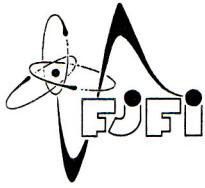


České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra fyzikální elektroniky

Příprava nanotyček ZnO na
substrátech modifikovaných
fokusem iontovým svazkem

Diplomová práce

Autor práce: **Bc. Kryštof Synek**
Vedoucí práce: **Ing. Jan Grym, Ph.D.**
Konzultant: **Prof. Ing. Ivan Richter, Dr.**
Školní rok: **2022/2023**



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra fyzikální elektroniky

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	Bc. Kryštof S y n e k
<i>Studijní program:</i>	Fyzikální elektronika
<i>Specializace:</i>	Fotonika
<i>Akademický rok:</i>	2021/2022
<i>Název práce:</i> <i>(česky)</i>	Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem
<i>Název práce:</i> <i>(anglicky)</i>	Preparation of ZnO Nanorods on the Substrates Modified by Focused Ion Beam

Cíl práce:

Úkolem studenta bude seznámit se s problematikou interakce fokusovaných iontových svazků s pevnou látkou a využít těchto svazků pro modifikaci povrchu polovodičových substrátů s cílem získat kontrolu nad nukleací a růstem nanostruktur ZnO.

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou interakce fokusovaných iontových svazků s pevnou látkou. Zaměřte se na interakci s polovodiči s vysokou šířkou zakázaného pásu.
2. Lokálně modifikujte substráty GaN pomocí fokusovaného iontového svazku Ga^+ s cílem kontrolovat nukleaci a epitaxní růst nanotyček ZnO z roztoků.
3. Připravte periodická pole nanotyček ZnO na substrátech GaN v reaktorech s kontinuálním průtokem a diskutujte, čím se růst v těchto reaktorech liší od růstu v konvenčních dávkových reaktorech.
4. Pokuste se diskutovat vliv parametrů růstového procesu v reaktorech s kontinuálním průtokem na morfologii a fyzikální vlastnosti nanotyček ZnO.

Doporučená literatura:

1. Janotti A., Van de Walle C. G., Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on Progress in Physics 72, 12, 126501, 2009.
2. McPeak K. M., Baxter J. B., ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor, Crystal Growth & Design 9, 10, 4538-4545, 2009.
3. Yang P., Yan R., Fardy M., Semiconductor Nanowire: What's Next?, Nano Letters 10, 5, 1529-1536, 2010.
4. Xu S., Wang Z. L., One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, Nano Research 4, 11, 1013-1098, 2011.
5. Utke I., Moshkalev S., Russell P., Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications, Oxford University Press, 2012.
6. Willander M., ed., Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications, CRC Press, 2014.
7. Cheng J. J., Nicaise S. M., Berggren K. K., Gradecak S., Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays, Nano Letters 16, 1, 753-759, 2016.
8. Bruchhaus L., Mazarov P., Bischoff L., Gierak J., Wieck A. D., Hövel H., Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: a review, Applied Physics Reviews 4, 1, 011302, 2017.
9. Kang M., Goldman R. S., Ion irradiation of III-V semiconductor surfaces: From self-assembled nanostructures to plasmonic crystals, Applied Physics Reviews 6, 4, 041307, 2019.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jan Grym, Ph.D.

Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i.

Jméno a pracoviště konzultanta:

doc. Ing. Ivan Richter, Dr.

Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

Datum zadání: 17. říjen 2021

Datum odevzdání: 2. květen 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



Garant programu



Vedoucí katedry




Děkan

V Praze dne 17.10.2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou použitou literaturu.

V Praze dne 5. ledna 2023


Krystof Synek

Abstrakt

Název práce: Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem

Autor: Bc. Kryštof Synek

Obor: Fyzikální elektronika – Fotonika

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.
Ústav fotoniky a elektroniky, Akademie věd České republiky

Konzultant: Prof. Ing. Ivan Richter, Dr.
Katedra fyzikální elektroniky, FJFI, ČVUT v Praze

Abstrakt: Příprava nanotyček a jiných nanokrystalů z roztoků je slibnou metodou pro výrobu polovodičových součástek. Je nenáročná na vybavení a umožňuje výrobu ve velkém množství, na druhou stranu schází bližší porozumění vlivu jednotlivých reakčních podmínek na výsledný tvar a vlastnosti nanotyček. Příprava nanotyček s různými morfologiemi a vlastnostmi je přitom velmi žádaná. Pro každou součástku je totiž vhodná jiná morfologie a jiné vlastnosti. Tato práce se snaží ke studiu přispět spojením výhod přípravy uspořádaných polí nanotyček a využití průtokového reaktoru. Tak je možno lépe definovat reakční podmínky. Následně je možno jejich vliv na výsledné vlastnosti a tvar nanotyček snáze studovat. V rámci práce byly takové experimenty úspěšně provedeny. Pro modifikaci substrátů pro přípravu uspořádaných polí je využita iontová litografie. Součástí práce je teoretická část, která se věnuje jevům probíhajícím v roztoku.

Klíčová slova: Fyzika, nanotyčky oxidu zinečnatého, iontová litografie, příprava uspořádaných polí nanotyček, reaktor s kontinuálním průtokem

Abstract

- Title:* Preparation of ZnO Nanorods on the Substrates Modified by Focused Ion Beam
- Author:* Bc. Kryštof Synek
- Specialization:* Physical Electronics – Photonics
- Type of work:* Master Thesis
- Supervisor:* Ing. Jan Grym, Ph.D.
Institute of Photonics and Electronics of the Czech Academy of Sciences
- Consultant:* Prof. Ing. Ivan Richter, Dr.
Department of Physical Electronics, FNSPE, CTU in Prague
- Abstract:* Solution-based preparation of nanorods and other nanocrystals is a promising method for semiconductor device manufacturing, as it is not too demanding and it provides possibility of large-scale manufacturing. On the other hand, there is a lack of detailed understanding of the relationship between reaction conditions and nanorod properties and morphology. At the same time the preparation of nanorods with different morphologies and properties is of high interest owing to different requirements of different device applications. This thesis endeavours to contribute to research of the influence of reaction conditions via combining the advantages of preparation of organized arrays of nanorods and preparation of nanorods in flow reactors. Owing to that, reaction conditions are better defined. This improves the opportunity to study the influence of the reaction conditions on the final shape and properties of nanorods. Within this thesis such experiments were successfully performed. Ion lithography was used for modification of substrates used. A section discussing the processes that take place in solution during the preparation is included.
- Keywords:* Physics, zinc oxide nanorods, ion lithography, preparation of organized arrays of nanorods, continuous flow reactor

Poděkování

Děkuji především svým blízkým za to, že jsou mi velkou oporou. Velmi rád bych chtěl poděkovat vedoucímu své práce, panu Grymovi, za jeho rady, vřelost a široký přehled o oboru. Děkuji také dalším zaměstnancům Ústavu fotoniky a elektroniky, zejména Hance Faitové za výuku iontové litografie, Ondrovi Černoorskému za četné diskuze o jevech, které mohou v reaktorech probíhat, Marušce Hamplové a Nikole Bašinové za jejich vhled do chemie a četné rady. Také děkuji panu konzultantovi Richterovi za možnost vybrat si tuto diplomovou práci. Děkuji všem nadšeným vyučujícím, kteří dokážou své studenty nadchnout.

Zásluhu na tom, že listujete touto prací mají i páni tiskaři, kterým bych tímto chtěl také poděkovat. Na závěr bych chtěl poděkovat všem, kteří mi při studiu nějak pomohli, kteří mě zaujali nebo mi studium velmi zpříjemnili.

Obsah

1	Úvod	18
2	Základní pojmy	20
3	Polovodičové nanostruktury ZnO	22
3.1	Vlastnosti nanostruktur ZnO	22
3.2	Využití polovodičových nanostruktur ZnO připravených z roztoků	23
4	Růst krystalů z roztoků	25
4.1	Metoda CBD pro přípravu polovodičových nanostruktur z roztoků .	25
4.2	Druhy reaktorů pro přípravu polovodičových nanostruktur z roztoků a jejich výhody	26
4.3	Difuze a další transportní jevy	26
4.3.1	1. Fickův zákon	29
4.3.2	2. Fickův zákon	30
4.3.3	Teplotní závislost difuzního koeficientu v kapalinách	31
4.3.4	Laminární a turbulentní proudění tekutin	31
4.3.5	Reynoldsovo číslo	32
4.3.6	Viskozita	33
4.3.7	Teplotní závislost viskozity v kapalinách	33
4.3.8	Závislost viskozity na koncentraci roztoku	35
4.3.9	Konvekčně difuzní rovnice	35
4.4	Chemické děje v roztoku	36
4.4.1	Rychlost úbytku a rychlost přírůstku	36
4.4.2	Rozsah reakce	37
4.4.3	Rychlostní rovnice a řád reakce	37
4.4.4	Reakce nultého řádu	38
4.4.5	Reakce prvního řádu	39
4.4.6	Reakce pseudoprvního řádu	39
4.4.7	Teplotní závislost rychlostní konstanty	40
4.4.8	Ideální směs	41
4.4.9	Chemická rovnováha	41
4.4.10	Vratné reakce	41

4.4.11	Rovnovážné složení a rovnovážné koncentrace	42
4.4.12	Chemické děje ve vodném roztoku pro přípravu nanotyček ZnO	43
4.5	Vlastní růst krystalů	44
4.5.1	Přesycení	44
4.5.2	Nukleace	45
4.5.3	Mechanismy růstu krystalů	46
4.5.4	Gibbsův-Thomsonův jev v roztoku	47
4.6	Modely růstu nanotyček z roztoků	49
4.6.1	Model Janice Boerckerové a kol.	50
4.6.2	Model Jayce Chenga a kol.	54
4.6.3	Model Clémenta Lauseckera a kol.	57
4.6.4	Diskuze k modelům a jejich uplatnění v různých reaktorech .	62
5	Interakce fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou	63
5.1	Interakce iontového svazku se vzorkem	63
5.2	Vliv působení svazku na vzorek	64
5.3	Popis interakce pomocí veličin	65
5.4	Opracovávání vzorku	66
5.4.1	Redepozice	67
5.4.2	Amorfizace	67
5.5	Zvláštnosti při interakci iontového svazku s polovodičovým substrátem	68
5.6	Vlastní simulace	69
6	Experiment	72
6.1	Experimentální soustavy	72
6.1.1	Mikroskop Tescan LYRA 3	73
6.1.2	Spin Coater	73
6.1.3	Dávkový reaktor	75
6.1.4	Průtokový reaktor	76
6.2	Návrh litografické techniky	77
6.3	Popis průběhu experimentů	80
6.4	Motivace pro experimenty	83
6.5	Vlastní experimenty	84
6.5.1	Hlavní experimenty – vliv průtoku a vzdálenosti od vstupu na růst nanotyček	84

6.5.2	Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti od vstupu do reaktoru	88
6.5.3	Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na objemovém průtoku	92
6.5.4	Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na rozestupu mezi nanotyčkami	94
6.5.5	Diskuze závislosti výšky nanotyček na poloze v rámci uspořádaného pole	94
6.5.6	Diskuze tvaru nanotyček	100
6.5.7	Diskuze vlivu na fyzikální vlastnosti nanotyček	101
6.5.8	Odhad poměru látkového množství	101
6.5.9	Shrnutí pozorovaných nežádoucích vlivů	104
6.6	Shrnutí	106
7	Závěr	109
	Literatura	111

Seznam obrázků

- 3.1 Pohled na šesterečnou wurtzitovou krystalografickou strukturu ZnO (podle minerálu wurtzitu, který v ní také krystalizuje). Šipka určuje směr c-osy podél spojnice Zn–O [0001], jež také určuje c-plochu, která je na ni kolmá. Dále je vyobrazena nepolární m-plocha. Upraveno a přeloženo z [4]. 23
- 4.1 Schémata reaktorů pro růst nanotyček metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě Zn^{2+}) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze.
Vlevo: dávkový reaktor. Vpravo: průtokový reaktor. Obrázky z archivu ÚFE, převzato z [1] a upraveno. 27
- 4.2 Schématický obrázek průtokového reaktoru a znázornění hlavních dějů, které v něm probíhají.
Reaktor s reakčním roztokem o prostorovém rozložení koncentrace $c(x,z)$. Konvekční tok roztoku (znázorněn vodorovnými šipkami, charakterizovaný rychlostí toku v_x). Difuzní tok růstových jednotek k substrátu s nanotyčkami J_d . Růst (uspořádaných polí) nanotyček, charakterizovaný rychlostí růstu R_z). Uspořádaná pole nanotyček charakterizována např. obsahovým poměrem c-ploch. 28
- 4.3 Schéma laminárního proudění tekutiny (znázorněna modře) tekoucí po nehybném povrchu (znázorněn šedě). Tekutina teče ve směru osy x , vrchní povrchová vrstva má rychlost $v_{x,p}$. Vlivem tření mezi jednotlivými vrstvami tekutiny, viskozitě, se mezi jednotlivými vrstvami vytvoří gradient rychlostí.
 x, y – souřadnicové osy; v_x – rychlost toku vrstvy tekutiny ve směru x ; $v_{x,p}$ – rychlost vrchní povrchové vrstvy tekutiny; dv_x/dy – gradient rychlosti. 34
- 4.4 Schematický pohled na povrch krystalu a různé pozice, které na něm může atom zaujímat.
1 – atom zabudovaný do povrchové krystalové roviny, 2 – atom zabudovaný do hrany krystalové mříže, 3 – atom zabudovaný do rohu krystalové mříže, 4 – atom adsorbovaný na hranu mříže, 5 – atom adsorbovaný na stěnu krystalu. Je zřejmé, že každý z těchto atomů je s krystalem vázán různou měrou, nejvíce atom 1, nejméně atom 5. Převzato z [36]. 46

- 4.5 Schematický pohled na různé mechanismy růstu krystalů v závislosti na přesycení $\Delta\mu$.
 (a) za nízkého přesycení může krystal růst podél šroubových dislokací, (b) za vyššího přesycení může docházet ke vzniku kritických jader na stěnách (fazetách) krystalu a následnému růstu krystalu po vrstvách, (c) je-li přesycení ještě vyšší, vzniká velké množství kritických jader, až do té míry, že je povrch krystalu na atomární úrovni hrubý, a je tak k dispozici velké množství pozic, kam se mohou růstové jednotky zabudovat, krystal roste pomocí „přímého zabudování“ růstových jednotek do krystalové mřížky. Převzato z [38] a upraveno. 48

- 4.6 Schematický pohled na závislost rychlosti růstu krystalu R na různých mechanismech růstu krystalů, a tedy i na přesycení $\Delta\mu$.
 A) růst krystalu podél šroubových dislokací za nízkých přesycení (větších než je hodnota prahového přesycení $\Delta\mu_{th}$), B) růstu krystalu po vrstvách za vyššího přesycení, C) růst krystalu pomocí „přímého zabudování“ růstových jednotek do krystalové mřížky za ještě vyššího přesycení. Převzato z [37] a upraveno. 48

- 4.7 Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného Janice Boerckero-
 vou a kol.
 Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku, v jehož objemu daleko od substrátu je koncentrace prekursoru c_o , v blízkosti nanotyček se vytvoří ochuzená oblast o tloušťce δ , v níž se vytvoří koncentrační spád a na povrchu nanotyček se vlivem jejich růstu sníží koncentrace prekursoru na c_p . Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za válec o poloměru r a výšce h . Rychlost jejího růstu ve směru c-osy určuje rychlostní konstanta k_z , rychlost růstu ve směru radiálním konstanta k_r . Podle [40], přeloženo a upraveno. 52

4.8 Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného Jaycem Chengem a kol.

Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku, v jehož objemu daleko od substrátu je koncentrace prekursoru c_o , v blízkosti nanotyček se vytvoří ochuzená oblast o tloušťce δ , v níž se vytvoří koncentrační spád a na povrchu nanotyček se vlivem jejich růstu sníží koncentrace prekursoru na c_p . Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za hranol o výšce h , který může mít obecný průřez o obsahu S_{nt} (v případě ZnO např. šestiúhelníkový). Rychlost jejího růstu ve směru c-osy určuje rychlostní konstanta k_z . Podle [35], přeloženo a upraveno. 56

4.9 Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného C. Lauseckerem a kol.

Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku v reaktoru, který v kladném směru osy z není omezený. Daleko od substrátu (v $z = +\infty$) je časově neměnná koncentrace prekursoru c_o , vlivem růstu nanotyček na substrátu se v reaktoru vytvoří koncentrační gradient a koncentrace na povrchu nanotyček se sníží na hodnotu $c(0,t)$. Model řeší difuzní rovnici pro rozložení koncentrace c v prostoru a čase $c = c(z,t)$ v podobě 2. Fickova zákona s počáteční podmínkou $c(z,0) = c_0$, tj. že na počátku je koncentrace prekursoru v celém reaktoru rovna hodnotě c_0 . Okrajovými podmínkami jsou neměnnost koncentrace v nekonečnu a difuzní tok prekursoru k povrchu nanotyček $\vec{J}_d(0,t)$, který se spotřebovává na povrchové reakce umožňující růst nanotyček.

D – difuzní koeficient prekursoru ve vodném roztoku, k_z – rychlostní konstanta určující rychlost povrchových reakcí, S – obsahový poměr c-ploch, c_r – rovnovážná koncentrace prekursoru v roztoku. Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za hranol o výšce h , který může mít obecný průřez o obsahu S_{nt} (v případě ZnO např. šestiúhelníkový). Rychlost jejího růstu ve směru c-osy určuje rychlostní konstanta k_z . Podle [42], přeloženo a upraveno. 59

4.10	Obecné tvary křivek časové závislosti výšky nanotyček $h(t)$ a rychlosti růstu ve směru c -osy $R_h(t)$ daných vztahy 4.91 a 4.92 podle modelu C. Lauseckera a kol. (Zde zvoleno pro ilustraci $A = B = 1$). Podle [42].	61
5.1	Simulace trajektorií částic různých druhů svazků (zleva 1. a 2. jsou elektronové, další jsou iontové) s různými urychlovacími napětími, které dopadají na hliníkový vzorek. Trajektorie elektronů jsou znázorněny modře, trajektorie zpětně odražených elektronů červeně. Trajektorie iontů jsou znázorněny také červeně, trajektorie interagujících atomů vzorku jsou znázorněny zeleně. Převzato a přeloženo z [43], [1]	64
5.2	Veličiny popisující zabudování iontu do vzorku. Dosah R – dráha, kterou ion urazí ve vzorku; průmět dosahu R_P – průmět R do směru daného úhlem dopadu částice; hloubka vniku X_S – průmět R do směru kolmého k povrchu. Upraveno a přeloženo z [44]. Převzato z [1].	65
5.3	Vypočtené výtěžky odprašování Y pro různé druhy polovodičů, vyneseno v závislosti na vazebné energii U_{tot} . Uvažován je kolmý dopad iontů gallia urychlených napětím 30 keV. Hodnoty výtěžků pro sloučeniny Y_{III-V} jsou označeny bíle s čárkovaným okrajem, hodnoty výtěžků pro prvky páté podskupiny Y_V jsou označeny bíle s nepřerušovaným okrajem, hodnoty výtěžků pro prvky třetí podskupiny Y_{III} jsou označeny plnou značkou. Podle výtěžků prvků páté skupiny Y_V je graf rozdělen na část s vysokým výtěžkem $Y_V > 4$, se středním výtěžkem $2,5 < Y_V < 4$ a s nízkým výtěžkem $Y_V < 2,5$. Převzato a přeloženo z [46], [1].	69
5.4	Simulace dopadu Ga^+ svazku na GaN substrát v programu SRIM/TRIM. Simulace trajektorií 9999 urychlených částic Ga^+ interagujících s atomy GaN substrátu.	70
6.1	Víceúčelový mikroskop Tescan LYRA 3. SEM – Scanning Electron Microscope (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop), FIB – Focused Ion Beam Microscope (Mikroskop využívající fokusovaný iontový svazek), PC a OP – počítač a ovládací prvky, VK – vakuová komora, V – vývěvy. Obrázky z archivu ÚFE, upraveno, převzato z [1].	73

- 6.2 Schémata (nahore) a fotografie (dole) reaktorů pro růst nanotyček metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě Zn^{2+}) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze.
Vlevo: dávkový reaktor. Vpravo: průtokový reaktor. Obrázky z archivu ÚFE, převzato z [1] a upraveno. 74
- 6.3 Schéma komory průtokového reaktoru.
Pohled svrchu (nahore) a z boku (dole). Objem komory $V \doteq 136 \text{ mm}^3 = 136 \text{ ml}$, šířka $w = 6 \text{ mm}$, délka $l = 24 \text{ mm}$ a výška $h = 1 \text{ mm}$. Průměr zakřivení reaktoru $r_z = 6 \text{ mm}$, vnitřní průměr kanálů přivádějících a odvádějících roztok $r_k = 1 \text{ mm}$ 76
- 6.4 Schéma navržené litografické techniky.
Vzorek (vlevo) na němž je 5 pozic označených rýhami sloužícími pro orientaci (zeleně) vzdálených od sebe přibližně $a = 4 \text{ mm}$. Číslicemi je označeno pořadí pozice. Na každé z pozic bylo pomocí fokusovaného galliového iontového svazku vytvořeno několik polí uspořádaných bodů ozářených dávkou 50 nebo 60 pC, pole jsou na každé pozici uspořádána podle prostřední části schématu, kde ve spodním levém rohu je naznačen konec rýhy, rozměr $b = 100 \mu\text{m}$. Každé pole je pravidelné šestiúhelníkové s 19 body na úhlopříčce, jak je vyobrazeno v pravé části schématu, body mezi sebou mají rozstup $c \in \{0,6; 0,8; 1; 2; 5\} \mu\text{m}$, poloha pole s příslušným rozstupem v rámci pozice je znázorněna příslušnou hodnotou c ve střední části schématu. 78
- 6.5 Schéma původní navržené litografické techniky z výzkumného úkolu [1] použité pro vzorek s označením A479-F239.
Na vzorku (vlevo) je 9 pozic označených rýhami sloužícími pro orientaci (černě) vzdálených od sebe přibližně 2 mm. Číslicemi je označeno pořadí pozice. Na každé z pozic bylo pomocí fokusovaného galliového iontového svazku vytvořeno jedno pole uspořádaných bodů ozářených dávkou 60 pC (uprostřed). Pole se nacházejí 500 μm od rýh pro orientaci. Každé pole je pravidelné šestiúhelníkové s 19 body na úhlopříčce, body jsou od sebe vzdáleny 1 μm (vpravo). Převzato z [1]. 79

- 6.6 Schéma vzdáleností mezi nanotyčkami narostlými na uspořádaném šestiúhelníkovém poli.
Vzhledem ke shodnosti rovnostranných trojúhelníků lze hustotu pokrytí substrátu nanotyčkami N pro uspořádané pole s rozestupem x vypočítat ze vztahu 6.2; v_x je výška rovnostranného trojúhelníka o straně x 79
- 6.7 Schematické vyobrazení nejdůležitějších částí experimentu.
1 – na substrát s epitaxní vrstvou GaN rotačně nanosen rezist, 2 – substrát vložen do víceúčelového mikroskopu, kde jsou pomocí odmítlání fokusovaným Ga^+ svazkem vytvořena uspořádaná pole prohlubní, 3 – substrát vložen do reaktoru s roztokem. Díky heterogenní nukleaci ZnO na stěnách prohlubně (GaN), zde začnou epitaxně růst zárodky nanotyček ZnO. Zárodky dále rostou a spojují se, vzniká nanotyčka ZnO. Ta roste, dokud je roztok přesycen. Pod každým krokem je odpovídající snímek z elektronového mikroskopu (kolmý pohled). Měřítka udává 500 nm. Spodní sada snímků z archivu ÚFE. 82
- 6.8 Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru.
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu), měřítka udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, kolmý pohled. 86
- 6.9 Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru.
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu), měřítka udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou. . . 87
- 6.10 Graf závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti pole od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno nad příslušným bodem grafu (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu). Hodnoty průměrné výšky jsou spojeny pro lepší orientaci. 89

- 6.11 Graf závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti pole od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole) pro různé velikosti objemového průtoku a různé rozestupy mezi nanotyčkami.
Zahrnuty všechny úspěšné experimenty z hlavní části včetně experimentu A583-A584 provedeného v dávkovém reaktoru pro porovnání. V legendě je uveden vždy název experimentu, velikost objemového průtoku Q_V v $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ a rozstup mezi nanotyčkami x v μm . Hodnoty průměrné výšky nanotyček za daného průtoku Q_V a pro pole s daným rozstupem x jsou spojeny pro lepší orientaci. Tmavší spojnice a větší body označují větší rozestupy. Různé barvy bodů různé experimenty, tj. velikosti průtoků. 90
- 6.12 Graf závislosti průměrné výšky nanotyček h na objemovém průtoku Q_V za daného rozstupu $x = 1 \mu\text{m}$ a vzdálenosti od vstupu $l \doteq 8,3 \mu\text{m}$.
Odhad průměrných výšek nanotyček h na dané vzdálenosti l od vstupu je proveden proložením závislosti průměrných výšek na nejbližších dvou pozicích lineární funkcí. Body představují odhady průměrných výšek na dané vzdálenosti od vstupu. Křivka znázorňuje proložení dat odmocninnou funkcí $h(Q_V) = b_1\sqrt{Q_V} + b_2$, kde b_1 a b_2 jsou parametry pro fit v programu Matlab. Výsledky fitu: $b_1 = 0,36$, $b_2 = 0,52$ 93
- 6.13 Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci. 95
- 6.14 Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru.
Experiment A479-F239 s průtokem $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (od pozice nejbližší ke vstupu), měřítko udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou. 97

- 6.15 Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).
Experiment A479-F239 s průtokem $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (2 – pozice nejbližší ke vstupu, pozice 1 byla mimo komoru reaktoru). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci. 98
- 6.16 Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $5 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (1 – pozice nejbližší ke vstupu). Na poli na pozici 3 narostla jen část nanotyček, jelikož část při přednukleaci nenanukleovala (byla v bublině). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci. 99
- 6.17 Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru.
Experiment A592-F259 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Všechna pole na 2. pozici od vstupu do reaktoru (číslice 2 v horním levém rohu snímků), v pravém horním rohu snímků je označen rozestup nanotyček x v μm . Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou. 102
- 6.18 Snímky detailů nanotyček na uspořádaných polích nanotyček připravených v průtokovém reaktoru.
Experiment A592-F259 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $0,6 \mu\text{m}$ na pozicích 1 (vlevo) a 5 (vpravo). Měřítka udává $0,2 \mu\text{m}$ a je shodné pro oba snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou. 103

1 Úvod

Diplomová práce, kterou držíte v rukou se zabývá nanotyčkami oxidu zinečnatého. Tyto nanotyčky lze využívat v nejrůznějších elektronických součástkách od světelný diod, přes fotodetektory a solární články po piezoelektrické součástky jako jsou nanogenerátory.

Smyslem této práce je pomoci při výzkumu přípravy nanotyček na substrátu z roztoků. Zaměřuje se na přípravu metodou depozice z chemické lázně. Příprava nanotyček touto metodou je totiž slibnou metodou, jelikož je nenákladná, nenáročná na vybavení a umožňuje výrobu nanotyček ve velkém množství. Nevýhodou je ovšem to, že příprava z roztoků zdaleka není probádanou oblastí, v roztoku se totiž odehrává mnoho fyzikálních a chemických dějů, které růst a výsledné vlastnosti nanotyček ovlivňují. Zkoumání těchto dějů v roztoku není snadné, a tak často vliv jednotlivých reakčních podmínek na růst a výsledné vlastnosti a tvar nanotyček není znám. (Při růstu nanotyček v roztoku například není možno využívat běžné metody charakterizace růstu, které využívají vakuovou komoru.)

