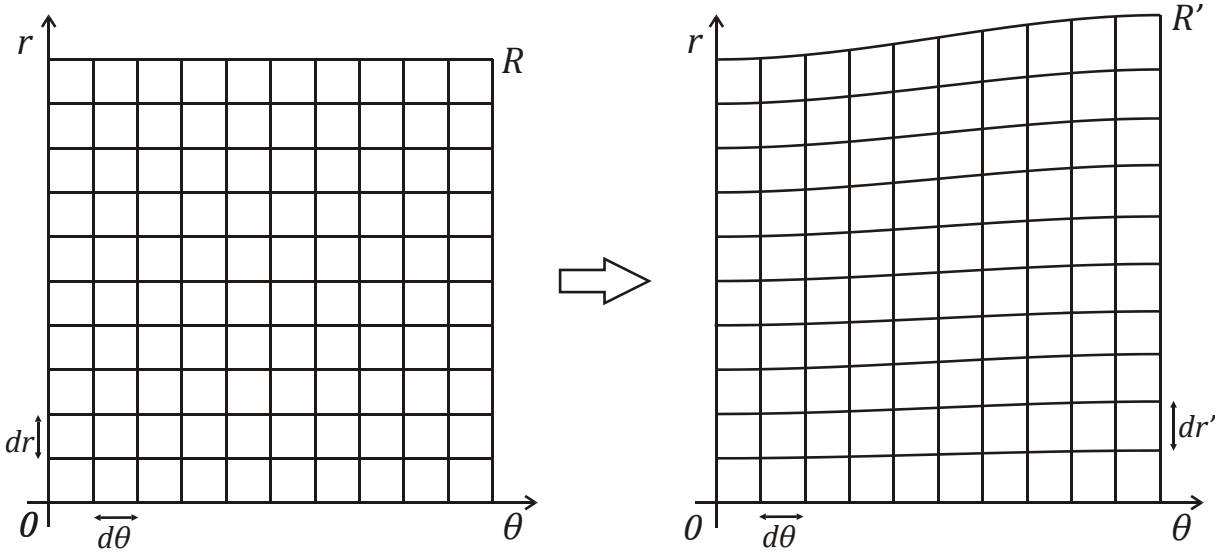
Změna objemu kapky

Je přirozené předpokládat, že v důsledku difuze neboli toku částic do kapky, se bude měnit její objem. Průběh změny objemu kapky závisí na zdroji dodávaných částic, podle toho bude měnit svůj tvar.

Objem elementární buňky ve sférických souřadnicích můžeme vyjádřit následovně[1]

$$dV_0 = 2\pi {r_0}^2 \sin\theta dr_0 d\theta. \tag{4.14}$$

V důsledku toho, že kapka je zásobována novými částicemi ze spodu, můžeme očekávat, že poloměr kapky se bude měnit podle úhlu θ. Ekvidistantně rozložené pole se změní v transformované podél poloměru r, jak to naznačuje obrázek 9.



Obrázek 9. Schéma transformace koncentračního pole. Částice proudí do kapky ze spodu a proto největší nárůst poloměru je pro uhel $\boldsymbol{\pi/2}$.

Matematicky lze změnu elementárního objemu vyjádřit následovně,

$$dV' = dV_0 + n(r,\theta)V_1 dV_0, \tag{4.15}$$

tedy modifikovaný elementární objem dV' je součtem původního objemu dV_0 a objemu dodaných částic. V_1 je objem jedné difundující částice. n je koncentrace v daném bodě. Ve vztahu (4.15) příslušné objemy vyjádříme pomocí (4.14).

$$2\pi r'^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr' = 2\pi {r_0}^2 \sin\theta dr_0 d\theta [1 + n(r,\theta)V_1] \tag{4.16}$$

[1] Stále počítáme s faktem, že úloha je azimutálně symetrická a proto chybí $\Delta\varphi$. Po integraci z ní vzniklo 2π.