Jednou z možností, jak vliv reakčních podmínek zkoumat, je zkoumat nanotyčky po růstu. Standardní metoda přípravy v dávkovém reaktoru ovšem není vhodná, protože se v průběhu času reakční podmínky mění. Vhodnější se v tomto případě jeví využití reaktoru s kontinuálním průtokem (tj. průtokového reaktoru), v němž je možno nastavit časově neproměnlivé reakční podmínky.

Na přípravu nanotyček v roztocích mají také vliv lokální reakční podmínky, tj. například, zda se v okolí nanotyčky nacházejí jiné nanotyčky, jak jsou k sobě blízko a podobně. Pro zkoumání vlivu lokálních reakčních podmínek je tak vhodná příprava uspořádaných polí nanotyček, kde jsou jasněji nastavené lokální podmínky. Pro nastavení lokálních podmínek je možno využít například metodu iontové litografie, při níž před začátkem růstu definovaně ovlivníme substrát iontovým svazkem.

Spojíme-li časově neproměnlivé reakční podmínky a nastavené lokální reakční podmínky, získáme možnost, jak lépe studovat vliv reakčních podmínek na přípravu nanotyček. Takový přístup se jeví jednoduše, ovšem provedení úspěšné přípravy uspořádaných polí v průtokovém reaktoru není zdaleka tak jednoduché. O tom svědčí i to, že zatím nebyl publikován s výjimkou poměrně úspěšného pokusu přípravy, který jsme provedli v rámci výzkumného úkolu [1].

Tím se dostáváme k popisu této práce. Cílem této diplomové práce je právě úspěšná příprava uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru. Práce navazuje na předchozí experimenty prováděné na Ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd české republiky a již zmíněný výzkumný úkol. Ten byl zaměřen zejména na teoretickou část. Diplomová práce využívá poznatky z výzkumného úkolu (části výzkumného úkolu jsou proto převzaty a označeny [1], poznatky dále prohlubuje, a využívá v experimentální části, v níž se nám podařilo uspořádaná pole nanotyček v průtokovém reaktoru připravit. Práce je zaměřena zejména experimentálně, dále kvalitativně popisuje možné příčiny pozorovaných jevů. Jejím cílem není vytvoření modelu růstu nanotyček. Ovšem poskytuje experimentální data pro další možný výzkum.

Práce je rozdělena do několika částí, nejprve se práce věnuje rešerši a prohlubování teoretických poznatků. Následuje experimentální část. Na závěr jsou shrnuty výsledky práce a výhled dalšího zkoumání a dalších možných experimentů.

2 Základní pojmy

V této kapitole jsou stručně shrnuty základní pojmy, se kterými se můžeme setkat v rámci této diplomové práce. Vzhledem k tomu, že práce navazuje na výzkumný úkol [1], pracuje se stejnými pojmy, a tak z něj byla tato kapitola přejata.

Nanostruktura

Nanostrukturou se běžně myslí útvary, které alespoň v jednom směru dosahují velikosti pod 100 nm. V oborech, které se zabývají polovodičovými strukturami, se také můžeme setkat s tím, že útvary, které mají aspoň jeden z rozměrů v řádu stovek nanometrů, se také nazývají nanostrukturami. Tak tomu je i v této práci. U nanostruktur se mohou projevit vlastnosti, které plynou přímo z malých rozměrů těchto struktur a u větších objektů je nepozorujeme nebo jsou zanedbatelné, mohou se dokonce projevovat kvantové jevy.

Nanotyčka

Nanotyčkou (nanorod) nebo také nanodrát (nanowire) v této práci myslíme prostorový útvar (například krystal oxidu zinečnatého), který ve dvou rozměrech dosahuje velikosti v řádu stovek nanometrů nebo menší. Ve zbývajícím směru může být libovolně dlouhá, nejčastěji v řádu mikrometrů.

Litografické techniky

V souvislosti s nanotechnologiemi nemyslíme litografií grafickou techniku tisku z kamene, nýbrž techniky pro vytváření námi určených vzorů (takzvané paternování, patterning) a struktur například na polovodičovém substrátu. Tyto techniky mohou sloužit také při přípravě nanotyček. Existuje více druhů těchto technik, které můžeme rozlišovat podle druhu částic a postupů, které využívají.

Iontová litografie

Iontová litografie může být podobně jako elektronová založená na osvitě a vyvolání vhodného rezistu iontovým svazkem. Ovšem díky větší hmotnosti iontů můžeme využít také dalších postupů. Například můžeme na substrát nanést vrstvu námi zvoleného materiálu a ten na námi vybraných místech iontovým svazkem odemlít

(milling) a vytvořit tak vzor podle našich představ. Dopadající ionty totiž mohou dodat atomům materiálu dostatečnou energii pro to, aby se z něj vytrhly do okolního prostředí a byly následně odčerpány [2].

3 Polovodičové nanostruktury ZnO

V této diplomové práci navazujeme na poznatky nabyté ve výzkumném úkolu [1], jejím cílem je úspěšná příprava nanotyček ZnO v průtokovém reaktoru. Pro lepší uvedení do problematiky zde ovšem zařazujeme i poznatky z výzkumného úkolu, kde jsme se mimo jiné zabývali i rešerší vlastností a využití nanostruktur ZnO připravených z roztoků.

Zařazujeme tak kap. 3.1, kterou přejímáme z výzkumného úkolu. Dále v kap. 3.2 využíváme poznatky z výzkumného úkolu týkající se nanostruktur ZnO.

3.1 Vlastnosti nanostruktur ZnO

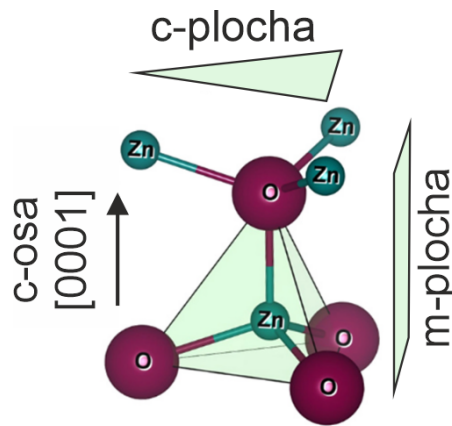
Nejprve uveďme obecné vlastnosti oxidu zinečnatého, které mají samozřejmě souvislost i s vlastnostmi nanostruktur ZnO.

Oxid zinečnatý ZnO je z hlediska využití v polovodičových součástkách velmi zajímavým materiálem, a to například díky širokému přímému zakázanému pásu (šířka zakázaného pásu $E_g \doteq 3,3 \text{ eV}$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$). Některé optoelektronické vlastnosti jsou podobné jako v případě nitridu gallitého GaN, jehož šířka zakázaného pásu je $E_g \doteq 3,4 \text{ eV}$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$, díky čemuž mají ZnO a GaN podobné využití. Ovšem výhodou ZnO je například dostupnost vysoce kvalitních monokrystalů a jejich poměrně snadná výroba [3]. Dalšími výhodami ZnO je například to, že jde o hojný materiál, a to, že výchozími látkami pro jeho přípravu nejsou látky toxické. ZnO také vykazuje poměrně vysokou piezoelectricitu [4]. ZnO je také transparentní ve viditelné oblasti, takže je možné ho využít i v transparentních diodách a tranzistorech [3].

Z optických vlastností zmiňme, že ZnO vyzařuje zejména v modré a ultrafialové oblasti, ovšem výroba reprodukovatelného polovodiče typu P na bázi ZnO se zatím nedaří, což prozatím zužuje oblast využití ZnO v PN přechodech na heterostrukтуры [5].

Mezi další vlastnosti ZnO patří stabilita vyzařované energie a vysoká odolnost vůči vysokoenergetickému záření, díky čemuž je vhodný pro použití ve vesmírných sondách. Dále je možné ZnO snadno leptat kyselinami i zásadami, což je výhodné zvláště pro výrobu malých zařízení [3], [6].

Za běžných podmínek krystalizuje ZnO v šesterečné wurtzitové soustavě, viz obr. 3.1, patří do bodové grupy 6mm a vykazuje piezoelectricitu a polární charakter ve směru c-osy [3], [4].



Obr. 3.1: Pohled na šesterečnou wurtzitovou krystalografickou strukturu ZnO (podle minerálu wurtzitu, který v ní také krystalizuje). Šipka určuje směr c-osa podél spojnice Zn–O [0001], jež také určuje c-plochu, která je na ni kolmá. Dále je vyobrazena nepolární m-plocha. Upraveno a přeloženo z [4].

ZnO má stejnou krystalografickou strukturu jako GaN [5] a velmi podobné mřížkové konstanty, což dělá z GaN vhodného uchazeče pro výrobu součástek se ZnO/GaN PN přechody [3], tj. například součástek využívajících nanotyček ZnO na substrátu GaN.

Kromě výše zmíněných vlastností se zaměříme i na některé vlastnosti typické pro nanotyčky a další nanostruktury ZnO.

Výhodou využití nanotyček ZnO je mimo jiné to, že je při použití v heterostrukturách umožněna relaxace mechanického napětí v krystalické mřížce na stěnách nanotyček [7]. Dále také zvýšení piezoelectricity v případě úzkých nanotyček [4]. Rovnoběžné krystalografické roviny také mohou při využití vhodných substrátů (jako je safír Al_2O_3) sloužit jako zrcadla pro laserový rezonátor. Je to díky vhodné zvolené kombinaci indexů lomu n ($n_{\text{ZnO}} = 2,45 > n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,8 > n_{\text{vzduch}} \doteq 1$). V nanotyčkách ZnO byla pozorována stimulovaná emise v několika úzkých pásmech mezi 370 a 400 nm [1], [3].

3.2 Využití polovodičových nanostruktur ZnO připravených z roztoků

Nanostruktury ZnO připravené z roztoků lze uplatňovat v řadě elektronických součástek. Zmíňme nejdůležitější z nich.

Lze je uplatnit v optických součástkách, jako jsou světelné diody vyzařujících v ultrafialové oblasti, v laserových diodách, ve fotodetektorech a solárních článcích. Dále také v detektorech plynů [1], [5], [6], [4].

Díky piezoelektricitě ZnO lze nanostruktury ZnO využívat v piezoelektrických tlakových senzorech, piezoelektrických tranzistorech a piezoelektrických nanogenerátorech [1], [4].

Často využívanými nanostrukturami jsou nanotyčky. V součástkách se mohou využívat jak jednotlivé nanotyčky, tak uspořádaně či neuspořádaně porostlé substráty. Uspořádaná pole nanotyček se dají mimo jiné využít i při tvorbě fotonických krystalů a laserů. Pro výrobu uspořádaných polí lze využít například litografické techniky. Neuspořádaná pole nanotyček jsou vhodná pro solární články nebo piezoelektrické nanogenerátory [1], [4], [6].

U součástek s nanotyčkami ZnO je jedním z nejčastěji využívaných uspořádání pole nanotyček ZnO na vrstvě GaN. Jedním z hlavních důvodů, jak již bylo zmíněno, jsou velmi blízké mřížkové konstanty těchto materiálů a také možnost levné výroby z roztoku. Tyto struktury jsou nejčastěji připravovány s PN přechodem v podobě n-ZnO/p-GaN a vyzařují v modré a fialové části spektra, takže se mohou uplatnit jako světelné diody [6] (přejato z [1]).

4 Růst krystalů z roztoků

Tato kapitola poskytuje základní představu o jevech, které se mohou odehrávat při růstu krystalů z roztoků v reaktoru, zejména s ohledem na přípravu nanotyček v reaktoru průtokovém. Přináší také základní veličiny pro popis těchto jevů. Nejprve se zaměřuje na metodu depozice z chemické lázně pro přípravu polovodičových nanostruktur a reaktory, které lze pro růst nanostruktur využívat, poté na transportní jevy, které se v roztoku odehrávají. Dále na chemické děje, vlastní růst krystalů a nakonec na modely růstu nanotyček z roztoků.

4.1 Metoda CBD pro přípravu polovodičových nanostruktur z roztoků

Polovodičové nanostruktury lze připravovat mnoha způsoby jako například za pomoci metody MBE (Molecular Beam Epitaxy – epitaxe z molekulárních svazků), MOVPE (Metalorganic Vapour-Phase Epitaxy – plynná epitaxe z organokovových sloučenin) nebo také CBD (Chemical Bath Deposition – depozice z chemické lázně). Podstatou depozice z chemické lázně je nukleace a následný růst nanostruktur v reakčním roztoku za určitých reakčních podmínek (pojem nukleace objasníme v kap. 4.5.2). Jde o snadno dostupnou metodu nenáročnou na vybavení. V praxi se nejčastěji využívá zředěný vodný roztok, v němž jsou rozpuštěny vybrané chemické látky, do něhož vložíme substrát. Za zvýšené teploty pak začnou probíhat chemické reakce, které mají za následek růst nanostruktur na substrátu. Je také možno do reakčního roztoku přidávat různé další látky, které mohou ovlivnit růst a výsledný tvar nanostruktur [4], [8], [9].

Touto metodou lze připravovat také nanotyčky ZnO. Při využití litografických technik navíc lze pomocí metody CBD připravovat uspořádaná pole nanotyček. Oproti ostatním metodám poskytuje tato metoda určité výhody. Snaha připravit polovodičové nanotyčky z roztoků metodou CBD je dána tím, že taková příprava je oproti ostatním metodám (jako jsou MBE nebo MOVPE) nenáročná na vybavení (není třeba udržovat vysoké vakuum v reaktoru ani vysoké teploty, růst metodou CBD probíhá nejčastěji v rozmezí teplot 70-90 °C), díky tomu je levnější. Mimoto metoda CBD umožňuje výrobu nanotyček ve velkém množství díky škálovatelnosti této metody. [4], [8], [9].

Nevýhodou metody je zejména nízký výtěžek přípravy (tj. velká část látek se na přípravu nespotřebuje, a vzniká tak odpadní roztok), výtěžek lze zlepšit

použitím menšího objemu reaktoru (větší část nanotyček pak naroste na substrátu) a dalšími způsoby. Další nevýhodou je nedostatek poznatků o chemických dějích probíhajících v roztoku při přípravě nanostruktur a nedostatek poznatků o vlivu reakčních podmínek na růst nanostruktur a jejich výsledné vlastnosti [8], [9]. To je také motivací této práce, snaha o zlepšení možností zkoumání těchto jevů a vlivů.

4.2 Druhy reaktorů pro přípravu polovodičových nanostruktur z roztoků a jejich výhody

Nejjednodušším reaktorem pro CBD metodu je dávkový reaktor (Single Batch Reactor – SBR). V tomto reaktoru, jsou reaktanty přivedeny jednorázově a s růstem nanotyček (případně jiných nanostruktur) se tak v čase snižuje koncentrace reaktantů v roztoku. V takovémto reaktoru jsou tedy dynamické reakční podmínky. Dynamické podmínky ovšem nejsou vhodné pro zkoumání vlivů reakčních podmínek na růst nanotyček, jelikož se podmínky v čase mění. Jako dávkový reaktor může sloužit například chemická baňka s reakčním roztokem, který je zahříván.

Pro udržení neměnných reakčních podmínek lze využít reaktor s kontinuálním průtokem, zkráceně průtokový reaktor (Continuous Flow Reactor – CFR). V takovém reaktoru reakční roztok neustále proudí, je do něj přiváděn roztok čerstvý a roztok využitý je odčerpáván. Díky tomu lze nastavit časově neproměnlivé reakční podmínky, tj. zejména koncentraci reaktantů (resp. přesycení, jak vysvětlíme dále). Díky možnosti nastavit neměnné reakční podmínky je pak možno vliv daných podmínek lépe zkoumat.

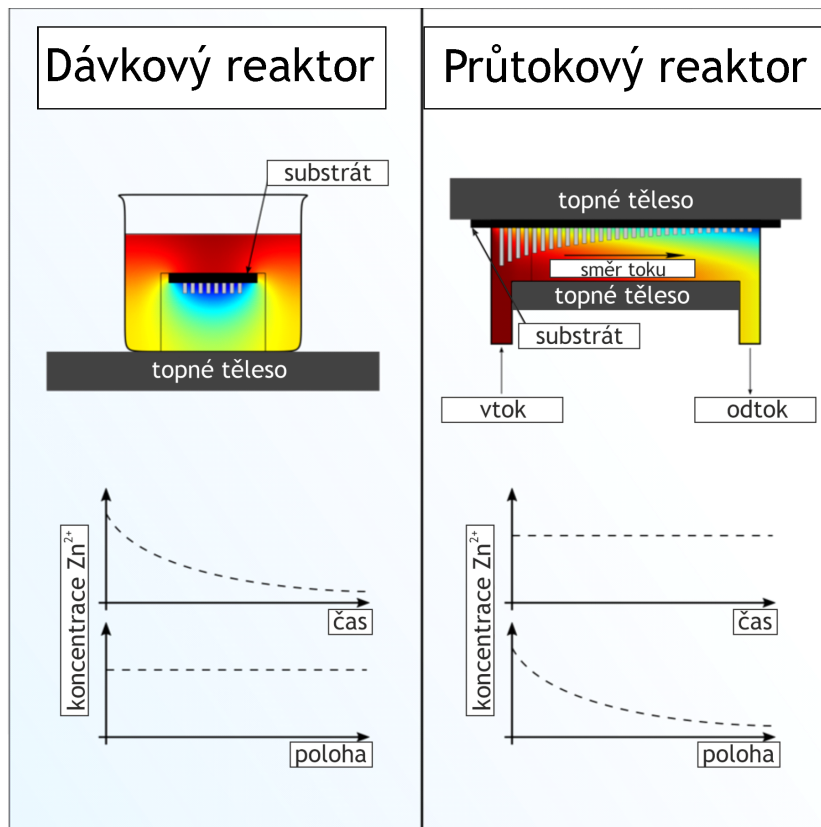
Schémata obou druhů reaktorů jsou na obr. 4.1.

Pro lepší představu uvádíme i obr. 4.2, na němž je vyobrazeno schéma průtokového reaktoru a nejdůležitějších dějů, které v něm mohou probíhat. Tyto děje blíže popíšeme v následujících kapitolách.

4.3 Difuze a další transportní jevy

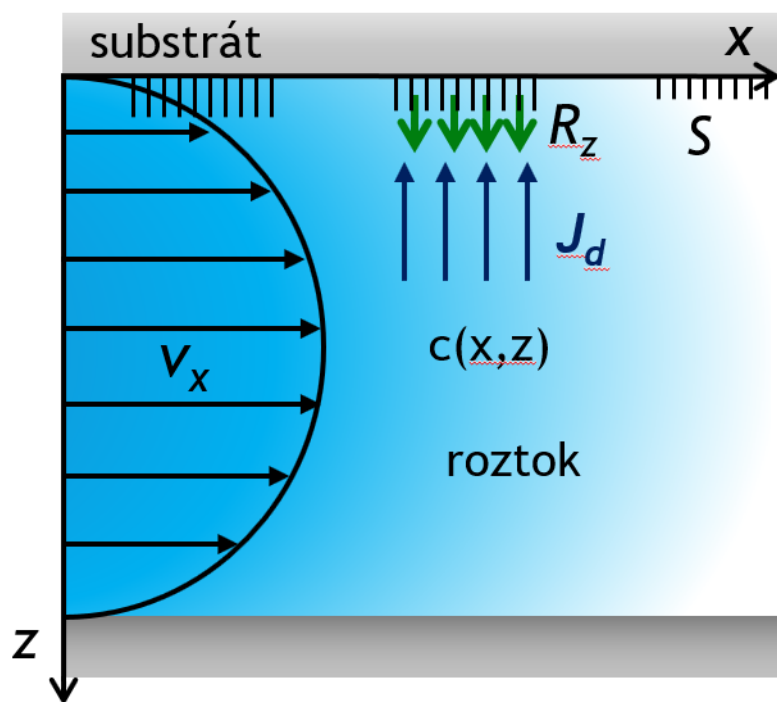
Nyní se zaměříme na nejdůležitější transportní jevy, které mohou v reaktoru probíhat. Transportními jevy myslíme jevy, při nichž se v prostředí přenáší hybnost, energie nebo hmota. Transportním jevem, který hraje klíčovou roli při růstu krysťalů z roztoku, je difuze.

Difuze je samovolný děj, při němž se částice látky pohybují z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací, také říkáme, že částice látky difundují,



Obr. 4.1: Schémata reaktorů pro růst nanotyček metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě Zn^{2+}) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze.

Vlevo: dávkový reaktor. Vpravo: průtokový reaktor. Obrázky z archivu ÚFE, převzato z [1] a upraveno.



Obr. 4.2: Schématický obrázek průtokového reaktoru a znázornění hlavních dějů, které v něm probíhají.

Reaktor s reakčním roztokem o prostorovém rozložení koncentrace $c(x,z)$. Konvekční tok roztoku (znázorněn vodorovnými šipkami, charakterizovaný rychlostí toku v_x). Difuzní tok růstových jednotek k substrátu s nanotyčkami J_d . Růst (uspořádaných polí) nanotyček, charakterizovaný rychlostí růstu R_z). Uspořádaná pole nanotyček charakterizována např. obsahovým poměrem c-ploch.

(látka se „rozptyluje“ v prostoru). Principem difuze je náhodný pohyb částic a vyrovnávání rozdílů chemického potenciálu v prostoru [10], [11], [12].

Chemický potenciál μ_i určité (i -té) složky termodynamického systému je stavová veličina vyjadřující změnu Gibbsovy volné energie G tohoto termodynamického systému, která nastane vlivem změny počtu částic N_i této složky v tomto systému za konstantní teploty T a tlaku p . Jednotkou chemického potenciálu je $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11].

Difuzi můžeme popsat například pomocí vektorové veličiny, kterou nazýváme difuzní tok \vec{J}_d . Necht' za časový interval dt prodifunduje látkové množství dn_i částic i -té složky systému plochou S , jejíž orientace (tj. směr difuze) je dána jejím jednotkovým normálovým vektorem \vec{s}_0 . Pak je difuzní tok $\vec{J}_{i,d}$ i -té složky systému difundující plochou S dán vztahem

$$\vec{J}_{i,d} = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \vec{s}_0, \quad (4.1)$$

a jeho jednotkou je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Jelikož platí

$$\frac{dn_i}{dt} \vec{s}_0 = v_{i,d} \cdot S \cdot c_i, \quad (4.2)$$

kde $v_{i,d}$ je makroskopicky pozorovatelná rychlost i -té složky difundující plochou S ve směru \vec{s}_0 a c_i je koncentrace i -té složky (v $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ nebo v tradičních jednotkách $\text{M} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), můžeme napsat vztah 4.1 v podobě (viz [11])

$$\vec{J}_{i,d} = c_i \cdot v_{i,d}. \quad (4.3)$$

4.3.1 1. Fickův zákon

Difuzi lze běžně popsat 1. Fickovým zákonem, který zní

$$\vec{J}_{i,d} = -D_i \nabla c_i, \quad (4.4)$$

kde D_i je difuzní koeficient i -té složky systému v daném prostředí (tj. tento koeficient určuje, jak snadno tato složka difunduje daným prostředím), ∇ značí gradient a c_i koncentraci i -té složky. Jednotkou difuzního koeficientu D_i je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

1. Fickův zákon tedy říká, že difuze probíhá ve směru, kde je koncentrace dané složky nejnižší a difuzní tok je tím větší, čím větší je rozdíl (gradient) koncentrací. Difuze má tedy za následek vyrovnávání koncentrací v objemu [11], [13].

4.3.2 2. Fickův zákon

Časový průběh difuze lze popsat 2. Fickovým zákonem. Ten lze odvodit z rovnice kontinuity pro tekutiny (zákon zachování hmoty) a z 1. Fickova zákona.

Rovnice kontinuity pro prostředí bez zdrojů má pro libovolný objem V ohraničený plochou S diferenciální tvar

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v}_i) = 0, \quad (4.5)$$

kde ρ_i je hustota i -té složky, $\partial/\partial t$ je parciální derivace podle času, $\nabla \cdot$ značí divergenci a \vec{v}_i je rychlost toku i -té složky. Tato rovnice tedy říká, že časová změna hustoty (resp. hmotnosti) v libovolném objemu V je rovna záporně vzatému toku této hustoty (resp. hmotnosti) rychlostí \vec{v}_i z tohoto objemu skrz plochu S , tj. že nikde nevzniká žádná hmota. Vynásobíme-li rovnici členem n_i/m_i , kde n_i je látkové množství a m_i hmotnost i -té složky, získáme rovnici zachování pro koncentraci c_i ,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_i = 0, \quad (4.6)$$

kde c_i je koncentrace a \vec{J}_i je molární tok (tj. např. difuzní). Uvažujeme-li difuzní tok, tj. $\vec{J}_i = \vec{J}_{i,d}$, a dosadíme-li za $\vec{J}_{i,d}$ ze vztahu 4.4 (za předpokladu, že je difuzní koeficient D_i konstantní), získáme 2. Fickův zákon

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_{i,d} = -\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = D_i \nabla \cdot (\nabla c_i) = D_i \Delta c_i, \quad (4.7)$$

kde Δ značí Laplaceův operátor.

Za předpokladu, že je difuzní koeficient D_i konstantní, jsme tedy získali známý tvar 2. Fickova zákona

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i. \quad (4.8)$$

Význam 2. Fickova zákona je snazší osvětlit z jeho odvození (viz 4.7). První rovnost říká, že koncentrace roste s časem tam, kde je divergence difuzního toku záporná (tj. roste tam, kam teče difuzní tok z okolí, kde tok „mizí“), a že změna koncentrace je této záporné divergenci difuzního toku rovna. Navíc difuzní tok je přímo úměrný záporně vzatému gradientu koncentrace (viz 2. rovnost), tj. v místě, kde je koncentrace nejnižší oproti jeho okolí, narůstá koncentrace nejrychleji [11], [14], [15].

Pokud se difuze řídí Fickovými zákony, hovoříme o normální difuzi. V případě, že se jimi neřídí, nazýváme ji difuzí anomální [16].

4.3.3 Teplotní závislost difuzního koeficientu v kapalinách

Difuzní koeficient závisí mimo jiné na teplotě. V kapalinách lze jeho teplotní závislost přibližně vypočítat s pomocí Einsteinova-Stokesova vztahu pro difuzi kulových částic kapalinou s nízkým Reynoldsovým číslem (o Reynoldsově čísle viz kap. 4.3.5)

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}, \quad (4.9)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, η je dynamická viskozita kapaliny, v níž difuze probíhá (o viskozitě viz kap. 4.3.6), a r_i je poloměr částice, která difunduje.

Známe-li difuzní koeficient $D_i(T_1)$ za určité teploty T_1 , je pak možné vypočítat difuzní koeficient i pro jinou teplotu T_2 ze vztahu

$$\frac{D_i(T_1)}{D_i(T_2)} = \frac{T_1 \cdot \eta(T_2)}{T_2 \cdot \eta(T_1)}, \quad (4.10)$$

známe-li také dynamickou viskozitu η kapaliny za teploty T_1 i T_2 .

Jednotkou difuzního koeficientu je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [11], [15], [17].

4.3.4 Laminární a turbulentní proudění tekutin

Tekutina, která teče určitým okolním prostředím (například vzduchem, trubicí a podobně) se vyznačuje určitým druhem proudění. Rozlišujeme dva základní druhy proudění, a to proudění laminární a turbulentní.

Při laminárním proudění se jednotlivé částice kapaliny pohybují ve vrstvách rovnoběžných s povrchem, po němž (nebo v němž) tekutina teče. Jednotlivé vrstvy se pohybují uspořádaně, vlivem toku se nemísí (mohou se mísit vlivem difuze) a nevznikají žádné víry. Takto proudí kapaliny zejména při nízkých rychlostech (resp. při nízkých hodnotách tzv. Reynoldsova čísla, podrobněji viz kap. 4.3.5).

Při proudění turbulentním, které nastává zejména za vyšších rychlostí (resp. při vysokých hodnotách Reynoldsova čísla, podrobněji viz kap. 4.3.5), se naopak vrstvy částic v kapalině mísí, rychlosti jednotlivých částic tekutiny se nepravidelně mění a v tekutině vznikají víry, takové proudění není stacionární. Tento druh proudění vzniká, když jsou setrvačné síly částic tekutiny (dané rychlostí a hustotou tekutiny) větší než síly vnitřního odporu tekutiny, tj. síly viskózní (o viskozitě viz kap. 4.3.6). Poměr těchto sil vyjadřuje již zmíněné Reynoldsovo číslo (viz kap. 4.3.5). Dle hodnoty Reynoldsova čísla je tedy možno odhadnout, zda bude proudění laminární nebo turbulentní [18], [19], [20], [21].

4.3.5 Reynoldsovo číslo

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, Reynoldsovo číslo udává poměr mezi setrvačnými silami a silami vnitřního odporu (tj. viskózními silami) v tekutině. S pomocí Reynoldsova čísla je možno usuzovat, zda bude proudění laminární nebo turbulentní, případně, zda bude proudění v přechodné oblasti mezi laminárním a turbulentním prouděním.

Reynoldsovo číslo Re lze definovat například vztahem

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta}, \quad (4.11)$$

kde ρ je hustota tekutiny, v je její rychlost, L je charakteristický lineární rozměr (například průměr trubice, viz dále) a η je dynamická viskozita tekutiny (o viskozitě viz kap. 4.3.6). Čitatel ve zlomku popisuje setrvačné síly v tekutině a jmenovatel síly vnitřního odporu, je tedy patrné, že s vyšším Reynoldsovým číslem je vyšší pravděpodobnost, že proudění kapaliny bude turbulentní.

V případě, že tekutina teče trubicí o kruhovém průřezu, je charakteristickým lineárním rozměrem její průměr. Obecně jde o věc konvence. Pro průřez, jehož výška a šířka jsou porovnatelně velké, lze definovat charakteristický lineární rozměr L (někdy nazývaný hydraulický průměr) vztahem

$$L = \frac{4A}{O_s}, \quad (4.12)$$

kde A je plocha průřezu, jímž tekutina proudí, a O_s je smočený obvod, tj. obvod okolního prostředí, který je v kontaktu s tekutinou [18], [21], [22], [23].

Za pomoci vztahu 4.12 lze přepsat vztah 4.11 do podoby

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} = \frac{4\rho v A}{\eta O_s}. \quad (4.13)$$

Při zvyšování rychlosti toku (nebo obecně se zvyšováním Reynoldsova čísla) se laminární proudění mění na proudění turbulentní. K této změně ovšem nedochází náhle, ale postupně. Pro potrubí s kruhovým průřezem se tato oblast přechodu mezi oběma druhy proudění nachází přibližně mezi hodnotami Reynoldsova čísla $Re \in \langle 2000; 4000 \rangle$. Nejprve se objeví krátké úseky turbulentního proudění (turbulentní zátky) mezi úseky laminárního proudění. Tento druh proudění se nazývá intermitentní. Se zvyšujícím se Re se turbulentní úseky zvětšují, až prostoupí celé potrubí a proudění se změní na turbulentní. Vysoká hodnota Re neznámá, že laminární proudění nemůže existovat, ovšem je nestabilní a i malá porucha v potrubí nebo na jeho začátku může způsobit změnu laminárního proudění v turbulentní [18].

4.3.6 Viskozita

Viskozita (vazkost) je mírou vnitřního odporu tekutiny vůči toku, vůči relativnímu pohybu sousedních částic kapaliny a jejích vrstev. Viskozita vlastně popisuje míru přenosu hybnosti mezi sousedními částicemi, vrstvami tekutiny. Jelikož tento přenos hybnosti nastává, ale není dokonalý, vytváří se mezi vrstvami tekutiny tečné napětí, které je (běžně) úměrné gradientu rychlosti mezi těmito vrstvami.

Představme si tekutinu laminárně tekoucí po určitém nehybném povrchu ve směru x , jejíž vrchní povrchová vrstva teče rychlostí $v_{x,p}$, viz obr. 4.3. Vlivem tření mezi jednotlivými vrstvami tekutiny a mezi tekutinou a nehybným povrchem pod ní se mezi jednotlivými vrstvami vytvoří určitý gradient rychlostí, každá vrstva bude téct jinak rychle, s jinou rychlostí v_x . Tečné napětí τ_{xy} , které vlivem toho mezi jednotlivými vrstvami vzniká, je pak možno vyjádřit v podobě

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{dv_x}{dy}, \quad (4.14)$$

kde mírou úměrnosti mezi gradientem rychlosti dv_x/dy je veličina η , kterou nazýváme dynamická viskozita. Jednotkou tečného napětí je $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Pa}$ a jednotkou dynamické viskozity $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{Pa} \cdot \text{s}$. Tekutiny, které lze popsat pomocí vztahu 4.14, nazýváme newtonovské, a ostatní nazýváme nenewtonovské (například je v nich tečné napětí závislé i na rychlosti tekutiny, a nejen na gradientu).

Někdy se setkáváme s pojmem kinematická viskozita tekutiny ν , kterou definujeme vztahem

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (4.15)$$

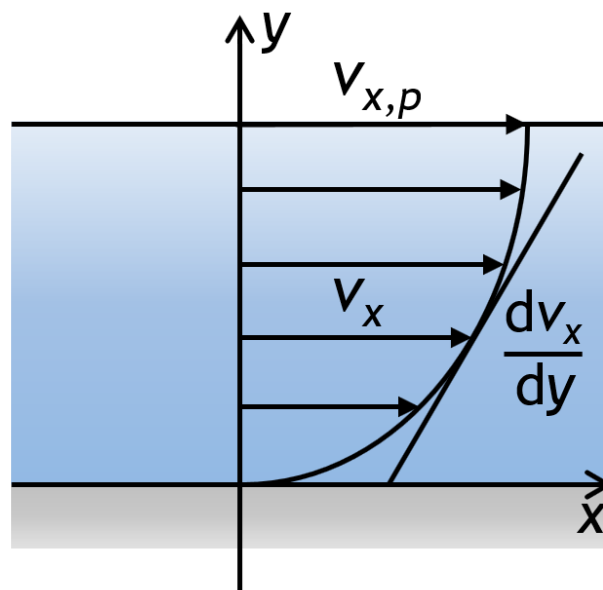
kde ρ je hustota tekutiny v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, jednotkou kinematické viskozity je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [11], [12], [24].

4.3.7 Teplotní závislost viskozity v kapalinách

Viskozita kapalin s teplotou klesá a bývá vyjadřována pomocí tzv. Andradeova vztahu

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}, \quad (4.16)$$

kde η je dynamická viskozita kapaliny, A a B jsou materiálové konstanty a T je termodynamická teplota. Vliv tlaku na viskozitu bývá u kapalin zanedbatelný (s výjimkou velmi vysokých tlaků) [11].



Obr. 4.3: Schéma laminárního proudění tekutiny (znázorněna modře) tekoucí po nehybném povrchu (znázorněn šedě). Tekutina teče ve směru osy x , vrchní povrchová vrstva má rychlost $v_{x,p}$. Vlivem tření mezi jednotlivými vrstvami tekutiny, viskozitě, se mezi jednotlivými vrstvami vytvoří gradient rychlostí.

x, y – souřadnicové osy; v_x – rychlost toku vrstvy tekutiny ve směru x ; $v_{x,p}$ – rychlost vrchní povrchové vrstvy tekutiny; dv_x/dy – gradient rychlosti.

4.3.8 Závislost viskozity na koncentraci roztoku

Přidáváme-li do rozpouštědla určitou rozpustnou látku, mění se viskozita roztoku. Pro velmi malé koncentrace rozpouštěné látky je viskozita roztoku větší než viskozita samotného rozpouštědla a zvyšujeme-li dále koncentraci roztoku, může buď viskozita dále narůstat nebo může začít klesat i pod hodnotu viskozity samotného rozpouštědla. Závislost viskozity roztoku η na koncentraci rozpouštěné látky c se při malých koncentracích (v řádu setin molu na litr) chová podle vztahu

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c} + Bc), \quad (4.17)$$

kde η_0 je viskozita samotného rozpouštědla, A a B jsou materiálové konstanty, $A \geq 0$, B může být větší i menší než nula, pro velmi nízké koncentrace je možno člen Bc zanedbat [25], [26], [27].

4.3.9 Konvekčně difuzní rovnice

V obecné podobě v prostředí se zdroji (nebo se spotřebou) určité látky (i -té složky systému) – například vlivem chemických reakcí v roztoku – lze rovnici kontinuity pro koncentrace 4.6 přepsat do podoby

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_i = f_i, \quad (4.18)$$

kde f_i je obecná funkce zodpovědná za další přírůstek nebo úbytek látky. Mimoto můžeme obecně kromě difuzního toku uvažovat i konvekční tok kapaliny, tj. pohyb kapaliny jako celku. To jest

$$\vec{J}_i = \vec{J}_{i,d} + \vec{J}_{i,k}, \quad (4.19)$$

celkový molární tok kapaliny \vec{J}_i je roven součtu difuzního toku $\vec{J}_{i,d}$ a konvekčního toku $\vec{J}_{i,k}$. Konvekční tok můžeme zapsat ve tvaru

$$\vec{J}_{i,k} = c_i \cdot v_{i,k}, \quad (4.20)$$

kde $v_{i,k}$ je rychlost konvekčního toku tekutiny. Difuzní tok můžeme v případě normální difuze popsat 1. Fickovým zákonem 4.4. Potom můžeme odvodit z rovnice kontinuity pro koncentrace se zdroji 4.18 obecný tvar konvekčně difuzní rovnice, kterou můžeme uplatnit například v průtokovém reaktoru, kde dochází k difuzi, konvekčnímu toku i úbytku a nárůstu koncentrací látek vlivem chemických reakcí

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \cdot v_{i,k}) = f_i, \quad (4.21)$$

kde f_i je obecná funkce zodpovědná za další přírůstek nebo úbytek koncentrace c_i určité látky, tj. například vlivem chemických reakcí v roztoku, tato funkce může obecně záviset na poloze, čase, koncentraci a podobně, tj. například $f_i = f_i(x, y, z, t, c)$ [14], [28], [29], [30].

4.4 Chemické děje v roztoku

Nyní se budeme věnovat chemickým dějům v roztoku a jejich popisu. Začneme vymezením základních pojmů.

4.4.1 Rychlost úbytku a rychlost přírůstku

Uvažujme chemickou reakci, která probíhá podle rovnice



kde A, B představují vstupní látky (reaktanty) a C, D výstupní látky (produkty); a, b, c a d jsou příslušné stechiometrické koeficienty, tj. čísla určující poměry látkových množství látek účastnících se chemické reakce.

Pak rychlostí úbytku r_R reaktantu $R \in \{A, B\}$ rozumíme

$$r_R = -\frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt}, \quad (4.23)$$

kde dn_R je změna látkového množství vstupní látky R , která při chemické reakci probíhající podle rovnice 4.22 nastane za čas dt , a V je objem systému.

Rychlostí přírůstku r_P produktu $P \in \{C, D\}$ rozumíme

$$r_P = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt}, \quad (4.24)$$

kde dn_P je změna látkového množství výstupní látky P , která při chemické reakci probíhající podle rovnice 4.22 nastane za čas dt , a V je opět objem systému.

V případě, že se nemění objem systému V , lze psát

$$r_R = -\frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} = -\frac{dc_R}{dt}, \quad (4.25)$$

$$r_P = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} = \frac{dc_P}{dt}, \quad (4.26)$$

kde c_R je koncentrace reaktantu R a c_P koncentrace produktu P [11].

4.4.2 Rozsah reakce

Uvažujme chemickou reakci probíhající podle rovnice 4.22. Látkové množství n_R vstupní látky $R \in \{A, B\}$, které je v systému obsaženo v čase t je možno vyjádřit v podobě

$$n_R(t) = n_R(0) - r \cdot \xi, \quad (4.27)$$

kde $n_R(0)$ je počáteční látkové množství vstupní látky R , r je příslušný stechiometrický koeficient v rovnici 4.22 (tj. pro $R = A$ je $r = a$, pro $R = B$ je $r = b$) a ξ je tzv. rozsah reakce, který určuje látkové množství vstupní látky R , které ubylo od počátku reakce. Jednotkou ξ je mol.

Vzhledem k poměrům v rovnici 4.22 také platí vztah pro látkové množství n_P výstupní látky $P \in \{C, D\}$ v čase t

$$n_P(t) = n_P(0) + p \cdot \xi, \quad (4.28)$$

kde $n_P(0)$ je počáteční látkové množství výstupní látky P , p je příslušný stechiometrický koeficient v rovnici 4.22 (tj. pro $P = C$ je $p = c$, pro $P = D$ je $p = d$) [11].

V případě, že se nemění objem systému V , je možno vydělit vztahy 4.27 a 4.28 objemem V a zapsat je ve tvaru pro koncentrace

$$c_R(t) = c_R(0) - r \cdot x, \quad (4.29)$$

$$c_P(t) = c_P(0) + p \cdot x, \quad (4.30)$$

kde $x = \xi/V$ je rozsah reakce vyjádřený pomocí koncentrace a jeho rozměr je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Rovnicím 4.27, 4.28, resp. 4.29, 4.30 říkáme rovnice látkové bilance.

4.4.3 Rychlostní rovnice a řád reakce

Rychlosti úbytku (resp. přírůstku) látek v určitém čase t závisí na reakčních podmínkách, tuto závislost vyjadřujeme pomocí tzv. rychlostní (neboli kinetické) rovnice. Tj. například pro úbytek vstupní látky A v chemické reakci probíhající dle rovnice 4.22 můžeme obecně psát

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = f(c_A(t), c_B(t), c_C(t), c_D(t), c_K(t), T(t)), \quad (4.31)$$

kde f je obecná funkce závislá na koncentracích vstupních a výstupních látek, které se v čase mění, případně i na koncentraci katalyzátoru c_K a dále na teplotě T , za níž reakce probíhá, která se může obecně v čase také měnit. Reakce, které lze

popsat jednou chemickou rovnicí (např. ve tvaru 4.22) a jednou rychlostní rovnicí (např. ve tvaru 4.31), nazýváme reakcemi jednoduchými.

Rychlostní rovnice se nejčastěji vyjadřují ve tvaru

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T(t)) \cdot c_A^\alpha(t) \cdot c_B^\beta(t) \dots, \quad (4.32)$$

kde $k(T(t))$ se tradičně nazývá rychlostní konstantou, která v sobě ovšem zahrnuje závislost na teplotě (která může být v čase proměnlivá), takže obecně konstantou být nemusí; exponenty (mocnitele) α, β, \dots se nazývají dílčími řády reakce vzhledem k látkám A, B, \dots ; tři tečky na konci vyjadřují, že obecně může být závislost složitější (například může hrát roli koncentrace katalyzátoru).

Dílčí řády reakce se stanovují na základě experimentů; bývají to celá čísla (ale ne vždy). Součet dílčích řádů

$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (4.33)$$

nazýváme (celkový) řád reakce.

V případě, že stechiometrický zápis chemické rovnice přesně vystihuje její mechanismus, nazýváme chemickou reakci reakcí elementární. U elementární reakce jsou dílčí řády rovny příslušným stechiometrickým koeficientům (tj. kdyby rovnice 4.22 popisovala elementární reakci, pak například $a = \alpha$) [11].

4.4.4 Reakce nultého řádu

Když rychlost reakce na koncentracích látek nezávisí (tj. $n = 0$), hovoříme o reakci nultého řádu, v takovém případě lze rychlost úbytku r_A vstupní látky A vyjádřit ve tvaru

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T(t)), \quad (4.34)$$

kde rozměr rychlostní konstanty $k(T(t))$ je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Za předpokladů, že reakce probíhá za konstantní teploty T , že neprobíhají jiné reakce a že na počátku jsou přítomny pouze vstupní látky a na konci pouze látky výstupní, pak integrováním této rovnice můžeme získat časovou závislost koncentrace c_A vstupní látky A ve tvaru

$$c_A(t) = c_A(0) - k(T) \cdot t, \quad (4.35)$$

kde $c_A(0)$ značí počáteční koncentraci vstupní látky A , $k(T)$ je rychlostní konstanta za teploty reakce T a t je čas. Je tedy vidět, že koncentrace výchozí látky je v případě reakce nultého řádu na čase lineárně závislá [31].

4.4.5 Reakce prvního řádu

Pokud reakce závisí na koncentraci jedné ze vstupních látek, a to s celkovým řádem reakce $n = 1$, nazýváme tuto reakci reakcí prvního řádu. Rychlost úbytku r_A vstupní látky A lze pak vyjádřit ve tvaru

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T(t)) \cdot c_A^1(t), \quad (4.36)$$

kde rozměr rychlostní konstanty $k(T(t))$ je s^{-1} .

Za předpokladů, že reakce probíhá za konstantní teploty T , že neprobíhají jiné reakce a že na počátku jsou přítomny pouze vstupní látky a na konci pouze látky výstupní, pak integrováním této rovnice můžeme získat časovou závislost koncentrace c_A vstupní látky A ve tvaru

$$c_A(t) = c_A(0) \cdot e^{-k(T)t}, \quad (4.37)$$

kde $c_A(0)$ značí počáteční koncentraci vstupní látky A , $k(T)$ je rychlostní konstanta za teploty reakce T a t je čas. Je vidět, že v případě reakce prvního řádu dochází k exponenciálnímu úbytku koncentrace vstupní látky A [11], [31].

4.4.6 Reakce pseudoprvního řádu

Někdy nastává situace, že jedna ze vstupních látek je ve velkém přebytku, a její koncentrace se tak v průběhu reakce téměř nemění. Uvažujme chemickou reakci druhého řádu ve tvaru



tj. $a = 1$, $b = 1$. Nechť platí pro dílčí řády reakce $\alpha = \beta = 1$, a tedy pro celkový řád reakce $n = \alpha + \beta = 2$. Nechť je počáteční koncentrace $c_B(0) \gg c_A(0)$. Koncentraci vstupní látky A v čase t můžeme vyjádřit ve tvaru

$$c_A(t) = c_A(0) - x, \quad (4.39)$$

kde x je rozsah reakce vyjádřený pomocí koncentrace. Podobně pro koncentraci vstupní látky B bude v čase t platit

$$c_B(t) = c_B(0) - x. \quad (4.40)$$

Vyjádříme-li z 4.39 x a dosadíme-li jej do 4.40, získáme

$$c_B(t) = c_B(0) - c_A(0) + c_A(t). \quad (4.41)$$

Jelikož platí 4.39 a $c_B(0) \gg c_A(0)$, platí také $c_B(t) \gg c_A(t) > 0$. Druhý a třetí člen lze tedy zanedbat a psát

$$c_B(t) \doteq c_B(0). \quad (4.42)$$

Rychlostní rovnice pro koncentraci vstupní látky A má za výše uvedených předpokladů tvar

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = k(T(t)) \cdot c_A(t) \cdot c_B(t), \quad (4.43)$$

při uvážení 4.42 lze napsat

$$k(T(t)) \cdot c_A(t) \cdot c_B(t) \doteq k(T(t)) \cdot c_A(t) \cdot c_B(0) = k_{pp}(T(t)) \cdot c_A(t), \quad (4.44)$$

kde jsme zavedli označení $k_{pp}(T(t)) = k(T(t)) \cdot c_B(0)$. Rovnici 4.43 pak můžeme napsat ve tvaru

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} \doteq k_{pp}(T(t)) \cdot c_A^1(t), \quad (4.45)$$

tato rovnice má tedy stejný tvar jako rovnice 4.36, i když jde ve skutečnosti o reakci druhého řádu, proto takovou reakci nazýváme reakcí pseudoprvního řádu. Podobně jako v případě reakce prvního řádu (viz vztah 4.37) integrováním vztahu 4.45 zjistíme, že koncentrace výchozí látky A v případě reakce pseudoprvního řádu v čase exponenciálně ubývá [11], [31].

4.4.7 Teplotní závislost rychlostní konstanty

Jak jsme uvedli dříve, rychlostní konstanta ve skutečnosti není konstantou a závisí na teplotě. Tvar této závislosti rychlostní konstanty k na teplotě T vystihuje tzv. Arrheniova rovnice

$$k(T) = A_k \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (4.46)$$

kde $A_k > 0$ je tzv. předexponenciální faktor, E_A je tzv. aktivační energie a $R \doteq 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ je molární plynová konstanta. Hodnota aktivační energie E_A představuje energii, kterou je nutno reagujícím částicím dodat, aby chemická reakce proběhla, a je pro elementární chemické reakce vždy kladná. Vzhledem k tomu je rychlostní konstanta rostoucí funkcí teploty, tj. při vyšších teplotách probíhají chemické reakce rychleji [11].

4.4.8 Ideální směs

Ideální směs neboli ideální roztok je zjednodušující model, který využíváme pro popis skutečných kapalných nebo pevných směsí. Ideální směsí rozumíme směs, jejíž vznik z čistých složek za konstantní teploty T a tlaku p není doprovázen žádnou změnou objemu V ani žádným tepelným jevem, a toto zároveň pro ideální směs musí platit v celém rozsahu koncentrací a pro široký obor teplot a tlaků. Skutečné směsi takovému modelu ideální směsi odpovídají jen s určitou přesností a v určitém rozsahu podmínek [11].

4.4.9 Chemická rovnováha

Ve velkém množství případů chemických rovnic nastává situace, že přeměna vstupních látek na výstupní je pouze částečná a její rozsah závisí na volbě reakčních podmínek (na teplotě, tlaku, vstupním složení systému). V takovém případě se v systému po určitém čase ustanoví tzv. chemická rovnováha, což je stav, v němž už se za daných podmínek dále nemění makroskopicky pozorovatelné složení systému. Tj. koncentrace jednotlivých složek systému (vstupních a výstupních látek) se ustálí na určitých rovnovážných hodnotách, které nazýváme rovnovážné koncentrace.

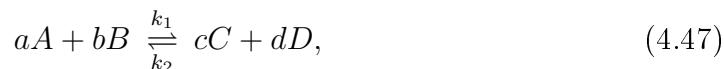
Chemická rovnováha je tedy příkladem dynamické rovnováhy: v systému mohou probíhat chemické reakce, ale probíhají tak, že makroskopicky pozorovatelné složení systému se nemění (tj. reakce, které způsobují vznik určitého množství látky A v určitém časovém úseku Δt jsou v rovnováze s reakcemi, při nichž se stejné množství látky A v témže časovém úseku spotřebuje).

Ještě se na rovnováhu podívejme z pohledu termodynamiky: z 2. věty termodynamické vyplývá, že Gibbsova volná energie G uzavřeného systému (tj. systému, který může s okolím vyměňovat energii, ale ne hmotu) při samovolných nerovnovážných chemických dějích za konstantní teploty T a konstantního tlaku p klesá a v rovnováze nabývá minima. Tj. rovnováhu lze charakterizovat jako stav systému, v němž jeho Gibbsova volná energie G nabývá minima [11].

4.4.10 Vratné reakce

Vratnými chemickými reakcemi rozumíme reakce, u nichž se v rovnovážném stavu nacházejí v nezanedbatelném množství jak vstupní látky (reaktanty), tak výstupní látky (produkty). Takové reakce probíhají obousměrně, tj. jak ve směru od vstupních látek k výstupním, tak ve směru opačném.

Příkladem chemické rovnice popisující vratnou reakci je rovnice



kde A, B představují vstupní látky a C, D výstupní látky; a, b, c a d jsou příslušné stechiometrické koeficienty. Zápis 4.47 dále vyjadřuje, že dopředná reakce (směrem od vstupních látek A, B k výstupním C, D) probíhá s rychlostí danou rychlostní konstantou k_1 a zpětná reakce (od C, D k A, B) s rychlostí danou rychlostní konstantou k_2 . (Přičemž máme na paměti, že ve skutečnosti jsou rychlostní konstanty závislé na teplotě T .)

Rychlost úbytku koncentrace c_A výchozí látky A je pak dána vztahem

$$r_A(t) = -\frac{dc_A(t)}{dt} = k_1(T(t)) \cdot c_A^\alpha(t) \cdot c_B^\beta(t) - k_2(T(t)) \cdot c_C^\kappa(t) \cdot c_D^\lambda(t), \quad (4.48)$$

kde c_L představuje koncentraci látky $L \in \{A, B, C, D\}$ a $\alpha, \beta, \kappa, \lambda$ příslušné dílčí řády reakce. Obdobné vztahy bychom mohli sepsat i pro ostatní látky účastnící se reakce [11].

4.4.11 Rovnovážné složení a rovnovážné koncentrace

Jak jsme zmínili dříve v kap. 4.4.9, ve stavu chemické rovnováhy se nemění složení systému, tj. ustanoví se určité rovnovážné složení systému a rovnovážné koncentrace jednotlivých přítomných látek (složek systému).

Například pro chemickou reakci popsanou rovnicí 4.47 je v rovnováze úbytek koncentrace vstupní látky A roven nule, tj. vztah 4.48 můžeme položit roven nule

$$r_A|_r = -\frac{dc_A(t)}{dt} \Big|_r = k_1(T) \cdot c_{A,r}^\alpha \cdot c_{B,r}^\beta - k_2(T) \cdot c_{C,r}^\kappa \cdot c_{D,r}^\lambda = 0, \quad (4.49)$$

kde symbolem $|_r$ míníme „za rovnováhy“ a $c_{L,r}$ značí rovnovážnou koncentraci látky $L \in \{A, B, C, D\}$.

Z tohoto vztahu můžeme vyjádřit poměry mezi rychlostními konstantami a rovnovážnými koncentracemi

$$\frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{c_{C,r}^\kappa \cdot c_{D,r}^\lambda}{c_{A,r}^\alpha \cdot c_{B,r}^\beta}. \quad (4.50)$$

Tento poměr je v případě ideálního roztoku a elementární reakce roven tzv. rovnovážné konstantě K [11].

Vzhledem k tomu, že látková množství (resp. koncentrace látek) jednotlivých složek jsou spolu svázány rovnicí 4.47 a rovnicemi látkové bilance 4.29, 4.30 (které

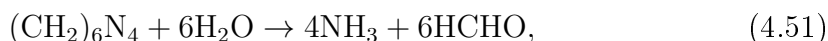
platí i pro vratné reakce), můžeme rovnici 4.50 převést na hledání rovnovážného rozsahu reakce vyjádřeného pomocí koncentrace x , a z něj pak pomocí bilančních rovnic určit rovnovážné složení systému.

V případě, že je hodnota rovnovážné konstanty K za daných podmínek větší než jedna, bude rovnováha nakloněna ve prospěch výstupních látek (produktů), v případě, že bude menší než jedna, bude nakloněna ve prospěch vstupních látek (reaktantů) [32].