Po vykrácení některých členů budeme levou stranu vztahu (4.16) integrovat od nuly až do počátečního poloměru kapky R, pravou stranu od nuly do nového poloměru R' a pak vyjádříme nový poloměr jako

$$R' = \sqrt[3]{3\int_0^R {r_0}^2[1 + n(r,\theta)V_1]dr_0}. \tag{4.17}$$

Diferenciál dr' pak můžeme psát ve tvaru

$$dr' = dr_0\sqrt[3]{[1 + n(r,\theta)]V_1}. \tag{4.18}$$

Nový poloměr v diskrétním zápisu pak má tvar

$$R'_j = \sum_{i=1}^{N} \Delta r'_{i,j} \tag{4.19}$$

kde

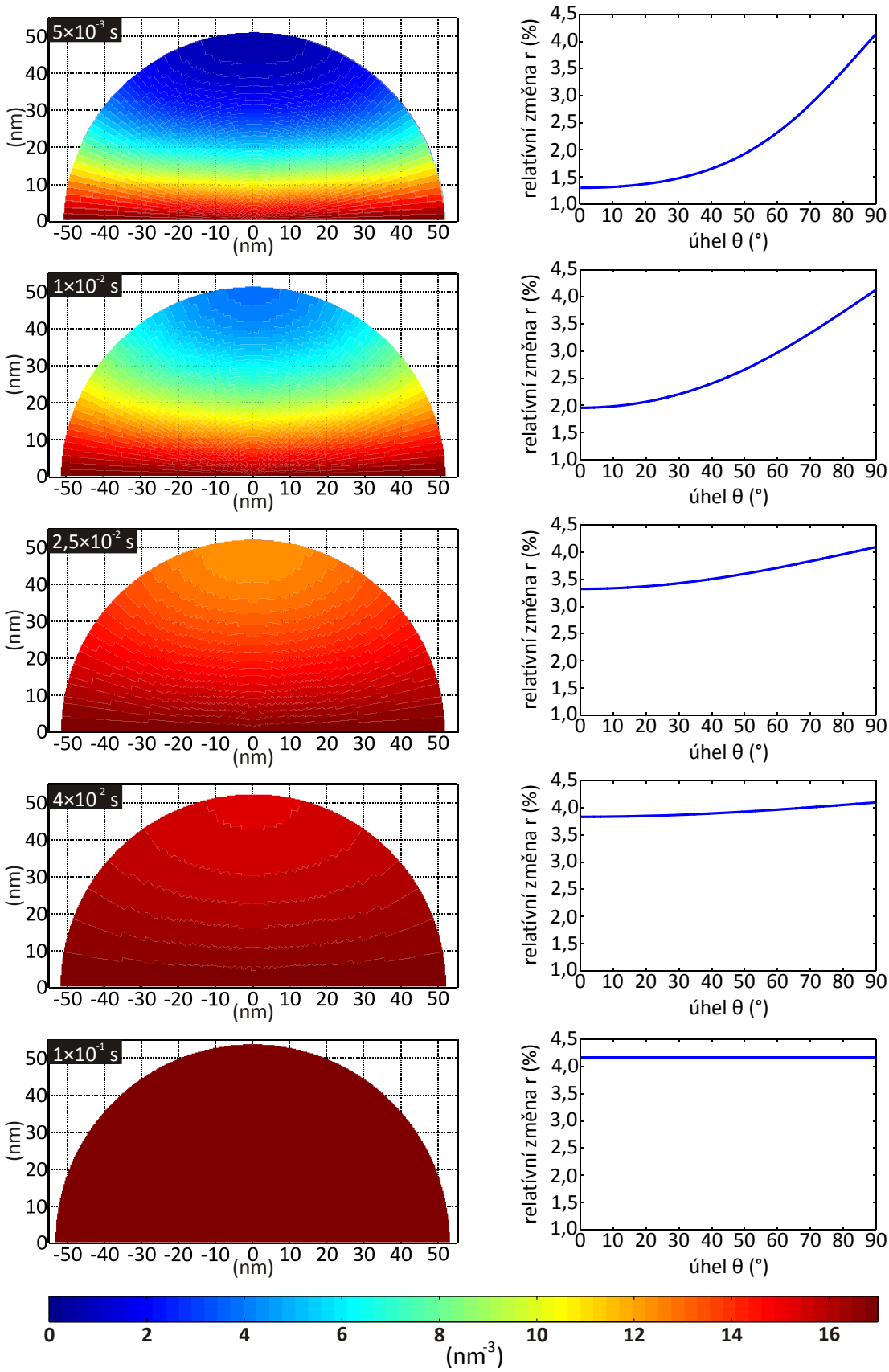
$$\Delta r'_{i,j} = \Delta r_{i,j}\sqrt[3]{(1 + n_{i,j})V_1}. \tag{4.20}$$

$\Delta r'_{i,j}$ je modifikovaný diskrétní diferenciál, $\Delta r_{i,j}$ je původní diferenciál a $n_{i,j}$ je koncentrace v bodech i, j.