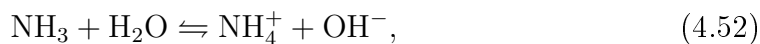
4.4.12 Chemické děje ve vodném roztoku pro přípravu nanotyček ZnO

Následující kapitola stručně pojednává o základních chemických dějích, které nastávají při přípravě nanotyček oxidu zinečnatého (ZnO) metodou CBD.

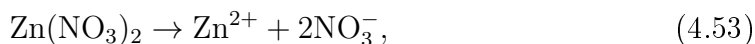
Jednou z možností, jak připravovat nanotyčky ZnO metodou CBD je využití krystalizace ZnO ve vodném roztoku dusičnanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a hexamethylentetraminu $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (zkráceně HMTA, neboli také urotropin). Vznik ZnO v roztoku pak můžeme zjednodušeně popsat pomocí následujících chemických reakcí:



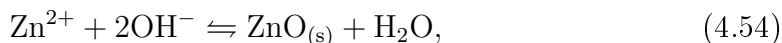
HMTA se ve vodě za zvýšené teploty rozkládá na amoniak (NH_3) a formaldehyd (HCHO).



amoniak reaguje s vodou za vzniku amonných kationtů a hydroxidových aniontů.



dusičnan zinečnatý ve vodě disociuje na zinečnaté kationty a dusičnanové anionty.



zinečnaté kationty reagují s hydroxidovými anionty za vzniku oxidu zinečnatého a vody. Tato rovnice představuje základní rovnici vyjadřující krystalizaci nanotyčky ZnO, což je vyznačeno dolním indexem (s) – vzniká ZnO v pevném skupenství (solid ZnO).

Dusičnan zinečnatý tedy představuje zdroj zinku a hexamethylentetramin zdroj hydroxidových aniontů pro růst nanotyčky [4], [8], [33].

Zmiňme, že v reakčním roztoku mohou být ionty zinku koordinovány různými molekulami. Ve vodném roztoku jsou koordinovány molekulami vody – hydrátovány, ovšem za přítomnosti dalších chemických látek mohou být koordinovány

odlišnými molekulami nebo také ionty (OH^- , NH_4^+ apod.), což může krystalizaci ovlivnit. Tzv. speciální diagramy, které ukazují rovnovážné složení roztoku za daného pH ovšem ukazují, že pro roztoky s počátečním poměrem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a HMTA 1:1, s koncentracemi okolo jednotek mM a pH v rozmezí 4 a 7 (tj. za podmínek v našich reaktorech) se zinek vyskytuje dominantně v podobě hydratovaných iontů [8], [9], [34], [35].

V případě, že se ve zvýšené míře vyskytují zinečnaté ionty koordinované hydroxidovými anionty, je možné, že dochází ke krystalizaci ZnO nepřímou cestou přes hydroxid zinečnatý [33], ovšem *in-situ* měření (tj. měření při růstu) svědčí o tom, že pro rozpětí počátečních koncentrací od 4,17 mM do 12,5 mM za reakční teploty 90°C ZnO krystalizuje přímo (tj. ne přes hydroxid) [8]. Je tedy pravděpodobné, že i za podmínek využitých v našich experimentech ZnO krystalizuje nejspíše přímo.

Krátce se zmiňme ještě o roli HMTA. Pro rozklad HMTA je třeba zvýšená teplota, za ní se pak prostupně rozkládá a poskytuje stabilní zdroj hydroxidových aniontů, a tak také udržuje stabilní pH roztoku. Na počátku experimentu, kdy je teplota nižší, tak rychle klesá pH roztoku, když teplota vzroste, vzroste rychlost rozkladu HMTA na hydroxidové ionty, a tedy postupně začne narůstat pH. Nakonec se hodnota pH ustálí, když se vyváží krystalizace ZnO a rozklad HMTA. V počáteční fázi krystalizace je tedy omezujícím vlivem koncentrace hydroxidových aniontů a až po určité době je omezující koncentrace zinečnatých kationtů. [8], [9]. (Pro dlouhé doby růstu je ovšem vliv počáteční fáze malý, tj. když je doba ohřevu krátká v porovnání s celkovou dobou.)

Dodejme ještě pozorování z dřívějších experimentů provedených na ústavu, za reakčních podmínek shodných s našimi experimenty (popsanými v 6) jen s vyšší teplotou 95°C , ukazují, že rovnovážná koncentrace zinečnatých iontů je za daných podmínek nižší než 0,1 mM, tj. nemá velký vliv na krystalizaci ZnO [9].

4.5 Vlastní růst krystalů

Tato kapitola stručně pojednává o mechanismech růstu krystalů v roztocích.

4.5.1 Přesycení

Hnací silou pro růst krystalů je přesycení $\Delta\mu$. To lze definovat pomocí vztahu

$$\Delta\mu(T,p) = \mu_L(T,p) - \mu_C(T,p) \quad (4.55)$$

kde μ_L je chemický potenciál mateřské fáze z níž krystal vzniká (tj. např. kapaliny) a μ_C je chemický potenciál krystalu za dané teploty T a tlaku p . Pro ideální roztok

lze přesycení přepsat ve tvaru

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{c}{c_r}, \quad (4.56)$$

kde $k_B \doteq 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, c je koncentrace rozpouštěné látky a c_r je rovnovážná koncentrace rozpouštěné látky. Tj. krystal roste, když je koncentrace rozpouštěné látky větší než její rovnovážná koncentrace.

V literatuře se můžeme setkat s různými definicemi přesycení roztoku. Jednou z nich je

$$\sigma = \frac{c - c_r}{c_r}, \quad (4.57)$$

veličinu σ také nazýváme relativní přesycení. Jinou definicí je přesycení Δc ve tvaru

$$\Delta c = c - c_r = c_r \sigma, \quad (4.58)$$

tyto vztahy jsou vzájemně převoditelné, jak je vidět ze vztahu 4.56 [34], [36], [37].

4.5.2 Nukleace

Není-li v systému (tj. např. v reaktoru s roztokem) na počátku růstu přítomen žádný krystal, musí vlastnímu růstu krystalu předcházet děj, který nazýváme nukleace. Hnací silou pro nukleaci je stejně jako pro růst krystalů přesycení $\Delta\mu$. Vysvětleme nukleaci za pomoci následujícího příkladu.

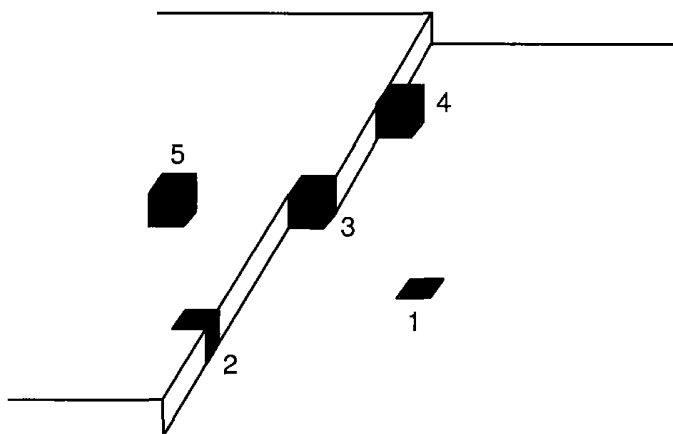
Mějme mateřskou fázi (tj. např. kapalinu, roztok), která je v nenasyceném stavu (což v případě roztoku odpovídá $\Delta c > 0$). V této fázi dochází vlivem náhodného tepelného pohybu k fluktuacím v hustotě částic (tzv. homogenní fluktuace), ovšem s určitou pravděpodobností může docházet i k fluktuacím heterogenním, tj. případům, kdy se změní shluk z neuspořádaného na uspořádaný, tj. objeví se zárodek krystalové mřížky, zárodek nové fáze – krystalu. Je-li fáze v nenasyceném stavu, tyto zárodky se opět rozpouští a krystal se nevytvoří.

Je-li ovšem systém v přesyceném stavu (tj. v případě roztoku $\Delta c > 0$), může se stát, že tyto zárodky dále rostou, až překročí určitou kritickou velikost (danou kritickým počtem částic), kterou nazýváme kritické jádro (nukleus) nové fáze (krystalu). Po překročení této velikosti je pravděpodobnost dalšího růstu větší než pravděpodobnost rozpuštění. Jádro tak může dále růst a vytvořit krystal. Jinými slovy, aby mohl nastat růst krystalu, je třeba překročit určitou kritickou energetickou (aktivační) bariéru, která je dána prací potřebnou pro vytvoření jádra o kritické velikosti.

V případě, kdy k nukleaci dochází v objemu mateřské fáze, nazýváme nukleaci homogenní. V případě, že dochází k nukleaci na částicích nečistot, iontech nebo cizích substrátech, nazýváme nukleaci heterogenní. K heterogenní nukleaci může docházet za nižšího přesycení, jelikož vlivem přítomnosti cizího objektu se sníží energetická bariéra potřebná pro vznik kritického jádra. Tj. povrch cizího objektu katalyzuje vznik zárodků [36], [34], [37].

4.5.3 Mechanismy růstu krystalů

Krystal roste prostřednictvím zabudování růstových jednotek (což mohou být např. atomy, ionty nebo molekuly) do krystalové mřížky. Představme si povrch krystalu, jak je vyobrazen na obr. 4.4. Atom může na povrchu krystalu zaujímat různé pozice, které jsou charakteristické mírou vazby atomu a krystalu (ta se navíc může pro různé krystalové plochy lišit). Energetická bariéra, kterou je nutno překonat pro zabudování růstové jednotky do krystalové mřížky (spojená se vznikem vazeb s atomy krystalu) se tedy také bude lišit podle toho, na jaké pozici se jednotka bude zabudovávat.



Obr. 4.4: Schematický pohled na povrch krystalu a různé pozice, které na něm může atom zaujímat.

1 – atom zabudovaný do povrchové krystalové roviny, 2– atom zabudovaný do hrany krystalové mřížky, 3 – atom zabudovaný do rohu krystalové mřížky, 4 – atom adsorbovaný na hranu mřížky, 5 – atom adsorbovaný na stěnu krystalu. Je zřejmé, že každý z těchto atomů je s krystalem vázán různou měrou, nejvíce atom 1, nejméně atom 5. Převzato z [36].

V roztocích navíc mohou být atomy (obecně růstové jednotky) koordinovány různými molekulami (nebo ionty), zejména molekulami rozpouštědla (tzv. solvatace, v případě vodného roztoku hydratace), a před zabudováním do krystalu je nutno tyto vazby rozbít (tzv. desolvatace). Desolvatace tedy představuje další energetickou bariéru, kterou je nutno před zabudováním atomu do krystalové mřížky překonat.

Na základě způsobu růstu krystalů můžeme rozlišovat různé mechanismy růstu viz obr 4.5. Za velmi nízkého přesycení není růst krystalu z ideálně rovného povrchu (fazety) krystalu v podstatě možný, jelikož vytvoření kritických jader na těchto stěnách je velmi nepravděpodobné.

Vyskytují-li se ovšem na povrchu krystalu šroubové dislokace, může krystal růst podél nich (vzhledem k různým orientacím těchto dislokací může ovšem dojít k zablokování růstu, a je tak třeba překročit určitou prahovou hodnotu přesycení $\Delta\mu_{th}$ [37]).

Pokud zvýšíme přesycení, může ve větší míře docházet ke vzniku kritických jader na fazetách krystalu, a může tak dojít k následnému růstu krystalu po vrstvách.

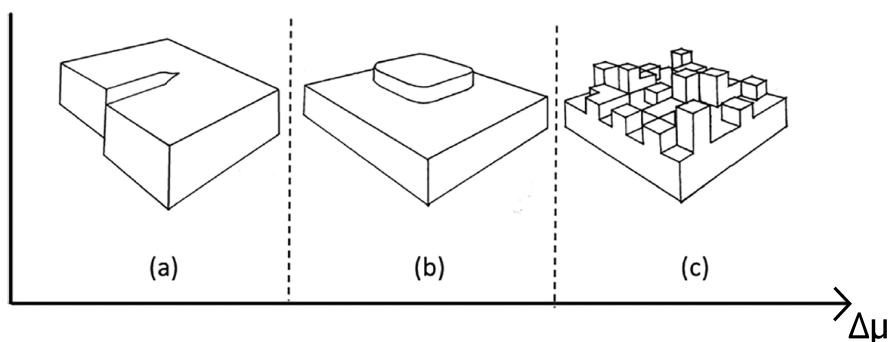
Je-li přesycení ještě vyšší, vzniká velké množství kritických jader, až do té míry, že je povrch krystalu na atomární úrovni hrubý, a je tak k dispozici velké množství pozic, kam se mohou růstové jednotky zabudovat, krystal roste pomocí „přímého zabudovávání“ růstových jednotek do krystalové mřížky.

Každý z těchto mechanismů je také charakteristický závislostí rychlosti růstu krystalu R na přesycení $\Delta\mu$, viz obr. 4.6 [36], [34], [37], [38].

4.5.4 Gibbsův-Thomsonův jev v roztoku

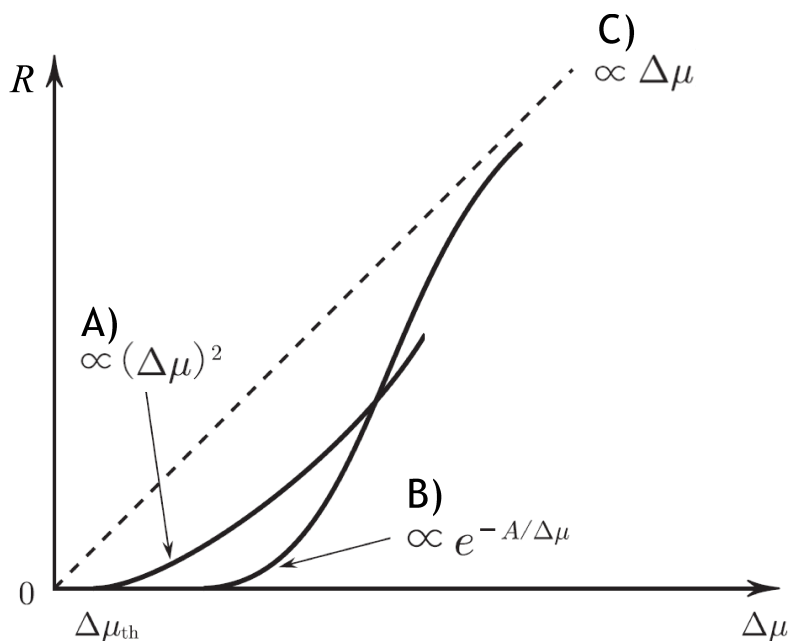
Zmiňme se ještě o jevu, který může ovlivňovat růst krystalů, a to zejména krystalů s malými rozměry (tj. v řádu mikrometrů a menších) za nízkých koncentrací prekurzorů (v jednotkách mM), a tedy za nízkých přesycení. Takovým jevem je Gibbsův-Thomsonův jev. Podstatou tohoto jevu je, že povrchová energie zakřiveného povrchu je vyšší než povrchová energie rovného povrchu. U krystalů s malými rozměry může tento rozdíl povrchové energie hrát významnou roli. Za výše uvede-ných podmínek pak může být růst krystalů významně závislý na jejich velikosti. A jsou-li jednotlivé krystaly nedaleko od sebe (v řádu stovek nm až jednotek μm), budou se moci vzájemně ovlivňovat.

Gibbsův-Thomsonův jev se v roztoku projevuje změnami lokální rovnovážné koncentrace prekurzoru v oblastech s výskytem krystalů rozdílné velikosti. Poměr



Obr. 4.5: Schematický pohled na různé mechanismy růstu krystalů v závislosti na přesycení $\Delta\mu$.

(a) za nízkého přesycení může krystal růst podél šroubových dislokací, (b) za vyššího přesycení může docházet ke vzniku kritických jader na stěnách (fazetách) krystalu a následnému růstu krystalu po vrstvách, (c) je-li přesycení ještě vyšší, vzniká velké množství kritických jader, až do té míry, že je povrch krystalu na atomární úrovni hrubý, a je tak k dispozici velké množství pozic, kam se mohou růstové jednotky zabudovat, krystal roste pomocí „přímého zabudovávání“ růstových jednotek do krystalové mřížky. Převzato z [38] a upraveno.



Obr. 4.6: Schematický pohled na závislost rychlosti růstu krystalu R na různých mechanismech růstu krystalů, a tedy i na přesycení $\Delta\mu$.

A) růst krystalu podél šroubových dislokací za nízkých přesycení (větších než je hodnota prahového přesycení $\Delta\mu_{th}$), B) růstu krystalu po vrstvách za vyššího přesycení, C) růst krystalu pomocí „přímého zabudovávání“ růstových jednotek do krystalové mřížky za ještě vyššího přesycení. Převzato z [37] a upraveno.

lokální koncentrace prekursoru c_R k rovnovážné koncentraci prekursoru na rovném povrchu krystalu $c_{r,+\infty}$ (kde je poloměr křivosti nekonečný) je nepřímo úměrný poloměru křivosti R povrchu krystalu, platí

$$\frac{c_R}{c_{r,+\infty}} \propto \frac{1}{R}, \quad (4.59)$$

kde symbolem \propto míníme „je úměrný“.

Tj. na menších krystalech, které mají více zakřivený povrch (poloměr křivosti je tam menší) je tento poměr koncentrací větší. Je-li v blízkosti krystalu s menšími rozměry (a větší křivostí) krystal s většími rozměry, vzniká mezi nimi koncentrační gradient. Vlivem tohoto gradientu vzniká difuzní tok prekursoru od menšího krystalu k většímu, vlivem čehož větší krystaly rostou rychleji. Příkladem tohoto jevu je tzv. Ostwaldovo zrání, při němž velké krystaly rostou na úkor malých [36], [37], [39].

4.6 Modely růstu nanotyček z roztoků

Na základě poznatků o růstu nanotyček z roztoků různé vědecké týmy a jednotlivci vytvořili různé modely růstu. Jelikož příprava nanotyček z roztoků je složitý proces, na kterém se podílí mnoho dějů (základní z nich jsme popsali dříve v kap. 4), z nichž několik doposud nebylo zcela objasněno, nejsou tyto modely dokonalé. Ovšem mohou za určitých zjednodušení a předpokladů přinést určitý vhled nebo představu o tom, jak růst nanotyček v roztoku probíhá. Mimo to některé přinášejí i kvantitativní odhad průběhu nárůstu délky nanotyček a dalších veličin.

Diplomová práce, kterou držíte v rukou, se snaží pomocí experimentů přinést další poznatky, které bude možné využít pro vysvětlení dalších částí růstového procesu a také pro určení vlivu reakčních podmínek na výsledné vlastnosti a tvar nanotyček a případně i dalších struktur připravovaných v roztocích.

V následujících dvou odstavcích stručně shrneme, jaké hlavní děje se v reaktoru při růstu nanotyček odehrávají a jak uchopit jejich popis.

Nanotyčky připravujeme na substrátu vloženém do reaktoru s reakčním roztokem. Reaktor může být buďto dávkový (bez kontinuálního přívodu čerstvého roztoku), nebo průtokový (s kontinuálním přívodem čerstvého roztoku). Po zahřátí roztoku na určitou teplotu začnou na substrátu (i volně v roztoku) růst nanotyčky. Růst nanotyček ovlivňují především transport růstových jednotek k nanotyčkám, chemické děje v roztoku a vlastní krystalizace nanotyček.

Jednou z možností, jak růst nanotyček v roztoku studovat, je zkoumat, který z jevů je pro růst určující. Na základě této úvahy byl vytvořen takzvaný reakčně/difuzně omezený model růstu (nebo také reakčně/transportně omezený; k transportu růstových jednotek může například v průtokovém reaktoru docházet i vlivem konvekce). Někdy se tento model nazývá i kineticky/transportně omezený, protože reakce se řídí určitou reakční kinetikou. Tento model uvažuje dvě základní skupiny dějů, které mají vliv na rychlost růstu nanotyček. První z nich jsou jevy spojené s transportem růstových jednotek v roztoku k nanotyčkám (difuze aj.) a druhou jsou reakce na povrchu nanotyčky, díky kterým se do nanotyčky zabudovávají růstové jednotky, a ona tak roste. Vzhledem k tomu, že pro růst nanotyčky jsou podstatné obě skupiny dějů, omezuje pomalejší z nich rychlost růstu nanotyčky. To, zda bude růst nanotyček omezený rychlostí reakcí nebo rychlostí transportu, záleží na reakčních podmínkách a také například na hustotě pokrytí substrátu nanotyčkami [40], [8], viz dále.

Nyní několik konkrétních modelů zabývajících se zejména přípravou nanotyček oxidu zinečnatého představíme podrobněji. V popisu využíváme vlastní značení veličin, aby v rámci této práce byla zachována srozumitelnost textu a modely se daly snadno porovnávat (značení veličin se tedy může lišit od původních značení používaných autory modelů).

4.6.1 Model Janice Boerckerové a kol.

Janice E. Boerckerová a kol. vytvořili jednoduchý 1D model pro zkoumání růstu nanotyček, který zahrnuje jak růst nanotyček podél c -osy, tak i kolmo na ni, tj. jak prodlužování, tak rozšiřování nanotyček [40], viz obr. 4.7. Využívali přitom poznatků získaných při přípravě nanotyček ZnO v dávkovém reaktoru. Růst řešili numericky. Vycházeli přitom z řešení difuzní rovnice za „kvaziustáleného“ stavu, tj. za předpokladu, že v jednom časovém kroku se považuje koncentrace prekurzoru ZnO v objemu za konstantní, a pak se vypočítává změna této koncentrace.

Za tohoto předpokladu pak lze z Fickových zákonů (viz vztahy 4.4, 4.7 a 4.8) odvodit, že se vlivem reakcí na povrchu nanotyček, které umožňují jejich růst, vytvoří nad nanotyčkami ochuzená oblast o tloušťce δ , v níž lineárně klesá koncentrace prekurzoru (tj. v případě růstu nanotyček ZnO zejména koncentrace zinečnatých iontů [33]) z objemové hodnoty c_o na hodnotu c_p , která je na povrchu nanotyček. Koncentrace na povrchu nanotyček c_p je pro růst nanotyček klíčová, neboť určuje rychlost růstu nanotyček ve směru c -osy R_h a ve směru radiálním R_r .

vztahy

$$R_h = \frac{dh}{dt} = \frac{k_z c_p}{\rho}, \quad (4.60)$$

$$R_r = \frac{dr}{dt} = \frac{k_r c_p}{\rho}, \quad (4.61)$$

kde k_z a k_r jsou rychlostní konstanty pro reakce 1. řádu na povrchu nanotyčky zodpovědné za růst ve směru c-osy, resp. v radiálním směru (tyto konstanty se obecně liší, proto může nanotyčka růst rychleji ve směru c-osy [40], navíc k_z může záviset na polaritě [41], tj. zda nanotyčka roste ve směru [0001] nebo [000 $\bar{1}$]), r je poloměr nanotyčky, h je její výška a ρ je molární hustota ZnO v mol · m⁻³. Řád reakcí byl stanoven na řád první (resp. pseudoprvní), a to z toho důvodu, že autoři pozorovali, že celková koncentrace zinku v roztoku ubývá exponenciálně a předpokládali, že takto ubývá i prekurzor ZnO [40]. (O reakcích prvního a pseudoprvního řádu blíže viz kap. 4.4.5 a 4.4.6)

Za výše uvedených předpokladů je možno získat hodnotu koncentrace prekurzoru na povrchu nanotyček z hodnoty koncentrace v objemu roztoku c_o s pomocí vztahu

$$c_p = \frac{c_o}{1 + \Phi}, \quad (4.62)$$

kde Φ je tzv. bezrozměrný Thieleho modul definovaný následujícím vztahem

$$\Phi = \frac{N\delta(k_z\pi r^2 + 2k_r\pi r h)}{D}, \quad (4.63)$$

kde N je plošná hustota pokrytí substrátu nanotyčkami (v m⁻²), δ je tloušťka ochuzené oblasti (v m), k_z a k_r jsou rychlostní konstanty pro reakce 1. řádu na povrchu nanotyčky zodpovědné za růst ve směru c-osy, resp. v radiálním směru, r je poloměr nanotyčky, h je její výška a D je difuzní koeficient prekurzoru v roztoku.

Růst nanotyček je potom dán vztahy pro rychlost růstu ve směru c-osy R_h a ve směru radiálním R_r , které získáme dosazením 4.62 a 4.63 do 4.60 resp. 4.61,

$$R_h = \frac{dh}{dt} = \frac{k_z c_o}{\rho(1 + \Phi)} = \frac{k_z c_o D}{\rho D + \rho N \delta (k_z \pi r^2 + 2k_r \pi r h)}, \quad (4.64)$$

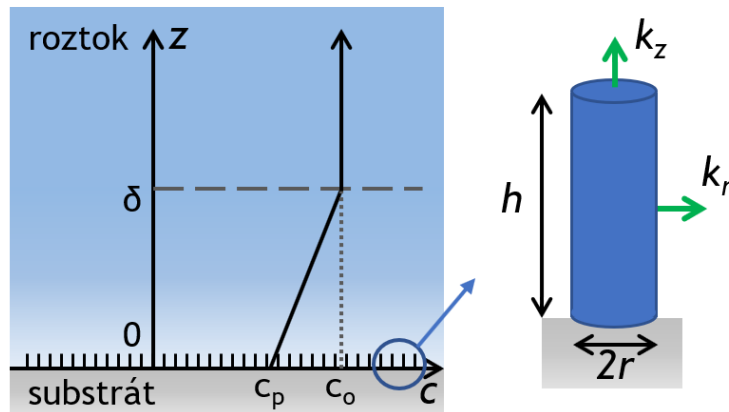
$$R_r = \frac{dr}{dt} = \frac{k_r c_o}{\rho(1 + \Phi)} = \frac{k_r c_o D}{\rho D + \rho N \delta (k_z \pi r^2 + 2k_r \pi r h)}. \quad (4.65)$$

Koncentrace prekurzoru ZnO v objemu c_o se také vyvíjí s časem, a to podle reakce (pseudo)prvního řádu popsané vztahem

$$\frac{dc_o}{dt} = -k c_o, \quad (4.66)$$

kde k je rychlostní konstanta popisující úbytek prekursoru ZnO v roztoku získaná experimentálně.

Je tedy vidět, že jak výška h , poloměr r , tak i Thieleho modul Φ , koncentrace prekursoru ZnO v objemu roztoku c_o i koncentrace prekursoru ZnO na povrchu nanotyček c_p jsou v čase proměnlivé. K vypočtení výšky h a poloměru r nanotyčky v závislosti na čase a počátečních podmínkách se pak použije numerický výpočet.



Obr. 4.7: Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného Janice Boerckerovou a kol. Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku, v jehož objemu daleko od substrátu je koncentrace prekursoru c_o , v blízkosti nanotyček se vytvoří ochuzená oblast o tloušťce δ , v níž se vytvoří koncentrační spád a na povrchu nanotyček se vlivem jejich růstu sníží koncentrace prekursoru na c_p . Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za váleček o poloměru r a výšce h . Rychlost jejího růstu ve směru c -osy určuje rychlostní konstanta k_z , rychlost růstu ve směru radiálním konstanta k_r . Podle [40], přeloženo a upraveno.

Zmiňme se ještě o homogenní nukleaci a růstu na homogenně nanukleovaných zárodcích: tento model v rámci ochuzené oblasti neuvažuje úbytek prekursoru ZnO vlivem homogenní nukleace a následného růstu nanotyček volně v roztoku. Tento úbytek lze totiž v podmínkách, pro něž byl model sestaven, dle autorů zanedbat. A to vlivem malého povrchu takovýchto nanotyček. Celkový povrch nanotyček vzniklých na homogenních zárodcích v rámci ochuzené vrstvy o tloušťce δ byl totiž v jejich případě nejméně $30\times$ menší než celkový povrch nanotyček rostoucích na substrátu (jímž byla zárodečná vrstva ZnO). Toto zjednodušení tedy není vždy možno provést (zejména na řídkce porostlých substrátech, kde je poměr povrchů menší). Celkově je ovšem homogenní i heterogenní vliv v tomto modelu zahrnut

ve vztahu 4.66 pro změnu koncentrace prekursoru ZnO v objemu roztoku c_o , a to pomocí experimentálně získané rychlostní konstanty k .

Tento model sice neobsahuje analytické řešení nárůstu délky a poloměru nanotyčky, ovšem umožňuje například popis charakteru růstu, tj. zda je růst difuzně nebo reakčně omezený. K určení charakteru růstu slouží Thieleho modul (definovaný vztahem 4.63). Při $\Phi = 1$ jsou vlivy omezení rychlosti růstu nanotyček rychlostí reakcí a rychlostí difuze rovnocenné. Pro $\Phi \gg 1$ je růst difuzně omezený. V tomto případě lze ve vztazích 4.64 a 4.65 nahradit $(1 + \Phi) \doteq \Phi$, tj.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_z c_o}{\rho(1 + \Phi)} \doteq \frac{k_z c_o}{\rho\Phi} = \frac{k_z c_o D}{\rho N \delta (k_z \pi r^2 + 2k_r \pi r h)} = f\left(\frac{1}{N}\right), \quad (4.67)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k_r c_o}{\rho(1 + \Phi)} \doteq \frac{k_r c_o}{\rho\Phi} = \frac{k_r c_o D}{\rho N \delta (k_z \pi r^2 + 2k_r \pi r h)} = f\left(\frac{1}{N}\right), \quad (4.68)$$

je tedy patrné, že rychlost růstu v difuzně omezeném režimu je nepřímo úměrná plošné hustotě pokrytí substrátu nanotyčkami N , tj. tam, kde je hustota vyšší, budou nanotyčky nižší (a užší).

Tj. máme-li pouze omezenou oblast, kde nanotyčky rostou, a okolí, kde nerostou, budou nanotyčky u kraje oblasti vyšší (a širší) než v jejím středu. To proto, že na kraji oblasti prudce klesá plošná hustota pokrytí nanotyčkami k nule. Fyzikálně je možné úkaz vysvětlit tím, že když je difuze omezujícím dějem, tak budou nanotyčky u kraje větší, protože mají k dispozici více růstových jednotek, a to protože jsou blíže k oblasti substrátu, kde se nespotřebovávají růstové jednotky na růst nanotyček.

Pro $\Phi \ll 1$ je růst reakčně omezený. V tomto případě lze Φ ve vztazích 4.64 a 4.65 zanedbat, tj.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_z c_o}{\rho(1 + \Phi)} \doteq \frac{k_z c_o}{\rho} \neq f\left(\frac{1}{N}\right), \quad (4.69)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k_r c_o}{\rho(1 + \Phi)} \doteq \frac{k_r c_o}{\rho} \neq f\left(\frac{1}{N}\right), \quad (4.70)$$

je tedy patrné, že růst v reakčně omezeném režimu není závislý na plošné hustotě pokrytí substrátu nanotyčkami N , tj. všechny nanotyčky budou stejně velké.

Z tvaru Φ (viz vztah 4.63) je také vidět, že ztenčí-li se ochuzená oblast (sníží-li se δ), zmenší se Thieleho modul Φ , a tudíž vzroste rychlost růstu nanotyček jak ve směru c -osy, tak ve směru kolmém (viz vztahy 4.64 a 4.65). K takovému ztenčení může dojít například vlivem konvekčního toku, tj. například mícháním roztoku

v dávkovém reaktoru nebo průtokem roztoku v průtokovém reaktoru. Oba tyto příklady nárůstu výsledné výšky nanotyček vlivem konvekčního toku byly opravdu pozorovány [40], [8]. Tloušťka ochuzené oblasti δ je pak závislá na rychlosti toku roztoku v podle přibližného vztahu

$$\delta \underset{\sim}{\propto} \frac{1}{\sqrt{v}} \quad (4.71)$$

kde v je rychlost toku roztoku, symbolem $\underset{\sim}{\propto}$ míníme „přibližně úměrná“ [36].

4.6.2 Model Jayce Chenga a kol.

Jayce J. Cheng a kol. vytvořili zjednodušený 1D model, který v podstatě vychází z modelu Janice Boerckerové. Ve svém modelu vlastně uvažují pouze růst ve směru c -osy; růst do šířky (ve směru kolmém na m -plochy) je v modelu také zahrnut, ovšem jen v podobě výsledné šířky nanotyček, jak vyplývá ze vztahů uvedených dále (z toho, co se můžeme v článku [35] popisujícím model dočíst, vyplývá, že je vlastně šířka nanotyček považována za neměnnou). Model byl vytvářen na základě experimentů provedených v průtokovém reaktoru (v podobě baňky s přívodem čerstvého ohřátého roztoku a odvodem přebytečného, blíže viz [35]), v němž byla udržována stálá koncentrace prekursorů ZnO. Díky tomu je i v modelu uvažována jejich stálá koncentrace, což umožňuje dále model zjednodušit. Konvekční tok roztoku v modelu zahrnut není.

V modelu je položena rovnost mezi difuzním tokem prekursorů k nanotyčkám a rychlostí povrchových reakcí R_p , při kterých se prekursorzy zabudovávají do nanotyčky (obdobně jako v modelu Janice Boerckerové [40]). Ovšem v modelu Jayce Chenga je určujícím parametrem pro růst nanotyček zvolen povrch c -ploch vystavených roztoku. Rychlost povrchových reakcí má v tomto modelu tvar

$$R_p = k_1 c_p S, \quad (4.72)$$

kde k_1 je rychlostní konstanta pro reakce 1. řádu na povrchu nanotyček, c_p je koncentrace prekursoru na povrchu nanotyček a veličina S je tzv. obsahový poměr (vrchního povrchu) c -ploch (anglicky c -plane (top surface) area ratio, nebo také surface coverage ratio – poměr pokrytí povrchu), která je definována vztahem

$$S = N \cdot S_{nt}, \quad (4.73)$$

kde N je plošná hustota pokrytí substrátu nanotyčkami a S_{nt} je (průměrný) obsah vrchního povrchu c -plochy nanotyčky, tj. té c -plochy, která je vystavena roztoku

a probíhají na ní reakce umožňující růst nanotyčky. Tato veličina tedy v modelu Janice Boerckerové (který uvažuje zjednodušení v podobě válcové nanotyčky) odpovídá členu

$$N \cdot \pi \cdot r^2 = N \cdot S_{nt} = S. \quad (4.74)$$

Rychlost povrchových reakcí R_p je pak dána do vztahu s rychlostí růstu nanotyček

$$R_p = R_h \rho S, \quad (4.75)$$

kde R_h je rychlost růstu nanotyček ve směru c-osy, ρ je molární hustota ZnO a S je obsahový poměr c-ploch.

Za předpokladu ustálené difuze (tj. když se difuzní tok v čase nemění) je pak možno hodnotu koncentrace prekursoru na povrchu nanotyček c_p určit z koncentrace prekursoru v objemu c_o (jako v modelu Janice Boerckerové)

$$c_p = \frac{c_o}{1 + \Phi}, \quad (4.76)$$

kde Φ je bezrozměrný Thieleho modul definovaný ovšem na rozdíl od modelu Janice Boerckerové vztahem

$$\Phi = \frac{S \delta k_1}{D}, \quad (4.77)$$

kde S je obsahový poměr c-ploch, δ je tloušťka ochuzené oblasti a k_1 je rychlostní konstanta pro reakce 1. řádu na povrchu nanotyček.

S využitím vztahů 4.72, 4.75, 4.76 a 4.77 pak lze získat výsledný tvar pro rychlost růstu nanotyček ve směru c-osy

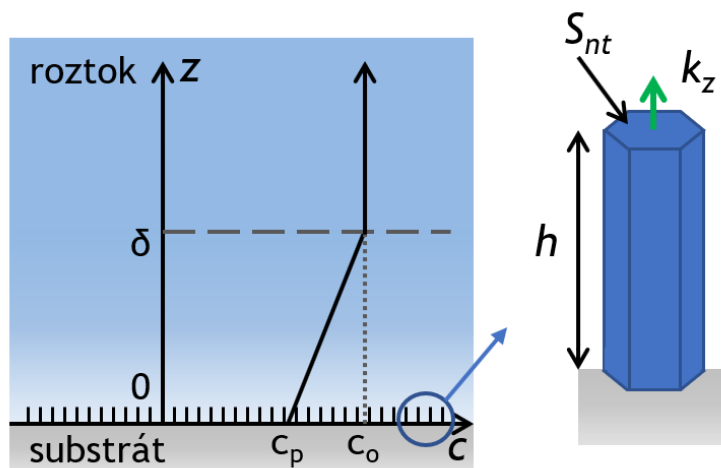
$$R_h = \frac{k_1 c_o}{\rho(\Phi + 1)} = \frac{k_1 c_o D}{\rho D + \rho S \delta k_1}. \quad (4.78)$$

Zastavme se nyní ovšem nad tím, co a jak vlastně přesně model popisuje. Model vychází z experimentálních pozorování výšky nanotyček h a obsahového poměru c-ploch S , které byly naměřeny na konci experimentu, po růstu. Nikde není zmíněno, že by bylo měření prováděno i v průběhu, a lze tak usoudit, že rychlost růstu nanotyček ve směru c-osy R_h byla získána prostým vydělením výsledné výšky nanotyček h dobou růstu t_r , tj.

$$R_h = \frac{h}{t_r}. \quad (4.79)$$

Tedy R_h je vlastně průměrná rychlost růstu a je pro dané podmínky růstu konstantou. Obsahový poměr c-ploch S je v případě takto definované rychlosti růstu za předpokladu ustálené difuze v průběhu růstu nutně považován za konstantní, jak vyplývá i ze vztahů 4.77 a 4.78. Tj. popis růstu nanotyček ve směru kolmém na

m-plochy vlastně v modelu zahrnut není a rychlostní konstanta pro reakce 1. řádu na povrchu nanotyček k_1 splývá s rychlostní konstantou 1. řádu pro růst ve směru c -osy k_z . Schematické vyobrazení modelu je na obr. 4.8.



Obr. 4.8: Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného Jaycem Chengem a kol. Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku, v jehož objemu daleko od substrátu je koncentrace prekursoru c_o , v blízkosti nanotyček se vytvoří ochuzená oblast o tloušťce δ , v níž se vytvoří koncentrační spád a na povrchu nanotyček se vlivem jejich růstu sníží koncentrace prekursoru na c_p . Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za hranol o výšce h , který může mít obecný průřez o obsahu S_{nt} (v případě ZnO např. šestiúhelníkový). Rychlost jejího růstu ve směru c -osy určuje rychlostní konstanta k_z . Podle [35], přeloženo a upraveno.

Zmiňme ještě, že zjednodušení sice v něčem ubírají modelu vypovídající hodnotu, na druhou stranu ale umožňují najít analytické řešení časového vývoje výšky nanotyčky h ve tvaru

$$h(t) = \int_0^t R_h d\tau = \int_0^t \frac{k_1 c_o D}{\rho D + \rho S \delta k_1} d\tau = \frac{k_1 c_o D t}{\rho D + \rho S \delta k_1}. \quad (4.80)$$

Využili jsme přitom vztahu 4.78 při uvážení 4.79.

Modely Boerckerové [40] a Chenga [35] jsou tedy celkově do značné míry podobné, ovšem druhý model se liší v následujícím:

- popisuje pouze růst nanotyček ve směru c -osy,
- využívá proto jinak definovaný Thieleho modul,

- v souvislosti s popisem experimentů prováděných v průtokovém reaktoru uvažuje časově neproměnlivou koncentraci v objemu roztoku c_o a ustálený stav difuze (tj. ne kvaziustálený),
- díky zjednodušením a ustálenému stavu difuze poskytuje analytické řešení časového vývoje výšky nanotyčky.

4.6.3 Model Clémenta Lauseckera a kol.

Dalším 1D modelem popisujícím přípravu nanotyček z roztoku je model Clémenta Lauseckera a kol. [42]. Tento model se snaží popsat dávkový reaktor, v němž v čase ubývá koncentrace prekursoru, a to vlivem růstu nanotyček na substrátu (na rozdíl od modelu Jayce Chenga [35], který uvažuje ustálený stav v průtokovém reaktoru). Od modelu Janice Boerckerové [40] se model Clémenta Lauseckera liší zejména v tom, že řeší za určitých zjednodušení časový průběh růstu analyticky.

Podívejme se nejprve na schematické vyobrazení modelu na obr. 4.9. Tento model uvažuje reaktor, který v kladném směru osy z není omezený, a v němž je v $z = 0$ umístěn substrát, na kterém rostou nanotyčky. Model hledá řešení časového vývoje prostorového rozložení koncentrace prekursoru $c(z,t)$ v reaktoru. Vychází přitom z difuzní rovnice v podobě 2. Fickova zákona (viz vztah 4.8) v jednom rozměru s jednou počáteční podmínkou a dvěma okrajovými podmínkami. Reaktor je tedy popsán následujícími vztahy (jejich význam popíšeme vzápětí),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (4.81)$$

$$c(z,0) = c_o, \quad (4.82)$$

$$c(+\infty,t) = c_o, \quad (4.83)$$

$$J_d(0,t) = -D \frac{dc}{dz}(0,t) = -k_z S (c(0,t) - c_r) = -J_r(0,t). \quad (4.84)$$

Vztah 4.81 je 2. Fickovým zákonem popisujícím difuzi v jednom rozměru pro konstantní difuzní koeficient D prekursoru ve vodném roztoku.

Vztah 4.82 udává počáteční podmínku, v čase $t = 0$ je celý reaktor naplněn roztokem o koncentraci $c(z,0) = c_o$.

Vztah 4.83 je horní okrajovou podmínkou, která říká, že daleko od substrátu (v $z = +\infty$) je časově neměnná koncentrace prekursoru c_o .

Poslední vztah 4.84 je okrajovou podmínkou na rozhraní nanotyček s roztokem a popisuje, že v $z = 0$ je umístěn substrát, na němž rostou nanotyčky (vzhledem k tomu, že nanotyčky jsou malé (s výškou v řádu mikrometrů), model

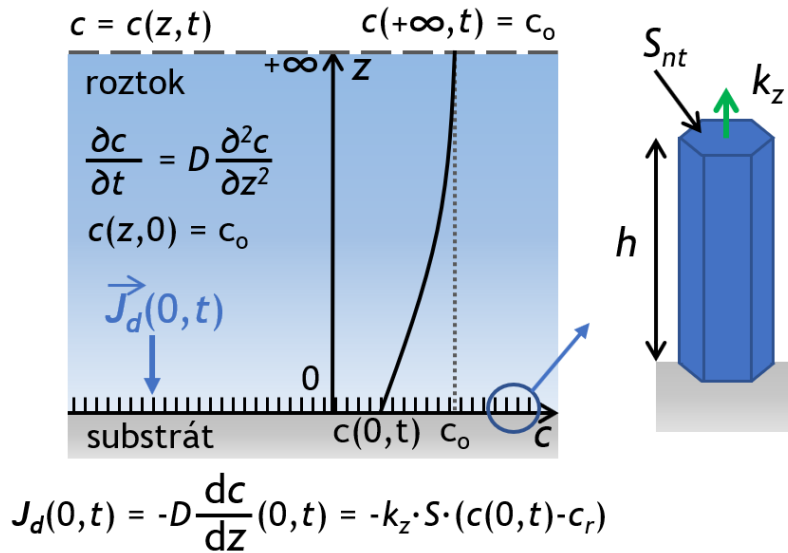
zanedbává, že se s růstem poloha vrchního povrchu (c-ploch) nanotyček pomalu mění). Vlivem růstu nanotyček, při kterém se do nich zabudovávají růstové jednotky, klesá koncentrace prekurzoru v okolí povrchu nanotyček, což má za následek vznik difuzního toku prekurzoru J_d k povrchu nanotyček. Difuzní tok J_d je z 1. Fickova zákona (viz vztah 4.4) úměrný záporně vzatému koncentračnímu gradientu. Tento difuzní tok se pak na povrchu nanotyček (v $z = 0$) až na znaménko shoduje s molárním tokem J_r , který popisuje reakce na povrchu nanotyček, díky nimž nanotyčky rostou. Jejich znaménka se ovšem liší, jelikož koncentrace ubývá proti směru osy z (gradient mívá ve směru z , difuzní tok proti směru z), zatímco nanotyčka roste ve směru osy z . Molární tok J_r je popsán rychlostní konstantou 1. řádu k_z pro růst ve směru c-osy, obsahovým poměrem c-ploch S a koncentrací prekurzoru, o níž je roztok na povrchu nanotyček přesycen (tj. přesycením – supersaturací), která je ve tvaru $c(0,t) - c_r$, kde c_r je rovnovážná koncentrace prekurzoru za daných podmínek v roztoku.

Zde podotkněme, že v modelu Clémenta Lauseckera je uváženo, že na růst nanotyček může být využito nejvýše takové množství prekurzoru, při němž nepoklesne jeho koncentrace pod hodnotu rovnovážné koncentrace v roztoku, tj. účinek na růst nanotyček má jen určitá část koncentrace prekurzoru, pouze ta, o níž je roztok přesycen. Toto snížení účinku koncentrace prekurzoru je stručně diskutováno i v modelu Janice Boerckerové [40], i když v něm v prvním přiblížení není zahrnuto. Často je ovšem hodnota rovnovážné koncentrace nízká, a v tom případě je možno tento vliv v prvním přiblížení zanedbat [9].

Na rozdíl od modelu Janice Boerckerové ovšem tento model pro jednoduchost nezahrnuje růst nanotyček do šířky (ve směru kolmém na m-plochy). Díky tomu pak může popisovat povrchové reakce pomocí neměnné hodnoty S a řešení rovnice se značně zjednoduší.

Zdůrazněme ještě, že v modelu Clémenta Lauseckera není uvažována homogenní nukleace a následný růst nanotyček v objemu roztoku, které by způsobovaly další úbytek koncentrace prekurzoru v roztoku. Toto zjednodušení je možné provést pro vysoké hodnoty $\text{pH} \doteq 11$, v nichž jsou tyto jevy potlačeny [42]. V případě, kdy jsou tyto jevy zanedbatelné (např. za nižších hodnot pH), toto zjednodušení může přinést značnou chybu (Clément Lausecker a kol. v tomto případě uvažují, jakoby snížení přesycení proběhlo naráz na počátku experimentu, obecně by ovšem bylo potřeba zahrnout další úbytek koncentrace do rovnic).

Jednotlivé nanotyčky jsou v modelu popsány neměnným obsahem svého průřezu S_{nt} a časově proměnlivou výškou h .



Obr. 4.9: Schéma 1D modelu růstu nanotyček vytvořeného C. Lauseckerem a kol. Nanotyčky rostoucí na substrátu v roztoku v reaktoru, který v kladném směru osy z není omezený. Daleko od substrátu (v $z = +\infty$) je časově neměnná koncentrace prekursoru c_0 , vlivem růstu nanotyček na substrátu se v reaktoru vytvoří koncentrační gradient a koncentrace na povrchu nanotyček se sníží na hodnotu $c(0, t)$. Model řeší difuzní rovnici pro rozložení koncentrace c v prostoru a čase $c = c(z, t)$ v podobě 2. Fickova zákona s počáteční podmínkou $c(z, 0) = c_0$, tj. že na počátku je koncentrace prekursoru v celém reaktoru rovna hodnotě c_0 . Okrajovými podmínkami jsou neměnnost koncentrace v nekonečnu a difuzní tok prekursoru k povrchu nanotyček $\vec{J}_d(0, t)$, který se spotřebovává na povrchové reakce umožňující růst nanotyček.

D – difuzní koeficient prekursoru ve vodném roztoku, k_z – rychlostní konstanta určující rychlost povrchových reakcí, S – obsahový poměr c-ploch, c_r – rovnovážná koncentrace prekursoru v roztoku.

Vlevo je zjednodušený pohled na nanotyčku a její růst, nanotyčka je považována za hranol o výšce h , který může mít obecný průřez o obsahu S_{nt} (v případě ZnO např. šestiúhelníkový). Rychlost jejího růstu ve směru c -osy určuje rychlostní konstanta k_z . Podle [42], přeloženo a upraveno.

Řešením rovnice 4.81 s podmínkami danými rovnicemi 4.82, 4.83 a 4.84 v Laplaceově obraze a zpětným převedením inverzní Laplaceovou transformací našli Clément Lausecker a kol. řešení pro rozložení koncentrace prekursoru v reaktoru v prostoru a čase ve tvaru

$$c(z,t) = (c_o - c_r) \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{k_z S z + (k_z S)^2 t}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \frac{k_z S \sqrt{t}}{\sqrt{D}} \right) \right] + c_r, \quad (4.85)$$

kde erf a erfc jsou chybová a komplementární (doplňková) chybová funkce definované vztahy

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-v^2} dv, \quad (4.86)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-v^2} dv, \quad (4.87)$$

tj. jde vlastně o integrály z Gaussovy funkce.

Časovou závislost rychlosti růstu nanotyčky ve směru c-osy R_h lze pak získat ze vztahu

$$R_h(t) = \frac{k_z (c(0,t) - c_r)}{\rho}, \quad (4.88)$$

dosazením za $c(0,t)$; ρ je molární hustota ZnO. Dosazením získáme

$$R_h(t) = \frac{k_z (c_o - c_r)}{\rho} \exp \left(\frac{(k_z S)^2 t}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k_z S \sqrt{t}}{\sqrt{D}} \right). \quad (4.89)$$

Ze vztahu pro $R_h(t)$ je možno integrací v čase získat časovou závislost výsledné výšky nanotyčky

$$h(t) = \int_0^t R_h(\tau) d\tau = \frac{(c_o - c_r) D}{\rho k_z S^2} \left[\exp \left(\frac{(k_z S)^2 t}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{k_z S \sqrt{t}}{\sqrt{D}} \right) + 2k_z S \sqrt{\frac{t}{D\pi}} - 1 \right]. \quad (4.90)$$

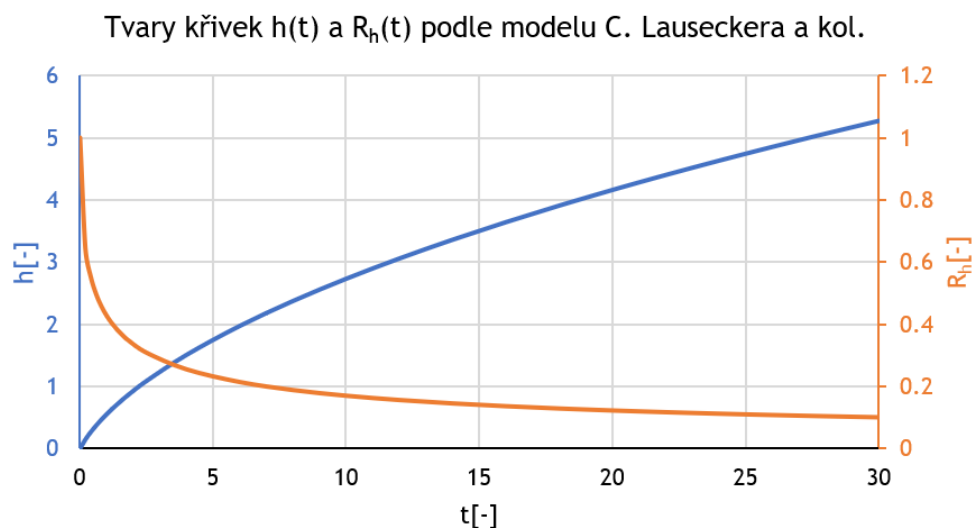
Navíc je třeba uvážit, že rychlostní konstanta k_z se pro různé teploty T liší, tj. $k_z = k_z(T)$, podobně difuzní koeficient D , blíže viz [42] a vztah 4.9.

Obecný tvar křivek popisujících časovou závislost rychlosti růstu nanotyček R_h a výšky nanotyček h , tj. funkcí

$$R_h(t) = A \left[\exp(Bt) \operatorname{erfc}(\sqrt{Bt}) \right], \quad (4.91)$$

$$h(t) = \int_0^t R_h(\tau) d\tau = \frac{A}{B} \left[\exp(Bt) \operatorname{erfc}(\sqrt{Bt}) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Bt} - 1 \right], \quad (4.92)$$

je pro lepší představu vyobrazen na obr. 4.10 (kde je zvoleno $A = B = 1$). Je vidět, že na rozdíl od modelu Jayce Chenga [35] rychlost růstu nanotyček v čase klesá, vlivem čehož výška nanotyček nelineárně roste, takový jev lze opravdu v dávkovém reaktoru pozorovat, navíc pro určité podmínky (zejména pro zmíněné vysoké hodnoty pH) mohou tyto nelineární časové závislosti poměrně zdařile odpovídat naměřeným hodnotám výšky nanotyček h v závislosti na čase t [42].



Obr. 4.10: Obecné tvary křivek časové závislosti výšky nanotyček $h(t)$ a rychlosti růstu ve směru c-osy $R_h(t)$ daných vztahy 4.91 a 4.92 podle modelu C. Lauseckera a kol. (Zde zvoleno pro ilustraci $A = B = 1$). Podle [42].

Shrňme tedy základní charakteristiky tohoto modelu:

- popisuje dávkový reaktor s úbytkem koncentrace prekursoru v čase,
- uvažuje pouze úbytek vlivem růstu nanotyček na substrátu, obecně neuvažuje homogenní nukleaci a následný růst nanotyček v roztoku (to je umožněno díky vysokým hodnotám pH),
- zahrnuje pouze růst nanotyček ve směru c-osy, růst v radiálním směru (kolmo na m-plochy) nezahrnuje,
- poskytuje analytické řešení časového vývoje rozložení koncentrace prekursoru v reaktoru, rychlosti růstu nanotyček a jejich výšky,
- rychlost růstu nanotyček vlivem poklesu koncentrace prekursoru postupně klesá, vlivem čehož výška nanotyček nelineárně roste,

- model uvažuje, že na růstu nanotyček se může podílet pouze to množství prekursoru, o němž je roztok přesycen.

4.6.4 Diskuze k modelům a jejich uplatnění v různých reaktorech

Jak je vidět na zmíněných modelech, každý z nich některé jevy zahrnuje a některé zanedbává, což poskytuje určité výhody a nevýhody. Pro popis růstu nanotyček v dávkovém reaktoru se hodí model Janice Boerckerové [40], a to zejména v případě, že nelze zanedbat homogenní nukleaci a následný růst nanotyček v celém objemu roztoku, anebo když nelze zanedbat růst nanotyček v radiálním směru. Tento model ovšem na druhou stranu neposkytuje analytické řešení časového vývoje růstu nanotyček.

Když výše uvedená zanedbání provést lze, je výhodné použít model Clémenta Lauseckera [42], který poskytuje i analytické řešení časového vývoje růstu nanotyček.

V případě průtokového reaktoru, v němž udržujeme neměnnou koncentraci prekursoru v objemu, lze použít model Jayce Chenga [35], který poskytuje analytické řešení, ovšem zanedbává růst nanotyček v radiálním směru. Případně lze využít upravený model Janice Boerckerové [40] (tj. včetně zahrnutí radiálního růstu), v němž budeme uvažovat ustálený stav, a ne pouze kvaziustálený, tj. budeme uvažovat neměnnou koncentraci prekursoru v objemu.