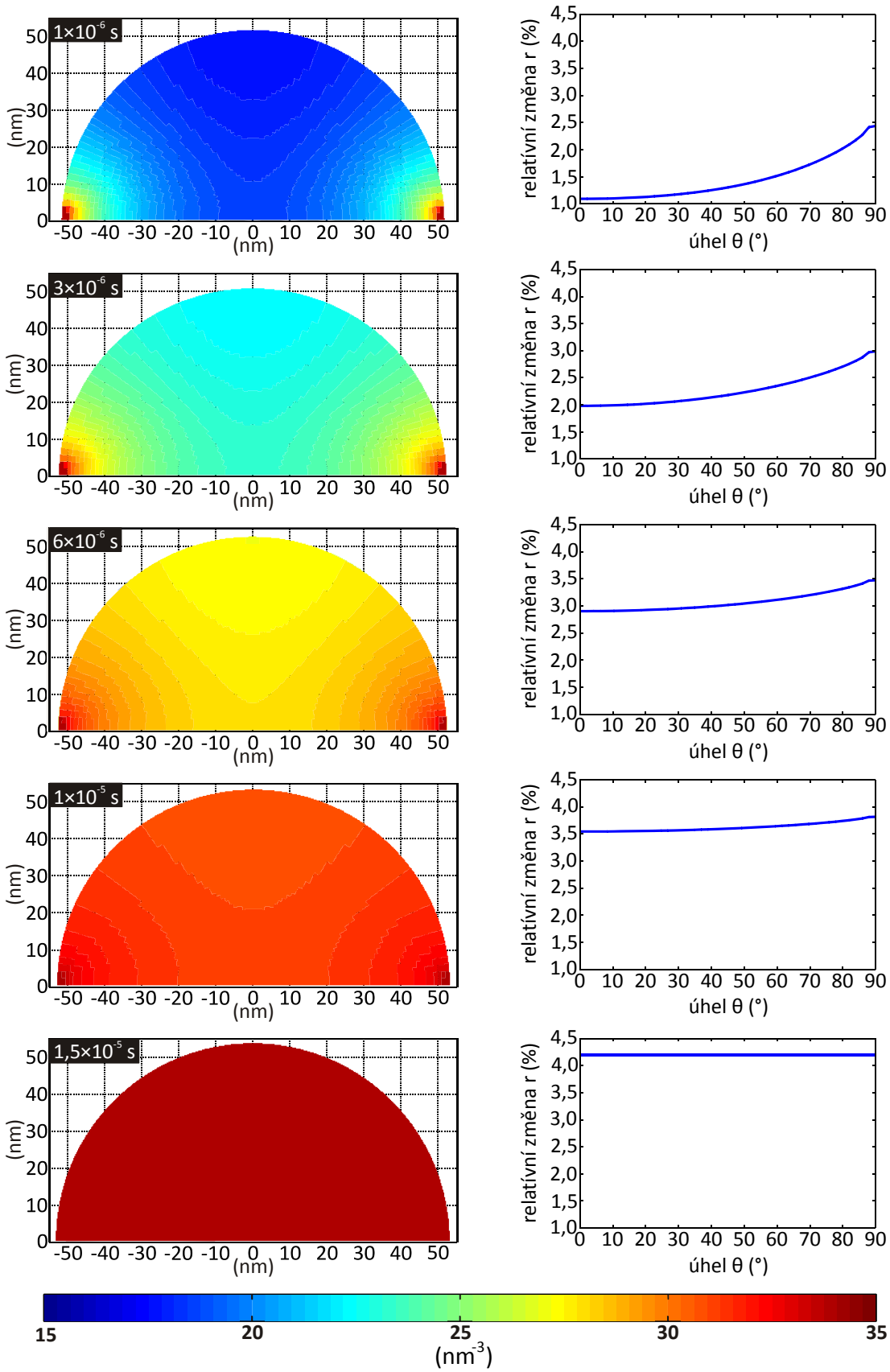
5. VÝSLEDKY SIMULACÍ PRO RŮZNÉ ZDROJE DIFUZE

Na obrázku 10 jsou znázorněny výsledky simulace. Byla modelována situace, uvedená na obrázku 8a. Tyto okolnosti odpovídají první fázi růstu nanovlákna, tj. naplnění na eutektickou koncentraci a roztátí zlaté kapky v důsledku difuze částic druhého typu, v našem případě křemíku. Na začátku je zlato v pevné fázi, proto jsme zvolili koeficient difuzivity pro tuhé zlato ($D = 4 \cdot 10^{-14}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$ [12]). Na obrázku 10 jsou uvedené stavy rozložení koncentrace křemíku v hlavním řezu kapky v různých časových okamžicích difuze. První obrázek ukazuje mapu koncentrace za krátký čas ($5 \cdot 10^{-3}$ s) po začátku toku částic do kapky. Změnu koncentrace v čase ukazuje následná sekvence obrázků. Poslední (vlevo dole) reprezentuje již zcela naplněný stav po dosažení eutektické koncentrace. Na těchto obrázcích si můžeme povšimnout i změny poloměru kapky, detailněji je změna tvaru kapky ukázána na sekvenci obrázků vpravo. Na ose x je vynesen úhel θ a na ose y relativní změna poloměru. Na počátku v největší míře naroste poloměr pro úhel $\pi/2$, ke konci bude nárůst všude stejný a kapka bude opět dokonale kulatá. Byl zvolen poloměr kapky 50 nm, v kapce byla koncentrace křemíku nulová kromě dna, kde byla zadaná na eutektickou, jak to ukazuje obrázek 8a. Na konci je poloměr přibližně 52 nm při eutektické koncentraci 17 nm^{-3} Si v celém objemu.

Obrázek 11 pak ukazuje výsledky druhé simulace. V tomto případě bylo modelováno plnění eutektické kapky od okrajů, jak to schematicky ukazuje obrázek 8b ($D = 4 \cdot 10^{-10}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$ [12]). Bylo prokázáno, že tato situace nastává v případě růstu nanovláken metodou MBE [13]. Kapka již na začátku měla eutektickou koncentraci křemíku (podobně jako na obr. 11 dole) a z okrajů byla stále plněna, až když dosáhla všude dvojnásobné koncentrace než eutektické. Jako i v předcházejícím případě na obrázku 11 vlevo je časová sekvence změny rozložení materiálu v kapce, napravo příslušná relativní změna poloměru kapky.



Obrázek 10. Časová sekvence změny rozložení koncentrace Si v eutektické kapce a nárůst jejího poloměru. Kapka je plněna ze spodu, ze strany substrátu, k čemuž dochází v nepřítomnosti plynu obsahujícího Si. Na počátku je zlato v pevné fázi. Sekvence obrázků nalevo udává, jak se mění koncentrace v kapce a tím pádem i to, že jak se z kapky stává Au-Si eutektikum. Obrázky napravo reprezentují relativní změnu poloměru kapky v závislosti na úhlu $\boldsymbol{\theta}$ v příslušných časech.