Je-li ovšem průtokový reaktor zkonstruován v podobě úzkého kanálu, jímž je hnán roztok, bude hrát významnou roli konvekční tok roztoku, který není ani v jednom z těchto modelů zahrnut. Výše uvedené modely bude možno použít v určitém přiblížení pouze pro malou oblast u vstupu do reaktoru, kam přichází čerstvý roztok. Dále po proudu bude roztok ovlivněn tím, že prochází vlastním reaktorem, v němž probíhají určité děje (jako například difuze, nukleace nanotyček, a to jak heterogenní, tak často i homogenní, růst nanotyček na substrátu i v objemu roztoku a podobně). Pro takové případy je třeba vytvářet obecnější modely. (Nebo také v případě, že nás zajímají i jiné vlastnosti nanotyček, než jen jejich výška a šířka.)

Vytvářením nových modelů se tato práce nezabývá, ovšem experimenty, které jsme v jejím rámci uskutečnili, bude možno využít pro vytváření a odlaďování takovýchto modelů. Následně by společně tyto a další experimenty ve spolupráci s novými modely mohly umožnit lepší porozumění jevům probíhajícím při růstu nanotyček a vlivu nejrůznějších růstových podmínek na nukleaci a růst nanotyček (a dalších nanostruktur).

5 Interakce fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou

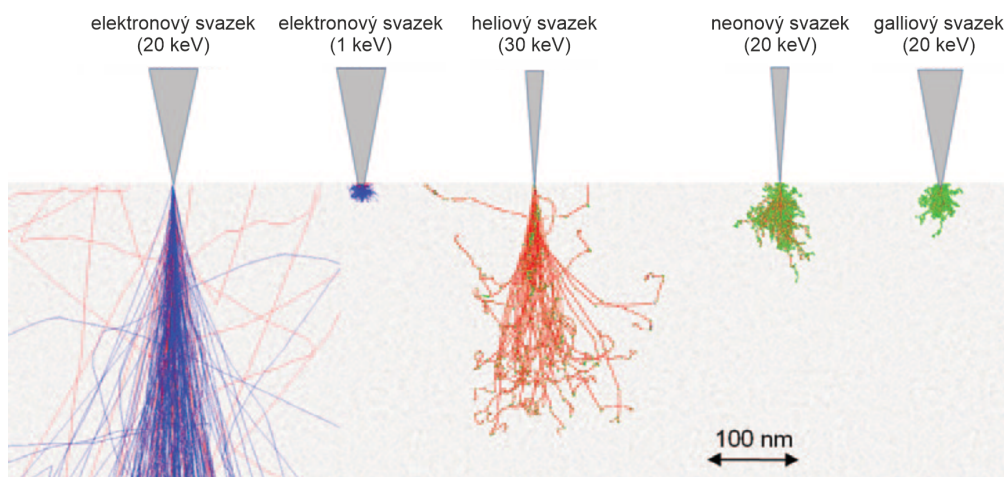
V této kapitole se zabýváme interakcí fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou. Cílem této kapitoly je podat základní představu o jevech, které mohou nastávat při působení iontového svazku na substrát při iontové litografii.

Jak již bylo zmíněno, v této práci využíváme poznatků, jež jsme získali v rámci práce na výzkumném úkolu [1]. Proto byly některé části této kapitoly přejaty z výzkumného úkolu a označeny [1], případně doplněny o nové poznatky a vlastní simulaci.

Při dopadu svazku na vzorek dochází k mnoha interakcím mezi urychlenými nabitými částicemi svazku a částicemi, které tvoří vzorek. Dochází k rozptylu, pružným a nepružným srážkám, k vychylování letících částic z původního směru a také vyrážení částic ze vzorku. Pro převládající druh rozptylu je velmi důležitá hmotnost urychlených částic [43], [1].

5.1 Interakce iontového svazku se vzorkem

Jsou-li dopadajícími částicemi urychlené ionty, rozptyl nastává zejména na jádrech atomů vzorku [44]. To je důsledkem vyšší hmotnosti iontů, elektrony ve vzorku ovlivňují dráhu urychlených iontů jen slabě, tj. slabým vychýlením a malými ztrátami energie. Pro ionty s nižší hmotností, jako jsou ionty helia, začnou rozptylové jevy převládat až po tom, co ionty ztratí většinu své energie, díky čemuž zůstává heliový svazek i po určitou vzdálenost od dopadu ve vzorku poměrně kolimovaný (málo rozbíhavý). Naproti tomu těžší ionty, jako například ionty neonu a gallia jsou výrazně rozptylovány na jádrech atomů hned po dopadu na vzorek. Výrazné uplatnění rozptylových jevů se projeví náhlými změnami směru letu částic. V případě rozptylu iontů na atomových jádrech vzorku vede interakce na posun atomů z jejich původních poloh, obojí lze vidět na obr. 5.1. Vzhledem ke své hmotnosti mohou urychlené ionty předat částicím substrátu dostatečné množství kinetické energie na to, aby byly částice substrátu vytrženy ze substrátu. Tímto způsobem je možno substrát opracovávat. Mluvíme o odprašování vzorku (sputtering). Zpětný odraz dopadajících iontů je také možný, ovšem v případě, že jsou dopadající částice těžší než částice vzorku, je jeho pravděpodobnost nízká, jak je vidět v tab. 5.1 [43], [1].



Obr. 5.1: Simulace trajektorií částic různých druhů svazků (zleva 1. a 2. jsou elektronové, další jsou iontové) s různými urychlovacími napětími, které dopadají na hliníkový vzorek. Trajektorie elektronů jsou znázorněny modře, trajektorie zpětně odražených elektronů červeně. Trajektorie iontů jsou znázorněny také červeně, trajektorie interagujících atomů vzorku jsou znázorněny zeleně. Převzato a přeloženo z [43], [1]

Druh iontu	U [kV]	Y_B [iontů/ion]	Y [atomů/ion]
heliový kation	30	0,0093	0,06
neonový kation	30	0,0075	1,78
galliový kation	30	< 0,0001	3,90

Tab. 5.1: Výtěžek zpětně rozptýlených iontů Y_B (Backscatter Yield), tj. podílové zastoupení iontů, které se od vzorku rozptýlí zpět, a výtěžek odprášených atomů Y (Sputtering Yield), tj. počet atomů, které se průměrně odpráší ze vzorku na jeden dopadající ion; v závislosti na druhu dopadajících iontů urychlených napětím U . Je uvažován kolmý dopad. Vzorek je z hliníku. Data získána z počítačové simulace. Podle [43]. Převzato z [1].

5.2 Vliv působení svazku na vzorek

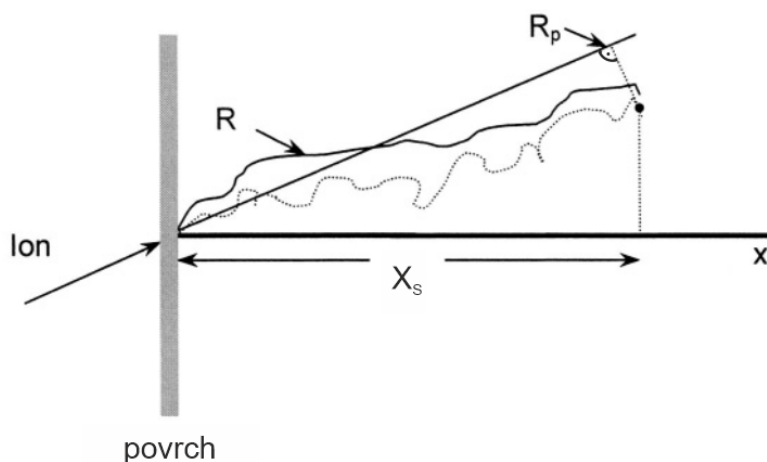
Působením těchto interakcí a srážek vzniká tzv. interakční objem, tj. oblast vzorku ovlivněná dopadajícími částicemi (ionty). V interakčním objemu vznikají detekovatelné signály, například se zde uvolňují tzv. sekundární (druhotné) elektrony, které můžeme využít pro zobrazování mikroskopem, a další signály. Působením srážek a interakcí nakonec dopadající částice (ionty), které se zpětně neodrazily, ztratí svou kinetickou energii a zůstanou ve vzorku v určité vzdálenosti pod povrchem (pokud tedy není například jejich energie natolik vysoká, že projdou vzorkem skrz). Tyto

částice v materiálu vzorku vytvářejí mechanické napětí a také mohou ovlivňovat jeho elektrické, chemické a optické vlastnosti. Což může být žádoucí, zanedbatelné nebo i nežádoucí. Závisí to na druhu částic svazku (tj. jaký iontový svazek volíme) i vzorku a na jeho využití (například pro polovodičové součástky může být tento jev nežádoucí) [43], [1].

5.3 Popis interakce pomocí veličin

Můžeme zavést vícero veličin pro popis vzájemné interakce svazku se substrátem. Čerpáme zvláště z [44], [1].

V případě dopadu iontu nebo jiné částice na vzorek bývá výhodné zavést veličiny týkající se vzdáleností popisující jejich zabudování do substrátu. Definuje se dosah částice (range) R jako dráha, kterou částice urazí pod povrchem vzorku, než ztratí svou energii a zůstane ve vzorku zabudována. Dále se definuje průmět dosahu (projected range) R_P , jako průmět dosahu R do směru daného úhlem dopadu částice. Důležitou veličinou je hloubka vniku neboli hloubka zabudování (implant depth) X_S , což je průmět dosahu R do směru kolmého k povrchu, viz také obr. 5.2, podle [44], [1].



Obr. 5.2: Veličiny popisující zabudování iontu do vzorku.

Dosah R – dráha, kterou ion urazí ve vzorku;

průmět dosahu R_P – průmět R do směru daného úhlem dopadu částice;

hloubka vniku X_S – průmět R do směru kolmého k povrchu. Upraveno a přeloženo z [44].

Převzato z [1].

Pro popis odprašování vzorku iontovým svazkem se zavádí veličina Y , výtěžek odprašování (výtěžek odprašených atomů, případně jiných částic), tzv. Sputtering

Yield. Y je definován jako průměrný počet odprášených atomů (případně jiných částic) na jeden dopadající ion. Tato veličina tedy popisuje erozi povrchu vzorku na atomové úrovni. Pro běžně užívaná urychlovací napětí a běžné materiály se Y pohybuje v rozmezí od 0,1 do 100 a závisí mimo jiné na materiálu vzorku a úhlu dopadu. Další veličinou, která popisuje odprašování vzorku, je rychlost odprašování Y_t (Sputtering Rate), která je definována jako počet odprášených atomů (nebo jiných částic) za jednotku času [44], [1].

Pro popis odprašování (neboli odmílání) je ovšem často více popisné, jak velký objem se odprašuje, spíše než kolik částic se odprašuje. Proto se často setkáme s definicí obdobné veličiny v_o , kterou můžeme zavést vztahem

$$v_o = \frac{V}{I \cdot t} = \frac{V}{Q}, \quad (5.1)$$

tuto veličinu můžeme nazývat objemová rychlost odmílání (milling rate) [45], V je objem odprášeného (odemletého) materiálu ze vzorku při využití sondovacího proudu I (probe current) za čas t , Q je celkový elektrický náboj iontů ve svazku, který způsobí odemletí objemu vzorku V za čas t . Sondovací proud je elektrický proud iontového svazku

$$I = \frac{Q}{t}. \quad (5.2)$$

5.4 Opracovávání vzorku

Vzorek lze opracovávat jak elektronovou, tak iontovou litografií, do níž řadíme i přímé odprašování (odmílání) vzorku iontovým svazkem. Elektronová litografie využívající jako rezist PMMA (polymethylmethakrylát neboli akrylátové sklo, plexisklo) $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-)_n$ umožňuje vytváření vzorů s vysokým rozlišením (vzory s detaily menšími než 10 nm). Stejného rozlišení dosahuje i iontová litografie založená na ozařování rezistu s heliovým nebo neonovým svazkem. Oproti elektronové litografii má iontová litografie výhodu například v případě, že je třeba se zbavit oxidů a reakčních produktů na povrchu vzorku, jelikož je díky využití těžších iontů lze odprášit. Hmotnost iontů a odmílání vzorku, které vyšší hmotnost umožňuje, můžeme také využít, je-li potřeba upravit přímo morfologii povrchu [43], [1].

Na přímé odprašování vzorku je potřeba iontových svazků, jak již bylo uvedeno. Čím těžší je dopadající ion, tím mohutnější bývá odmílání vzorku, tj. výtěžek odprášených iontů Y . Z trojice helium, neon, gallium se tudíž na odmílání největšího množství materiálu (krychlových mikrometrů) hodí nejvíce galliový svazek,

viz také tab. 5.1. To je dáno i tím, že mikroskopy využívající jako zdroj kapalné gallium v současnosti umožňují vytvořit proudy až 100 nA, zatímco mikroskopy využívající ionty plynů umožňují vytvořit pouze proudy o tři řády nižší. Na druhou stranu ovšem může být nevýhodou snížení rezistivity materiálu a ovlivnění jeho vlastností vlivem zabudovávání iontů gallia. Dále vytváří galliový svazek poměrně velký interakční objem, a proto se nehodí na odmílání detailů [43], [1].

Pro jemnější odmílání se lépe hodí svazek neonový, i když za cenu nižšího výtěžku odprašených iontů Y . Na nejjemnější detaily je vhodný svazek heliový se stopou menší než 1 nm. Výhodné proto bývá spojit sílu všech iontových svazků a hrubou strukturu odemlít galliovým svazkem a postupně vytvářet detaily neonovým a heliovým svazkem. Tento postup navíc řeší i problém zabudovávání gallia do vzorku, jelikož můžeme tyto oblasti odemlít při jemnějším odmílání neonovým nebo heliovým svazkem. Víceúčelové mikroskopy většinou sestávají z elektronového mikroskopu, určeného především pro zobrazování a elektronovou litografii, doplněného mikroskopem využívající jeden nebo i více druhů iontů pro zobrazování i opracovávání [43], [1].

5.4.1 Redepozice

Dalším jevem, ke kterému může docházet při odprašování vzorku iontovým svazkem, je opětovná depozice neboli redepozice. Při dopadu urychleného iontu na povrch vzorku (zvláště pak na povrch s výrazným reliéfem) a odprašování atomů ze vzorku totiž může docházet k tomu, že mohou být dopadající ionty odraženy zpět ze vzorku (v literatuře bývá tento jev nazýván jako zpětný rozptyl – backscattering [43] nebo i zpětné odprašování – backsputtering [44]). Tyto zpětně odražené ionty se mohou opět dostat do kontaktu s povrchem (například došlo-li k dopadu do prohlubně na vzorku) a následně se na vzorku uchytit, tj. deponovat. Také může dojít k tomu, že se takto nedeponuje odražený ion, ale atom vytržený z materiálu vzorku. Oba tyto děje přispívají k opětovnému deponování materiálu na vzorek a souhrnně je nazýváme redepozice. Tento jev může značně ovlivňovat odmílání vzorku, zejména pokud odmíláme hlubší prohlubně. V tom případě může být značná část materiálu deponována na stěny prohlubně [44], [1].

5.4.2 Amorfizace

Kromě redepozice může při odprašování krystalického vzorku nastávat také amorfizace materiálu vlivem dopadu urychlených iontů, jejich interakcí se vzorkem a

jejich zabudování v něm. Amorfnní fáze, která tímto způsobem v krystalech vniká je ovšem většinou metastabilní. V některých materiálech vzniká amorfnní fáze snadněji, jako například v křemíku, v jiných naopak nevzniká, například v mědi [44], [1].

5.5 Zvláštnosti při interakci iontového svazku s polovodičovým substrátem

Zaměřme se nyní na interakci iontového svazku s nitridem gallitým GaN, který lze využívat jako substrát pro epitaxní růst nanotyček ZnO (mají podobné mřížkové konstanty a vysokou šířku zakázaného pásu [3]).

Při interakci iontového svazku s polovodičovými substráty jako je například GaN, mohou nastávat jevy, jako je přednostní odprašování jedné ze složek polovodiče. Výtěžek odprašování sloučeniny je dán jako součet výtěžků odprašování jejich složek. Tj. v případě polovodičů z prvků třetí a páté hlavní podskupiny periodické tabulky (tj. třinácté a patnácté skupiny) platí

$$Y_{III-V} = Y_{III} + Y_V, \quad (5.3)$$

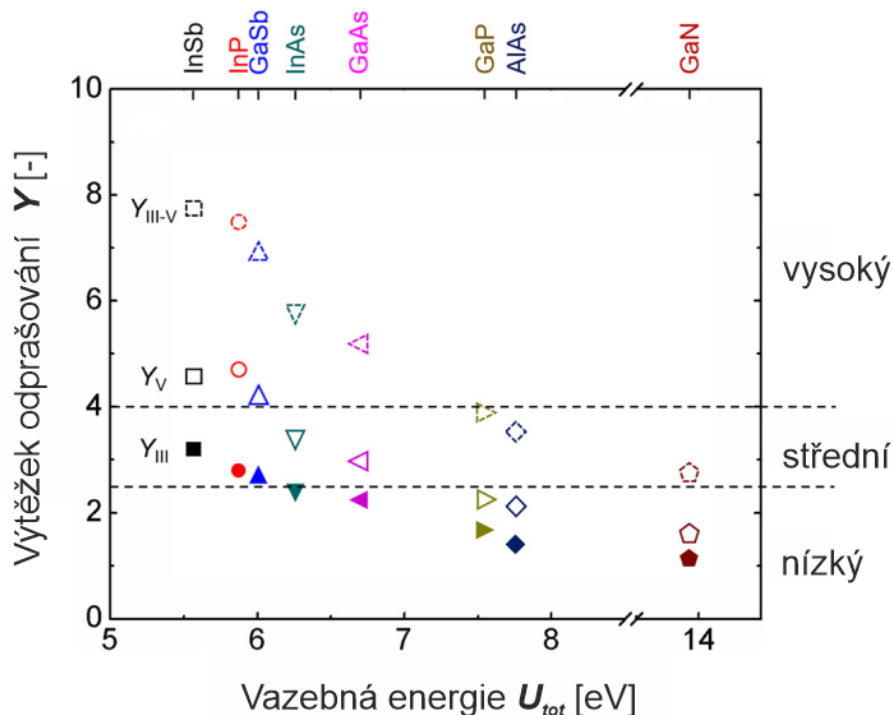
kde Y_{III-V} je celkový výtěžek odprašování sloučeniny, Y_{III} je výtěžek odprašování prvku třetí podskupiny a Y_V výtěžek odprašování prvku páté podskupiny. Pro nitrid gallitý tedy konkrétně platí

$$Y_{GaN} = Y_{Ga} + Y_N, \quad (5.4)$$

kde Y_{GaN} je celkový výtěžek odprašování GaN, Y_{Ga} je výtěžek odprašování gallia a Y_N výtěžek odprašování dusíku. Výtěžky odprašování Y_{III} a Y_V závisejí na hmotnosti, mocenství (valenci), energii a úhlu dopadu dopadajícího iontu a také na hmotnosti, mocenství a vazebné energii atomů vzorku. Lehčí prvky bývají odprašovány přednostně v důsledku zákona zachování energie [44], ovšem vlivem ostatních zmíněných parametrů může být v případě polovodičových substrátů přednostně odprašován i prvek těžší, jak je také vidět v grafu vypočtených výtěžků odprašování Y pro polovodiče z prvků třetí a páté podskupiny na obr. 5.3. V případě tohoto typu polovodičů III-V se přednostně odprašuje vždy prvek páté podskupiny periodické tabulky prvků [46], [1].

Z hlediska odprašování patří tedy dle obr. 5.3 například antimonid inditý InSb mezi polovodiče s vysokým výtěžkem odprašování, arsenid inditý InAs mezi polovodiče se středním výtěžkem odprašování a nitrid gallitý GaN mezi polovodiče

s nízkým výtěžkem odprašování. Vlivem přednostního odprašování jednoho prvku tedy také postupně klesá jeho poměrové zastoupení v interakčním objemu a naopak v něm narůstá poměrové zastoupení druhého prvku [46], [1].



Obr. 5.3: Vypočtené výtěžky odprašování Y pro různé druhy polovodičů, vyneseno v závislosti na vazebné energii U_{tot} . Uvažován je kolmý dopad iontů gallia urychlených napětím 30 keV.

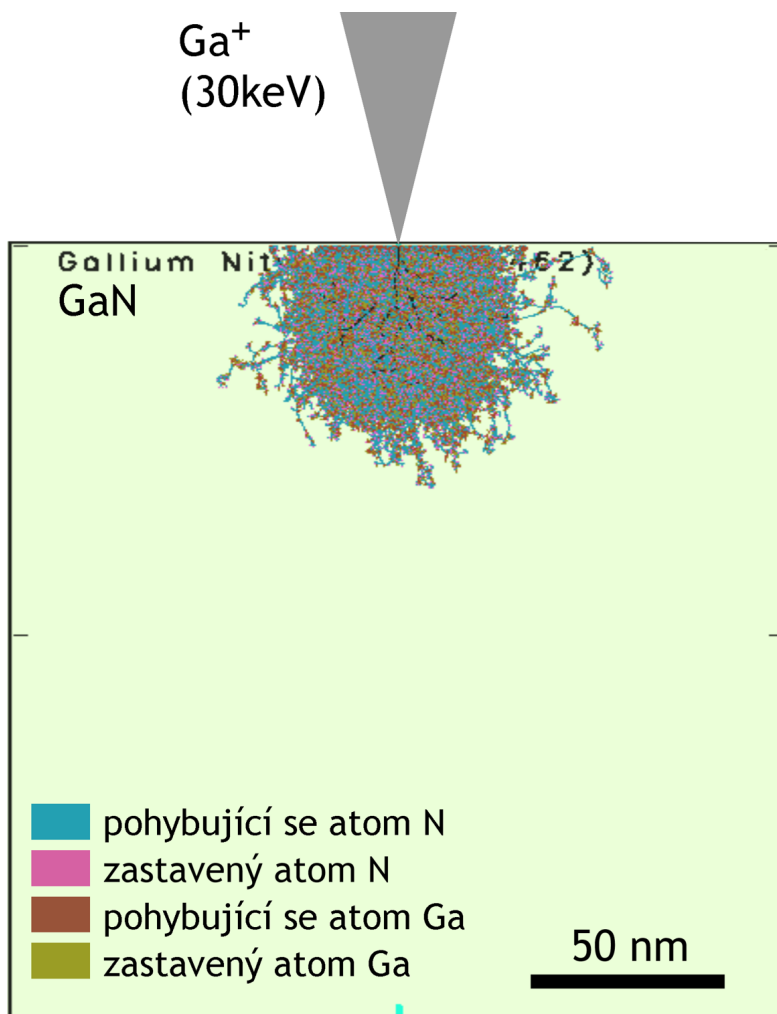
Hodnoty výtěžků pro sloučeniny Y_{III-V} jsou označeny bíle s čárkovaným okrajem, hodnoty výtěžků pro prvky páté podskupiny Y_V jsou označeny bíle s nepřerušovaným okrajem, hodnoty výtěžků pro prvky třetí podskupiny Y_{III} jsou označeny plnou značkou. Podle výtěžků prvků páté skupiny Y_V je graf rozdělen na část s vysokým výtěžkem $Y_V > 4$, se středním výtěžkem $2,5 < Y_V < 4$ a s nízkým výtěžkem $Y_V < 2,5$. Převzato a přeloženo z [46], [1].

5.6 Vlastní simulace

Kromě přehledu teoretických základů jsme využili program SRIM/TRIM pro vytváření simulací srážek iontů se substrátem, abychom získali další vhled do iontové litografie, kterou jsme v diplomové práci využívali. Zejména nás zajímal tvar interakčního objemu při dopadu iontů Ga^+ na GaN substrát.

V programu jsme nastavili typické podmínky, které využíváme v litografické technice (viz kap. 6.2), tj. urychlovací napětí 30 kV a kolmý dopad iontů na substrát.

Nechali jsme program simulovat dopad 9999 částic Ga^+ svazku na GaN substrát a vzájemné interakce v něm. Výsledný obrázek simulovaných trajektorií, které tvoří interakční objem jsou na obr. 5.4.



Obr. 5.4: Simulace dopadu Ga^+ svazku na GaN substrát v programu SRIM/TRIM. Simulace trajektorií 9999 urychlených částic Ga^+ interagujících s atomy GaN substrátu.

Program SRIM/TRIM považuje substrát za neměnný terč, v němž pouze s určitou pravděpodobností dochází ke srážkám, tj. nezahrnuje ovlivnění substrátu předchozím působením svazku. Tj. simulovaný interakční objem vlastně představuje objem substrátu, v němž s určitou pravděpodobností může dojít k ovlivnění částicemi svazku. Dodejme, že simulace 9999 částic Ga^+ odpovídá přibližně 0,0016 pC při uvážení, že velikost elementárního náboje $q_e \doteq 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ [48].

Námi běžně využívaná dávka 50 pC/bod při litografii tedy představuje zhruba 37 500x větší náboj. Simulace odpovídající námi využívané dávce by ovšem trvala velmi dlouho (tato trvala desítky minut). Smyslem simulace tedy není podat představu o reálném vlivu odmílení substrátu dopadajícími částicemi, ale hlavně poskytnout představu o hloubce a tvaru oblasti pod povrchem, která je ovlivněna dopadajícími částicemi svazku. Zjistili jsme, že ovlivněná oblast je se rozkládá na území do 100 nm od místa dopadu.

Program dále poskytuje výpočet hodnoty výtěžku odprašování Y_{Ga} a Y_N ze simulovaných dat. Hodnoty získané ze simulace: $Y_{Ga} = 4,31$; $Y_N = 4,52$, tj. $Y_{GaN} = 8,83$. Tyto hodnoty jsou mírně vyšší, než hodnoty uvedené v [46], (ovšem [45] uvádí hodnoty bližší, $Y_{GaN} \doteq 6,3$). Z hodnot ze simulace je také vidět, že dochází k přednostnímu odprašování N , ovšem rozdíl ve výtěžcích není tak výrazný, jak uvádí [46].

6 Experiment

V této kapitole se zabýváme nejdůležitější částí práce, a to experimenty s přípravou uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem. V první části jsou popsány využívané experimentální soustavy, v dalších částech se postupně zabýváme návrhem litografické techniky a popisem přípravy nanotyček. Dále se věnujeme výsledkům experimentů, interpretaci a jejich shrnutí.

Podotkněme, že cílem práce byla zejména úspěšná příprava uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru. Práce necílí na kvantitativní popis dějů a vlivů jednotlivých reakčních podmínek na výsledné vlastnosti nanotyček (což by vyžadovalo zahrnutí další obsáhlé části do diplomové práce, a to vytvoření modelu růstu nanotyček v průtokovém reaktoru, což nebylo předmětem této práce). Práce se tedy zaměřuje spíše na diskuzi nad výsledky experimentů a uvážení možných vlivů reakčních podmínek na růst nanotyček a jejich výslednou výšku.

Jak jsme zmínili dříve, využíváme v této práci předchozích poznatků získaných v rámci výzkumného úkolu [1], využíváme také shodné experimentální soustavy, a tak byly některé části z této předchozí práce přejety a označeny [1] (zejména popis experimentálních soustav, popis průběhu experimentu apod.), případně upraveny tam, kde se postup liší.

6.1 Experimentální soustavy

Pro naše experimenty jsme využívali hned několik experimentálních soustav. Pro charakterizaci, zobrazování a litografii jsme využívali víceúčelový mikroskop TeScan LYRA 3 řízený pomocí počítače. Tento přístroj je osazen elektronovým a iontovým mikroskopem a dále dalšími detektory a nanomanipulátorem.

Dále jsme využívali pro litografické techniky používali spin coater pro nanášení vrstvy PMMA.

Pro růst nanotyček jsme využívali jednak dávkový reaktor (jednodávkový reaktor, SBR, Single Batch Reactor) a jednak průtokový reaktor (reaktor s kontinuálním průtokem, CFR, Continuous Flow Reactor).

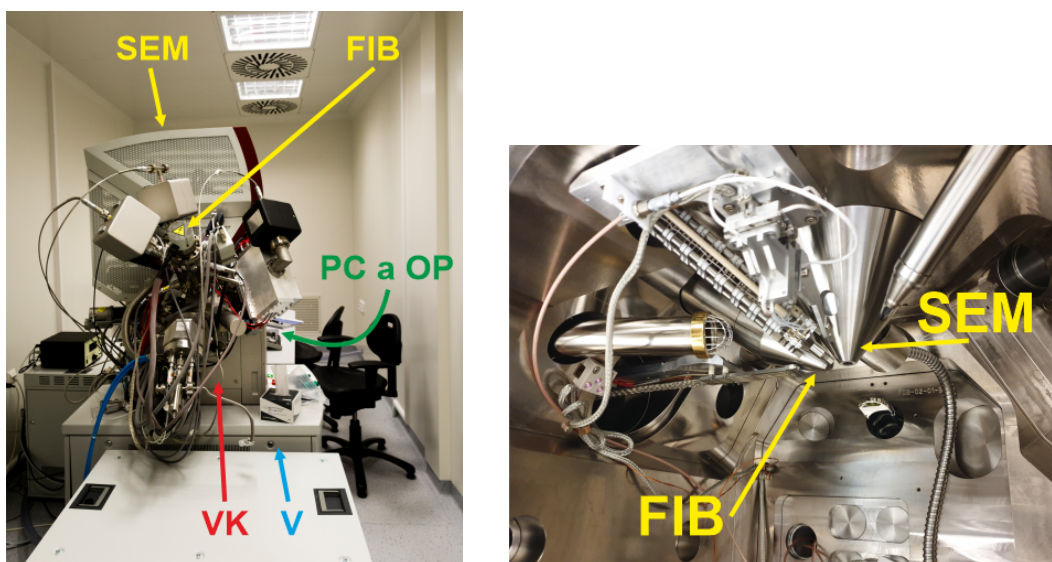
V experimentech jsme využívali i další laboratorní přístroje a pomůcky například pro ofukování argonem a stlačeným vzduchem, oplachování v metanolu, měření teploty, přenášení vzorků a podobně. Průmyslově vyráběné křemíkové destičky

s epitaxní vrstvou nitridu gallitého jsme rýhovali diamantovým řezákem a následně je lámali na jednotlivé vzorky [1].

6.1.1 Mikroskop Tescan LYRA 3

Víceúčelový mikroskop brněnské společnosti Tescan LYRA 3 řízený pomocí počítače. Fotografie mikroskopu při pohledu z boku a při pohledu do vakuové komory jsou vyobrazeny s popisem na obr. 6.1. Parametry jsou uvedeny v tab. 6.1.

Jelikož jsou elektronový a iontový mikroskop vzájemně umístěny pod úhlem 55° , byl (mimo jiné) při iontové litografii vzorek nakloněn tak, aby byl kolmo na dopadající iontový svazek, což stolek na vzorky ve vakuové komoře umožňuje. Náklon byl také volen při určování výšky narostlých nanostruktur [1].



(a) Pohled z boku

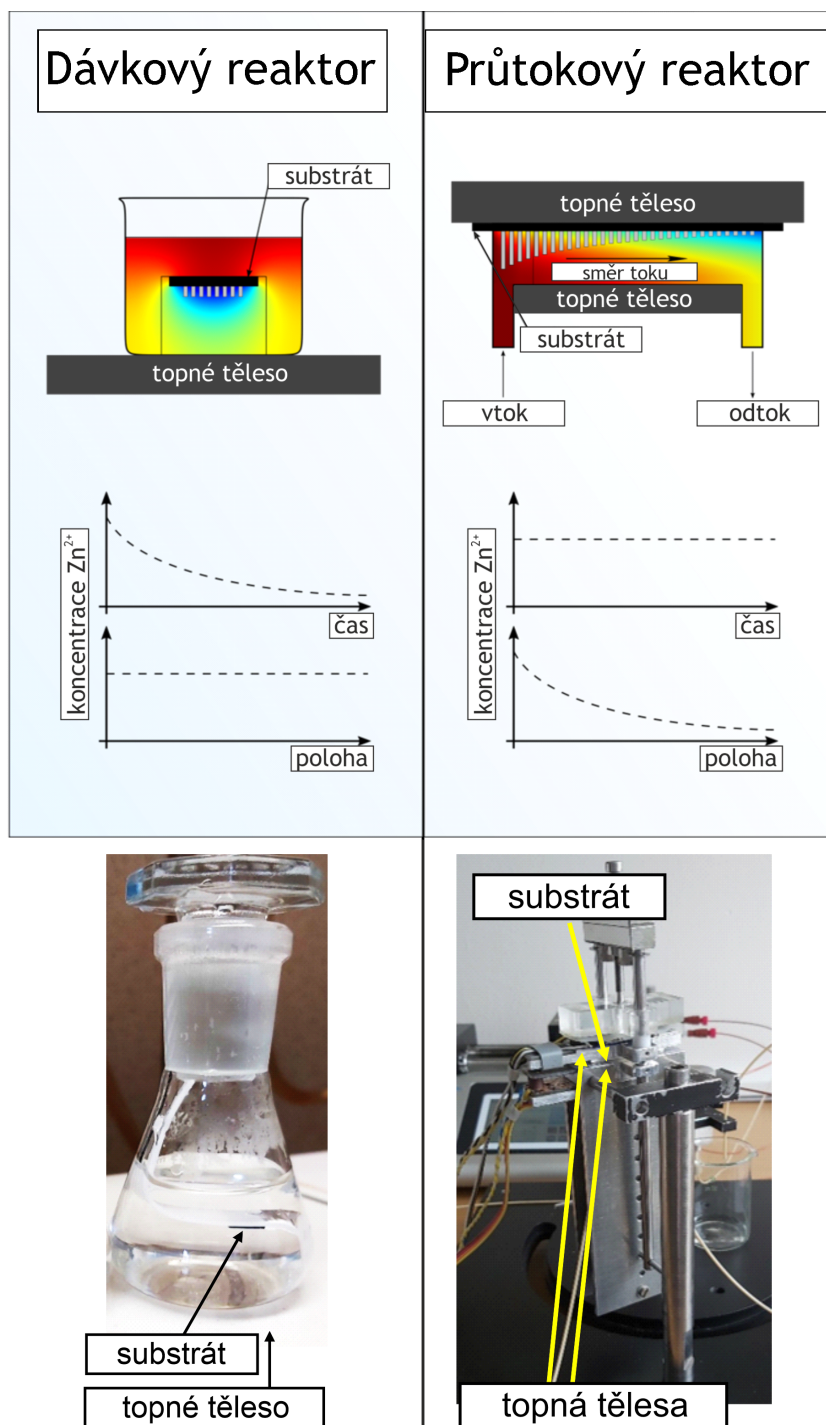
(b) Pohled dovnitř vakuové komory

Obr. 6.1: Víceúčelový mikroskop Tescan LYRA 3.

SEM – Scanning Electron Microscope (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop), FIB – Focused Ion Beam Microscope (Mikroskop využívající fokusovaný iontový svazek), PC a OP – počítač a ovládací prvky, VK – vakuová komora, V – vývěvy. Obrázky z archivu ÚFE, upraveno, převzato z [1].

6.1.2 Spin Coater

Parametry Spin coateru Laurell, tj. přístroje pro rotační nanášení PMMA jsou uvedeny v tab. 6.2 [1].



Obr. 6.2: Schémata (nahore) a fotografie (dole) reaktorů pro růst nanotyčků metodou CBD a ilustrativní průběh koncentrace reaktantů (v tomto případě Zn^{2+}) v roztoku v závislosti na čase v daném místě a na poloze.

Vlevo: dávkový reaktor. Vpravo: průtokový reaktor. Obrázky z archivu ÚFE, převzato z [1] a upraveno.

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)	
Zdroj elektronů	emise elektronů z Schottkyho katody
Rozpětí urychlovacího napětí U_e	0,2 kV – 30 kV
Rozpětí rastrovacího proudu I_e	2 pA – 200 nA
Rastrovací iontový mikroskop (FIB)	
Zdroj iontů	LMIS, tj. kapalný kov (gallium)
Rozpětí urychlovacího napětí U_{Ga}	0,5 kV – 30 kV
Rozpětí rastrovacího proudu I_{Ga}	1 pA – 40 nA
Náklon FIB oproti SEM	55°

Tab. 6.1: Parametry víceúčelového mikroskopu Tescan LYRA 3.

SEM – Scanning Electron Microscope (Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop),
 FIB – Focused Ion Beam Microscope (Mikroskop využívající fokusovaný iontový svazek),
 LMIS – Liquid Metal Ion Source - zdroj iontů využívající kapalný kov. Převzato z [1].

Spin coater Laurell	
Typ	WS-650HZ-23NPPB
Maximální rychlost otáčení	3000 otáček · s ⁻¹
Využívaná rychlost otáčení	2000 otáček · s ⁻¹
Doba trvání programu	70 s

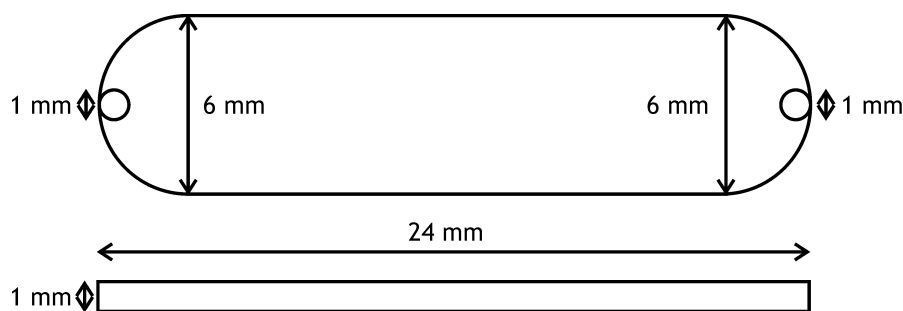
Tab. 6.2: Parametry Spin coateru Laurell pro rotační nanášení PMMA. Převzato z [1].

6.1.3 Dávkový reaktor

Jako dávkový reaktor pro metodu růstu CBD jsme využili skleněnou baňku, v níž byly smíseny vodné roztoky prekurzorů ZnO. Tj. roztoky dusičnanu zinečnatého $Zn(NO_3)_2$ a hexamethylentetraminu (HMTA) $(CH_2)_6N_4$. Roztoky v baňce byly předeřhřáty, do baňky byl vložen vzorek lícem dolů [1]. Následně byla baňka na daný čas položena na topné těleso (plotnu) se zpětnou vazbou s nastavenou cílovou teplotou roztoku. Schéma a fotografie našeho dávkového reaktoru jsou vyobrazeny na obr. 6.2.

6.1.4 Průtokový reaktor

Dále jsme využívali průtokový reaktor sestavený již dříve na Ústavu fotoniky a elektroniky ve spolupráci se studenty z FJFI. Model, který jsme používali sestrojil v rámci diplomové práce Michal Vozár. Reaktor sestává z vlastní komory s přívo- dem a vývodem roztoku, která je svrchu uzavřena samotným vzorkem, který je přitlačen šroubovacím držákem, a dále z horního a spodního topného tělesa, jak je vidět také na obr. 6.2. Kromě toho je součástí reaktoru statický mixér, termoregu- látör a další součásti umožňující kontinuální průtok roztoku reaktorem a nastavení podmínek růstu [1]. Objem komory $V \doteq 136 \text{ mm}^3 = 136 \text{ ml}$, šířka $w = 6 \text{ mm}$, délka $l = 24 \text{ mm}$ a výška $h = 1 \text{ mm}$, schéma viz obr. 6.3. Podrobnější popis průtokového reaktoru je možno nalézt v diplomové práci Michala Vozára [47].



Obr. 6.3: Schéma komory průtokového reaktoru.

Pohled svrchu (nahore) a z boku (dole). Objem komory $V \doteq 136 \text{ mm}^3 = 136 \text{ ml}$, šířka $w = 6 \text{ mm}$, délka $l = 24 \text{ mm}$ a výška $h = 1 \text{ mm}$. Průměr zakřivení reaktoru $r_z = 6 \text{ mm}$, vnitřní průměr kanálů přivádějících a odvádějících roztok $r_k = 1 \text{ mm}$.

Proudění v reaktoru je v makroskopickém měřítku laminární, jelikož hodnoty Reynoldsova čísla se pohybují nejvýše v řádu jednotek. Pro výpočet Reynoldsova čísla jsme využili vztah 4.13. Nejvyšší v experimentech využitá hodnota objemového průtoku $Q_V = 40 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (při uvážení, že $v \cdot A = Q_V$), hustotu velmi zředěného roztoku odhadujeme hustotou vody, stejně tak dynamickou viskozitu, používáme hodnoty z [48]. Vypočtené hodnoty Reynoldsova čísla Re pro dané podmínky jsou uvedeny v tab. 6.3.

Jelikož je v prostřední části reaktoru (ve směru od vstupu k výstupu) neměnný průřez reaktoru $A = 6 \text{ mm}^2$ a proudění je laminární, lze říci, že je v této části velikost objemového průtoku Q_V neměnná a úměrná průměrné velikosti rychlosti průtoku roztoku daným průřezem \bar{v} , jelikož platí

$$Q_V = A \cdot \bar{v}. \quad (6.1)$$

Re [-]	T [°C]	$\rho(T)$ [kg · m ⁻³]	Q_V [μl · min ⁻¹]	$\eta(T)$ [μPa · s]	O_S [mm]
5,23	80	972	40	354	14
0,52	80	972	4	354	14
5,84	90	965	40	315	14
0,58	90	965	4	315	14

Tab. 6.3: Tabulka vypočtených hodnot Reynoldsova čísla pro náš průtokový reaktor za daných podmínek.

Re – Vypočtené Reynoldsovo číslo, T – teplota, $\rho(T)$ – hustota vody za dané teploty, Q_V – objemový průtok, $\eta(T)$ – dynamická viskozita vody za dané teploty, O_S – smočený obvod. Hodnoty $\rho(T)$ a $\eta(T)$ získány z [48].

6.2 Návrh litografické techniky

Pro růst uspořádaných polí nanotyček ZnO jsme využili iontové litografie a poznatků nabytých při práci na výzkumném úkolu [1].

Jako substrát jsme zvolili epitaxní vrstvu nitridu gallitého na křemíkové destičce vzhledem ke krystalografické struktuře GaN, mřížkovým konstantám podobným ZnO a pro možné využití heterostruktur ZnO/GaN, viz kap. 3.

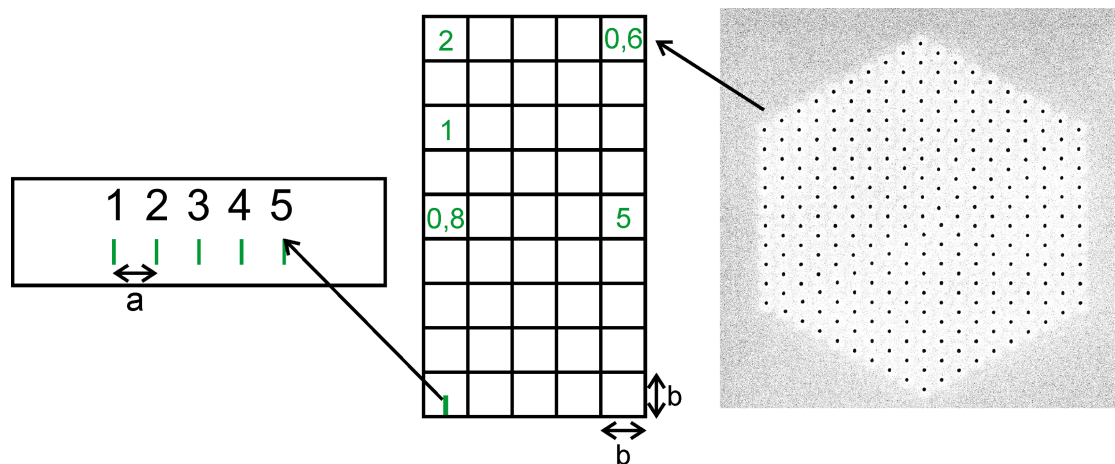
Iontovou litografii jsme zvolili především z následujících důvodů:

1. pro zbavení se povrchové zoxidované vrstvy na substrátu,
2. pro úpravu morfologie povrchu substrátu, jelikož neměla epitaxní vrstva GaN jednotnou morfologii, což může být pro epitaxní růst nanotyček klíčové,
3. pro odkrytí nepolárních m-ploch GaN, na nichž nanotyčky ZnO dobře nukleují a mohou z nich epitaxně růst.

Ideálními fokusovanými iontovými svazky pro iontovou litografii se jeví svazky využívající lehčí ionty (heliový nebo neonový), které poskytují jak dostatečné rozlišení, tak možnost ovlivňovat morfologii substrátu. Takový svazek jsme ovšem neměli k dispozici, proto jsme využívali nám dostupný fokusovaný galliový iontový svazek, který není ideální (vlivem zabudování iontů gallia může docházet k ovlivnění vlastností substrátu v okolí odemleté prohlubně), ovšem pro naše potřeby postačí (splňuje výše uvedené důvody volby iontové litografie) [1].

Iontová litografie probíhala podle schématu uvedeném na obr. 6.4, respektive pro první z experimentů (s označením A479-F239) bylo využito původní schéma

uvedené na obr. 6.5 z výzkumného úkolu [1]. Důvodem pro změnu schématu z původního na nové u novějších experimentů byla snaha zkoumat vliv rozestupu mezi nanotyčkami na jejich růst. Počet pozic jsme snížili z praktického hlediska, aby se snížily časové nároky iontové litografie (příprava jednoho vzorku trvala několik hodin).



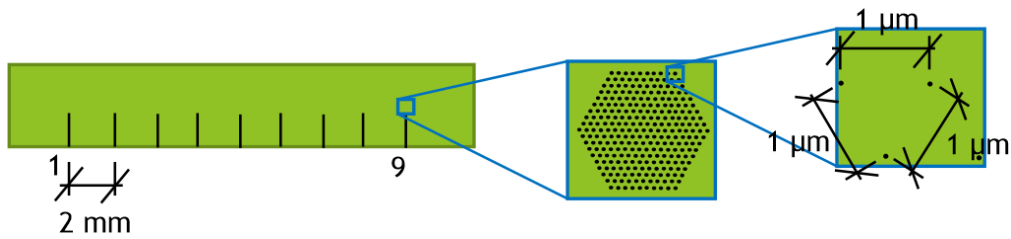
Obr. 6.4: Schéma navržené litografické techniky.

Vzorek (vlevo) na němž je 5 pozic označených rýhami sloužícími pro orientaci (zeleně) vzdálených od sebe přibližně $a = 4$ mm. Číslicemi je označeno pořadí pozice. Na každé z pozic bylo pomocí fokusovaného galliového iontového svazku vytvořeno několik polí uspořádaných bodů ozářených dávkou 50 nebo 60 pC, pole jsou na každé pozici uspořádána podle střední části schématu, kde ve spodním levém rohu je naznačen konec rýhy, rozměr $b = 100$ μ m. Každé pole je pravidelné šestiúhelníkové s 19 body na úhlopříčce, jak je vyobrazeno v pravé části schématu, body mezi sebou mají rozestup $c \in \{0,6; 0,8; 1; 2; 5\}$ μ m, poloha pole s příslušným rozestupem v rámci pozice je znázorněna příslušnou hodnotou c ve střední části schématu.

Body v polích jsou uspořádány do pravidelných šestiúhelníků z toho důvodu, že ZnO krystalizuje ve wurtzitové šesterečné soustavě, a díky tomu jsou pak vzdálenosti mezi hranami resp. (stranami) nejbližše sousedících narostlých nanotyček stejné. Ze schématu uvedeného na obr. 6.6 je možno snadno dopočítat hustotu pokrytí substrátu nanotyčkami N pro uspořádané pole nanotyček s rozestupem o velikosti x , stačí využít shodnosti rovnostranných trojúhelníků ve schématu. Hustotu pokrytí N pak můžeme vypočítat ze vztahu

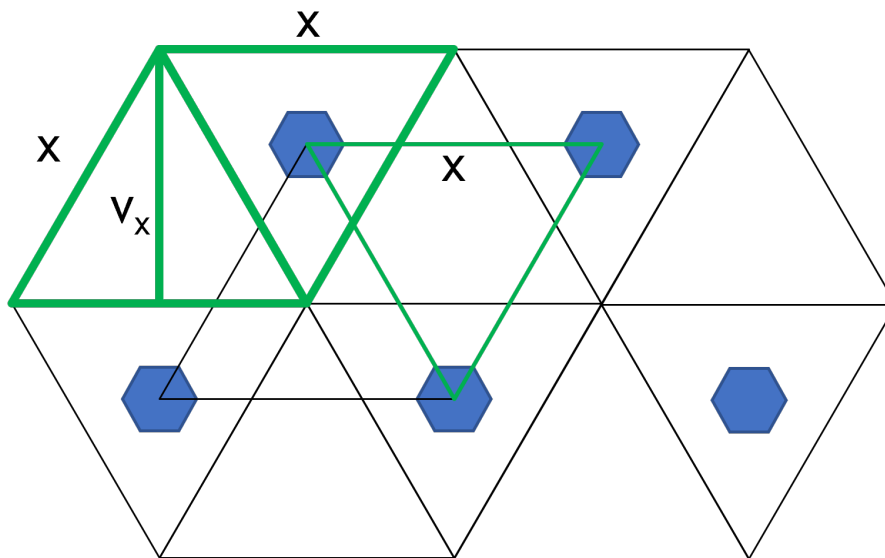
$$N = \frac{1}{x \cdot v_x} = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot x^2}, \quad (6.2)$$

kde x je rozestup mezi sousedícími nanotyčkami a v_x je výška rovnostranného trojúhelníka o straně x .



Obr. 6.5: Schéma původní navržené litografické techniky z výzkumného úkolu [1] použité pro vzorek s označením A479-F239.

Na vzorku (vlevo) je 9 pozic označených rýhami sloužícími pro orientaci (černě) vzdálených od sebe přibližně 2 mm. Číslicemi je označeno pořadí pozice. Na každé z pozic bylo pomocí fokusevaného galliového iontového svazku vytvořeno jedno pole uspořádaných bodů ozářených dávkou 60 pC (uprostřed). Pole se nacházejí 500 μm od rýh pro orientaci. Každé pole je pravidelné šestiúhelníkové s 19 body na úhlopříčce, body jsou od sebe vzdáleny 1 μm (vpravo). Převzato z [1].



Obr. 6.6: Schéma vzdáleností mezi nanotyčkami narostlými na uspořádaném šestiúhelníkovém poli.

Vzhledem ke shodnosti rovnostranných trojúhelníků lze hustotu pokrytí substrátu nanotyčkami N pro uspořádané pole s rozestupem x vypočítat ze vztahu 6.2; v_x je výška rovnostranného trojúhelníka o straně x .

x [μm]	N [μm^{-2}]
0,6	3,21
0,8	1,80
1,0	1,15
2,0	0,29
5,0	0,05

Tab. 6.4: Vypočtené hodnoty hustoty pokrytí substrátu nanotyčkami N pro šestiúhelníkové uspořádané pole nanotyček s rozestupem x .

Příslušné vypočtené hodnoty hustoty pokrytí substrátu nanotyčkami N pro šestiúhelníkové uspořádané pole nanotyček s rozestupem x jsou uvedeny v následující tab. 6.4.

Jako rezist pro iontovou litografii jsme zvolili rotačně nanášený polymethylmethakrylát (PMMA) pro jeho dostupnost a snadné použití. Využívali jsme PMMA Microchem 950 A4, případně PMMA Microchem 495 A2. Jeho účelem je zejména překrýt epitaxní vrstvu GaN všude mimo prohlubně odemleté iontovým svazkem, tak aby mimo uspořádaná pole prohlubní jinde na substrátu nanotyčky ZnO nerostly (i když k nukleaci a růstu nanotyček může nahodile dojít i na rezistu, například vlivem zachycení nečistoty na které dojde k nukleaci a růstu apod.).

6.3 Popis průběhu experimentů

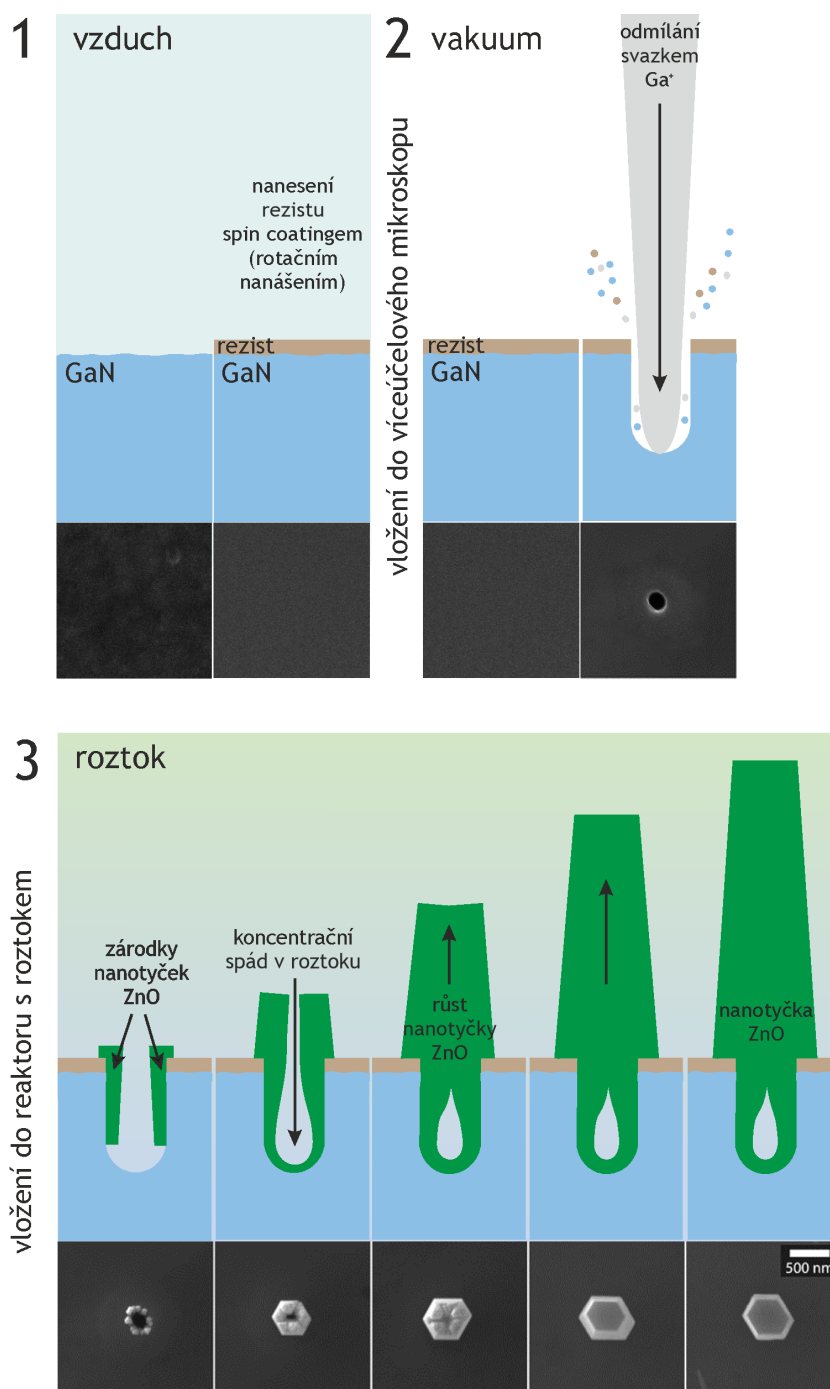
Pro průběh experimentů jsme využili poznatků získaných při práci na výzkumném úkolu [1]. Běžný experiment pro přípravu uspořádaných polí nanotyček ZnO v průtokovém reaktoru probíhal podle následujícího schématu. Pro získání lepší představy o průběhu experimentu jsou klíčové části vyobrazeny na obr. 6.7. Toto schématické vyobrazení také obsahuje odpovídající snímky substrátu v jednotlivých krocích, které byly pořízeny víceúčelovým mikroskopem.