Obrázek 11. Časová sekvence změny rozložení koncentrace Si v eutektické kapce a nárůst jejího poloměru. Kapka je plněna z okrajů, což je typické pro růst metodou MBE. Již na počátku je kapka na eutektické koncentraci křemíku, tj. je již tekutá (podobně jako na obr. 10 dole). Sekvence obrázků nalevo ukazuje naplnění kapky na dvojnásobek eutektické koncentrace. Čas je uveden v rohu každého obrázku. Napravo je pak relativní změna poloměru kapky v příslušných časových okamžicích.

6. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium metody růstu VLS polovodičových nanovláken a následné modelování počáteční fáze tohoto procesu. Rešerše teoretických základů se zabývá různými technologickými postupy růstu nanovláken. Byla popsána počáteční fáze růstu metodou VLS, jako i možnosti a úskalí jednotlivých procesů. Dále byla pozornost věnována zlatu pro jeho vhodné vlastnosti jako katalytického materiálu pro růst.

Vytvořený matematický model simuluje změnu rozložení materiálu v důsledku difuze atomů do katalytické zlaté kapky. Model využívá druhý Fickův zákon (difuzní rovnice), popisující rozložení koncentrace v prostoru a v čase. Pro stacionární stav byla řešena difuzní rovnice (3.2) numericky a pro stanovení vhodných parametrů numerického výpočtu (zejména hustota sítě) také analyticky. Dynamická rovnice byla řešena pouze numericky.

Byly namodelovány dvě situace plnění katalytické zlaté kapky. Jako difundující materiál byl vybrán křemík. Časová změna rozložení materiálu a relativní změna poloměru kapky byly určeny simulací. V případě plnění kapky ze spodu byl koeficient difuzivity zvolen konstantní pro systém křemík a zlato v pevné fázi ($D = 4 \cdot 10^{-14}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$ [12]). Toto zjednodušení mírně snižuje přesnost simulace, jelikož v důsledku teploty a difuze křemíku se tuhé zlato rozpouští a tím roste i koeficient difuzivity. Modelování této časové změny difuzního koeficientu je obtížnější a není v této práce řešeno. Podle výsledků se zlatá kapka naplní křemíkem na eutektickou koncentraci za 0,1 s (pro paladium byla změřená doba 0,4 s [14]). Z výsledků je patrné, že kapka se v počátku v jednom směru rozšíří a poté přejde opět do původní dokonale kulaté formy zvětšeného poloměru o přibližně 4%.

V druhém případě byla eutektická kapka zásobována atomy křemíku z okrajů. U tohoto výpočtu se počítalo s eutektickou kapkou. Byl zvolen koeficient difuze pro Si v kapalné fázi Au ($D = 4 \cdot 10^{-10}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$ [12]). Eutektická kapka se naplnila křemíkem na dvojnásobek eutektické koncentrace za $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ sekundy. Nárůst poloměru kapky byl stejný jako v předcházejícím případě.

Použitý model je schopen simulovat statický stav a časovou změnu rozložení materiálu v eutektické kapce. Modeluje i čas zaplnění kapky do dané koncentrace a změnu objemu kapky v důsledku difuze materiálu. Tyto hodnoty lze porovnat s experimentálně změřenými hodnotami a tak otestovat správnost modelu. Výsledky tak umožní lépe porozumět mechanizmu růstu nanovláken metodou VLS.

7. POUŽITÁ LITERATURA

[1] ZOHNG, Z., FANG, Y., LU, W. a LIEBER, C. M. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Letters*. 2005, roč. 5, č. 6, s. 1143-1146.

[2] GRAHAN, A. P., DUESBERG, G. S., SEIDEL, R. V., LIEBAU, M., UNGER, E., PALMER, W., KREUPL, F. a HOENLEIN, W. Carbon Nanotubes for Microelectronics? *Small.* 2005, roč. 1, č. 4, s. 382-390.

[3] HARAGUCHI, K., KATSUYAMA, T., HIRUMA, K. & OGAWA, K. GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals. *Applied Physics Letters*. 1992, roč. 60, č. 6, s. 745-747.

[4] BJÖRK, M. T. et al. Nanowire resonant tunneling diodes. *Applied Physics Letters*. 2002, roč. 81, č. 23, s. 4458-4460.

[5] THELANDER, C. et al. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Applied Physics Letters*. 2003, roč. 83, č. 10, s. 2052-2054.

[6] WAGNER, R. S., ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal grouwth. *Applied Physics Letters. 1964, roč. 4, č. 5, s. 89-90.*

[7] SCHMIDT, V., WITTEMANN, J. V. a GÖSELE, U.. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chemical Reviews*. 2010, roč. 110, č. 1, s. 361-388.

[8] KIM, B., TERSOFF, J., WEN, C.-Y., REUTER, M., STACH, E. a ROSS, F. Determination of Size Effects during the Phase Transition of a Nanoscale Au-Si Eutectic. *Physical Review Letters*. 2009, roč. 103, č. 15, s.

[9] *BBInternational* [online]. [cit. 21. 5. 2012]. Dostupné z: <http://www.bbigold.com>.

[10] PERSSON, Ann I., LARSSON, Magnus W., STENSTRÖM, Stig, OHLSSON, B. Jonas, SAMUELSON, Lars a WALLENBERG, L. Reine. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nature Materials*. 2004, roč. 3, č. 10, s. 677-681.

[11] ČERMÁK, L. a HLAVIČKA R. *Numerické metody*. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2008, 110 s.

[12] SCHWALBACH, Edwin J., DAVIS, Stephen H., VOORHEES, Peter W., WARREN, James A. a WHEELER, Daniel. Stability and topological transformations of liquid droplets on vapor-liquid-solid nanowires. *Journal of Applied Physics*. 2012, roč. 111, č. 2, s. 024302-.

[13] KOLÍBAL, M., KALOUSEK, R., VYSTAVĚL, T., NOVÁK, L. a ŠIKOLA, T. Controlled faceting in 110 germanium nanowire growth by switching between vapor-liquid-solid and vapor-solid-solid growth. *Applied Physics Letters*. 2012, roč. 100, č. 20, s. 203102-.

[14] HOFMANN, S., SHARMA R., T. WIRTH Ch., CERVANTES-SODI F., DUCATI C., KASAMA T., DUNIN-BORKOWSKI R. E., DRUCKER J., BENNETT P. a ROBERTSON J. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature Materials* 2008, roč. 7, č. 5, s. 372-375.