1. příprava substrátu

- lámání, ovaření v metanolu, ofouknutí argonem
- spin coating PMMA (PMMA Microchem 950 A4, případně PMMA Microchem 495 A2, 20 μl na 1 mm^2 vzorku)

- zahřátí vzorku na 180 °C, ofouknutí argonem, nanesení PMMA, vlastní spin coating, vypečení na 180 °C na 2 min.
 - lámání na dlouhé vzorky do průtokového reaktoru
2. iontová litografie dle návrhu, který je popsán v kap. 6.2
 3. přednukleace v dávkovém reaktoru
 - smíchání 5 ml 5mM roztoku $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 5 ml 5mM roztoku HMTA
 - předehřev na 41 °C
 - ofouknutí vzorku argonem a vložení lícem dolů do dávkového reaktoru s roztokem
 - vlastní přednukleace — metoda CBD: dávkový reaktor na 15 min umístěn na topné těleso (plotnu) se zpětnou vazbou s nastavenou cílovou teplotou 90 °C, roztok promícháván
 - opláchnutí deionizovanou vodou, ofouknutí argonem (osušení)
 4. růst nanotyček v průtokovém reaktoru
 - 5mM roztok $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 5mM roztok HMTA se mísí v poměru 1:1 ve statickém mixéru / případně je roztok smísen už předem
 - vzorek umístěn lícem dolů do průtokového reaktoru
 - plnění v náklonu přibližně 90 ° od přívodu směrem vzhůru při průtoku $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$
 - reaktor je předehřátý na 41 °C
 - postupný nárůst teploty $4,5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ na 90 °C nebo 80 °C v horní části reaktoru a 80 °C nebo 70 °C ve spodní – snížená teplota ve spodní části je volena pro snížení homogenní nukleace
 - vlastní růst nanotyček metodou CBD v reaktoru s kontinuálním průtokem $X \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 2 h od naplnění reaktoru

Zmiňme se ještě o důležitém kroku v postupu přípravy uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru, jímž je tzv. „přednukleace“. Jelikož nanotyčky na uspořádaných polích v průtokovém reaktoru ze zatím neznámých důvodů často nenanukleují, využíváme přednukleaci v dávkovém reaktoru, kde k nukleaci během



Obr. 6.7: Schematické vyobrazení nejdůležitějších částí experimentu.

1 – na substrát s epitaxní vrstvou GaN rotačně nanesen rezist, 2 – substrát vložen do víceúčelového mikroskopu, kde jsou pomocí odmílání fokusovaným Ga^+ svazkem vytvořena uspořádaná pole prohlubní, 3 – substrát vložen do reaktoru s roztokem. Díky heterogenní nukleaci ZnO na stěnách prohlubně (GaN), zde začnou epitaxně růst zárodky nanotyček ZnO. Zárodky dále rostou a spojují se, vzniká nanotyčka ZnO. Ta roste, dokud je roztok přesycen. Pod každým krokem je odpovídající snímek z elektronového mikroskopu (kolmý pohled). Měřítko udává 500 nm. Spodní sada snímků z archivu ÚFE.

15 min vždy úspěšně dojde (problémy s neúspěšnou přednukleací danou nedostačnou kvalitou deionizované vody jsme vyřešili už v rámci výzkumného úkolu [1]). Na substrátu tak v rámci přednukleace narostou zárodky nanotyček vysoké přibližně 400 nm, na nichž už nanotyčky v průtokovém reaktoru ve většině případů úspěšně rostou.

6.4 Motivace pro experimenty

Shrňme nyní naše motivace pro růst uspořádaných polí nanotyček metodou CBD v průtokovém reaktoru.

Hlavní motivací je snaha porozumět, jak která reakční podmínka ovlivňuje růst nanotyček z roztoku a jejich výsledný tvar a vlastnosti. V této oblasti je totiž ještě mnoho neznámého [8].

Druhou neméně důležitou motivací je pak využití těchto vědomostí pro růst nanotyček a jiných nanostruktur požadovaných vlastností a tvarů a následné využití těchto nanotyček v (elektronických) součástkách. Pro různé součástky jsou totiž vhodné různé vlastnosti, a tedy i různé tvary a vlastnosti nanotyček.

Pro tyto účely je vhodná právě příprava uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru, protože umožňuje jasné nastavení lokálních podmínek růstu (tj. např. definovat polohy nanotyček). Díky tomu je zkoumání vlivu těchto podmínek na růst nanotyček a jejich výsledný tvar a vlastnosti snazší. Proč tomu tak je, objasníme v následujících odstavcích.

Využití průtokového reaktoru je dáno možností nastavit v něm časově neproměnné reakční podmínky (např. přesycení), a tím zjednodušit zkoumání vlivu reakčních podmínek. Tento reaktor navíc umožňuje zkoumání vlivu určitého intervalu reakčních podmínek (např. přesycení) v jednom experimentu naráz. To je dáno tím, že se vzdáleností od vstupu se reakční podmínky mění (roztok je ovlivněn průchodem reaktoru v němž probíhají různé děje). Je ovšem také třeba uvážit plnění reaktorem, tj. mimo jiné zda je reaktor celý plněn čerstvým roztokem, a tak jsou dále od vstupu podmínky časově závislé (na počátku je zde čerstvý roztok, poté přitéká roztok, který je ovlivněn tím, že prochází reaktorem).

Využití uspořádaných polí nanotyček je dáno snahou přesněji vymezit orientaci a plošnou hustota pokrytí substrátu nanotyčkami (resp. obsahový poměr c-ploch), které mají také na růst vliv.

Příprava uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru ovšem není snadná (vzhledem k řadě překážek, které experiment obnáší) a takový experiment

zatím nikde nebyl publikován. Poměrně úspěšný experiment se nám podařilo provést ve výzkumném úkolu [1], ovšem vzorek při něm praskl, čímž byl růst nanotyček ovlivněn. V práci, kterou držíte v rukou, už přinášíme první úspěšné experimenty, v nichž na substrátu narostla uspořádaná pole nanotyček v průtokovém reaktoru.

6.5 Vlastní experimenty

V rámci této diplomové práce jsme provedli řadu experimentů, jejichž cílem byl úspěšný růst uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru. To se nám díky zkušenostem nabytým v rámci výzkumného úkolu [1] podařilo.

V hlavní části experimentů jsme se dále zabývali vlivem rychlosti průtoku roztoku (tj. velikosti objemového toku) a vzdálenosti od vstupu do reaktoru na růst nanotyček (tj. zejména na jejich výslednou výšku). Smyslem těchto experimentů bylo také nalézt optimální rychlost průtoku roztoku reaktorem.

Mimo hlavní experimenty jsme provedli i další experimenty, zejména experiment na zkoumání vlivu teploty na růst nanotyček.

V současné době pokračujeme v dalších experimentech vlivů reakčních podmínek na růst nanotyček (zejména vliv počáteční koncentrace rozpuštěných látek v roztoku).

6.5.1 Hlavní experimenty – vliv průtoku a vzdálenosti od vstupu na růst nanotyček

Hlavní část experimentů se zabývala vlivem rychlosti průtoku roztoku (tj. velikosti objemového průtoku, viz vztah 6.1) na výslednou výšku nanotyček. V rámci této části jsme provedli celkem 9 experimentů. Při 5 z nich se nám podařilo úspěšně připravit uspořádaná pole nanotyček v průtokovém reaktoru a 1 úspěšný experiment provedený v dávkovém reaktoru sloužil pro porovnání. Seznam těchto experimentů je uveden v tab. 6.5. Pro experimenty jsme využili litografických technik popsanych v kap. 6.2. S výjimkou experimentů A585-F253 a A479-F239 byla na substrátech připravena uspořádaná pole prohlubní o rozestupech $x \in \{0,8; 1; 2; 5\}$ μm . Experimenty proběhly podle popisu uvedeného v kap. 6.3 s teplotou 80 °C v horní části reaktoru a 70 °C v dolní.

Smyslem těchto experimentů bylo (mimo úspěšný růst) také určení optimální hodnoty průtoku pro další možné experimenty. Tj. takové hodnoty průtoku, při níž bude růst nanotyček reprezentativní a zároveň se budou reakční podmínky v reaktoru se vzdáleností od vstupu nejvíce měnit.

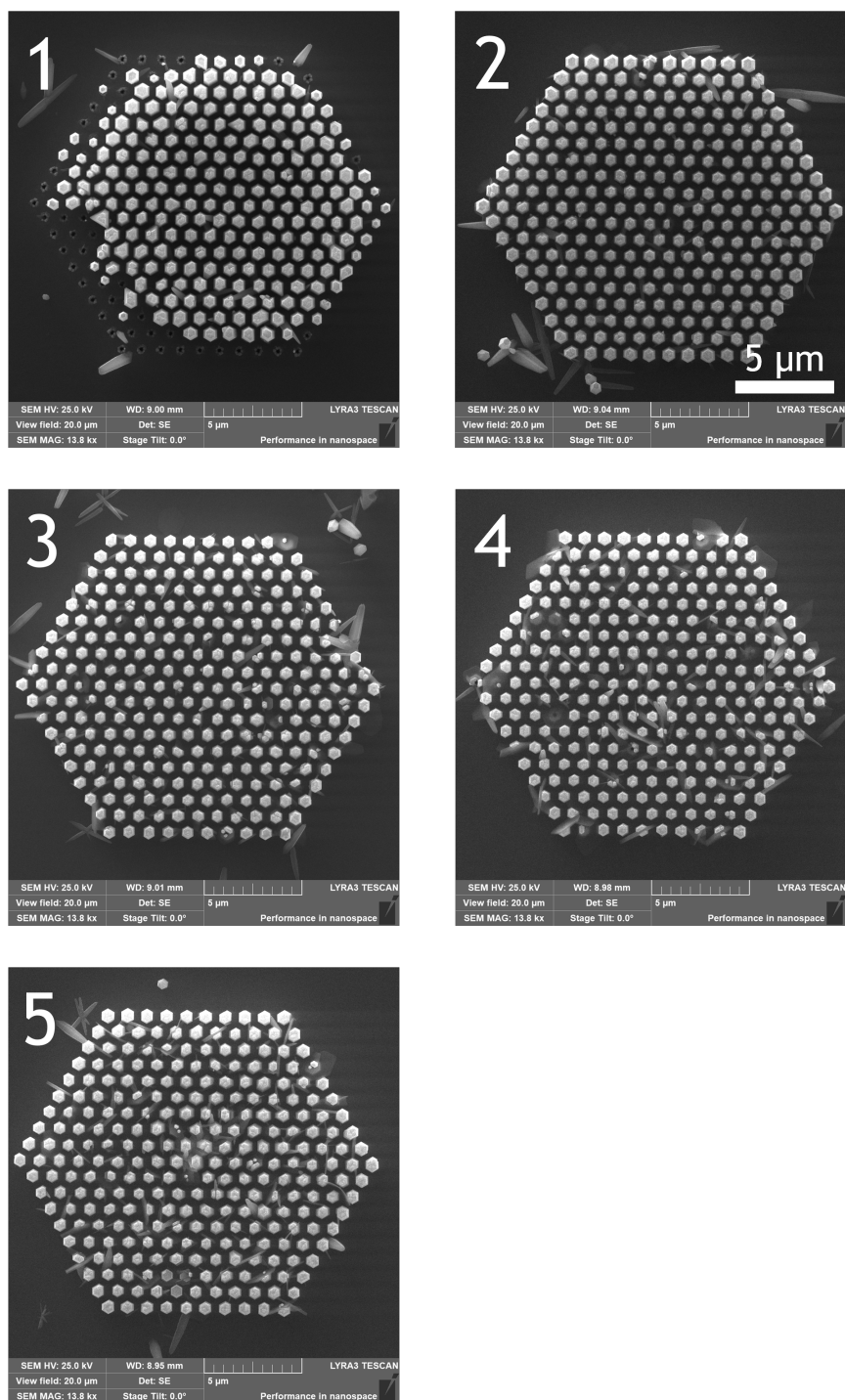
Při vysokých průtocích se totiž roztok rychleji dostává dále do reaktoru, setrvává v určité oblasti reaktoru kratší dobu, a tak nedochází k tak velkým změnám v jeho složení (tj. např. rozdíl v přesycení roztoku na začátku a na konci reaktoru nebude tak velký, jako při nízkých hodnotách průtoku). Naproti tomu za nízkých průtoků nenarostou za stejnou dobu nanotyčky do reprezentativní velikosti, a navíc se při nich potýkáme s dalšími problémy, jak zmíníme dále. Proto se snažíme nalézt optimální hodnotu průtoku, která je pro nás nejvhodnější.

Název experimentu	Q_V [$\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$]	úspěšnost	reaktor
A479-F239	10	úspěšný	průtokový
A502-F240	20	prasklý - neúspěšný	průtokový
A503-F241	40	úspěšný	průtokový
A525-F242	4	prasklý - neúspěšný	průtokový
A541-F250	4	úspěšný	průtokový
A564-F251	2	neúspěšný	průtokový
A582-F252	0	úspěšný	průtokový
A583-A584	0	úspěšný	dávkový
A585-F253	20	úspěšný	průtokový

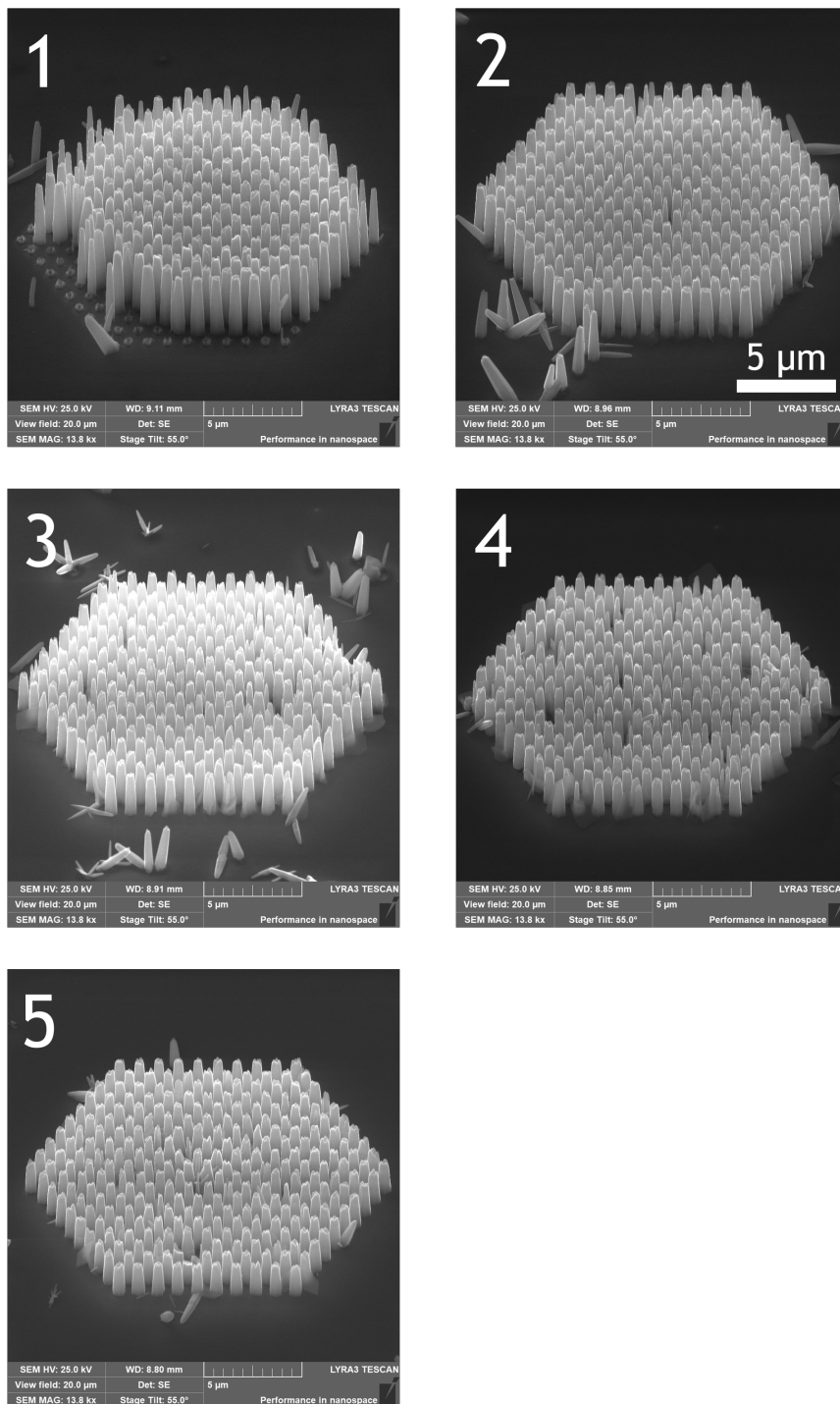
Tab. 6.5: Seznam experimentů provedených v rámci hlavní části – zjišťování vlivu velikosti objemového průtoku na růst nanotyček.

U každého experimentu je uveden název, velikost objemového průtoku Q_V , zda byl experiment úspěšný a použitý reaktor. Všechny tyto experimenty probíhaly podle popisu uvedeného v kap. 6.3 s nastavenou teplotou 80 °C v horní části reaktoru a 70 °C v dolní.

Provedli jsme tedy výše uvedené experimenty a v každém z úspěšných experimentů jsme na snímcích z elektronového mikroskopu měřili výšky nanotyček na uspořádaných polích (měřili jsme výšky nanotyček na úhlopříčce polí). Měření probíhala v programu ImageJ na snímcích pořízených pod úhlem 55° s korekcí obrazu 35°, kdy se výšky nanotyček zobrazují nezkresleně. Z naměřených výšek jednotlivých nanotyček jsme pak zkonstruovali grafy závislosti výšky nanotyček na poloze v rámci pole a vzdálenosti od vstupu. Vybrané snímky uspořádaných polí nanotyček připravených v průtokovém reaktoru jsou vyobrazeny na obr. 6.8 (kolmý pohled) a na obr. 6.9 (boční pohled pod úhlem 55°). Vzhledem ke shodné orientaci m-ploch a c-plochy nanotyček je možno usoudit, že jde o nanotyčky ZnO narostlé epitaxně na substrátu GaN. Vzhledem k velkému počtu polí uvádíme pouze zlomek pořízených snímků pro představu.



Obr. 6.8: Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru. Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu), měřítko udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, kolmý pohled.



Obr. 6.9: Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru. Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (1 – pozice nejbliže vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu), měřítko udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou.

Následně jsme vypočetli průměrnou výšku nanotyček na každém poli a vytvořili jsme grafy závislosti průměrných výšek nanotyček \bar{h} na vzdálenosti od vstupu do reaktoru l pro daný objemový průtok Q_V a rozestup nanotyček x .

Z těchto grafů jsme pak vytvořili celkové grafy zahrnující všechny rychlosti průtoku (tj. velikosti objemového toku Q_V) při daném rozestupu x . A také celkový graf zahrnující i různé rozestupy x .

Porovnáním závislostí jsme pak určili, pro který z průtoků je rozdíl výšek nanotyček (a tedy i rozdíl v lokálních reakčních podmínkách) na pozicích na začátku a na konci reaktoru největší. Takto jsme určili neoptimálnější hodnotu velikosti objemového toku pro další možné experimenty.

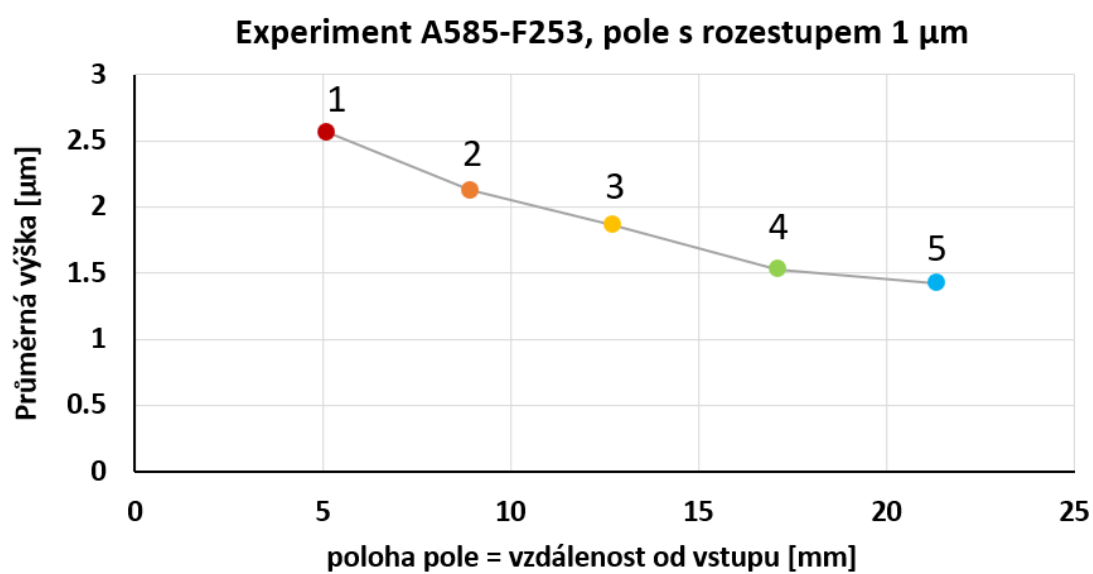
6.5.2 Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti od vstupu do reaktoru

Vybraný graf závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti od vstupu do reaktoru uvádíme pro ilustraci na obr. 6.10. Takovéto grafy jsme zkonstruovali pro všechny rozestupy a pro všechny experimenty. Z nich vytvořené celkové grafy zahrnující všechny rychlosti průtoku při daném rozestupu x zde neuvádíme, pro úspornost uvádíme celkový graf zahrnující jak všechny průtoky Q_V , tak všechny rozestupy x . Ten je uveden na obr. 6.11.

S pomocí celkového grafu (obr. 6.11) se pokusíme popsat nejdůležitější pozorované jevy. Dále se je pokusíme vysvětlit.

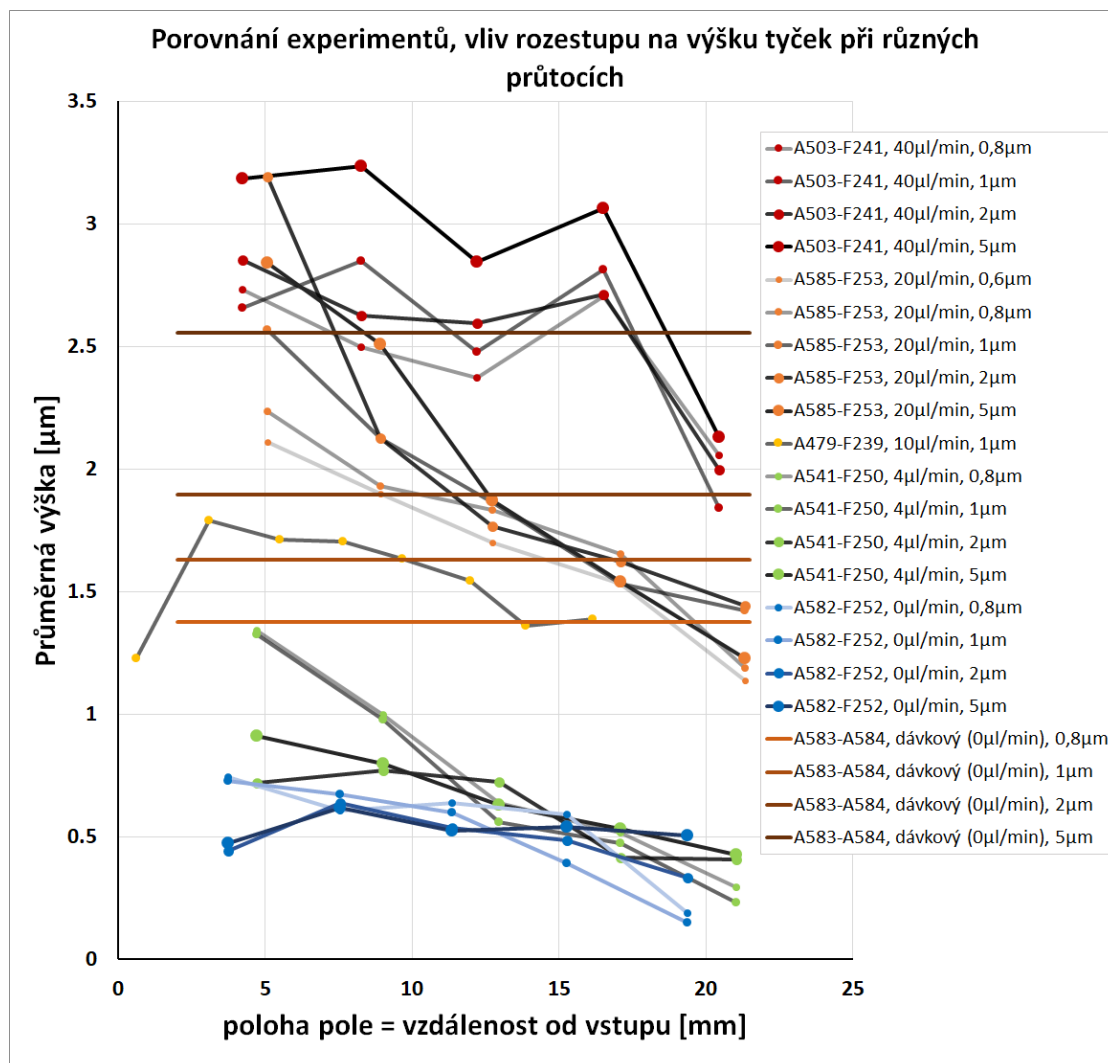
Prvním pozorovaným jevem je pokles průměrné výšky nanotyček se vzdáleností od vstupu do reaktoru (k výjimkám se vyjádříme níže). Tento jev můžeme odůvodnit spotřebováváním růstových jednotek z roztoku tekoucího reaktorem. Dále do reaktoru se tak dostane roztok, v němž je nižší koncentrace prekurzorů než na začátku reaktoru (roztok už není tolik přesycen), a proto i rychlost růstu nanotyček je nižší a nanotyčky nenarostou do takové výšky (což odpovídá např. vztahu 4.80).

Ke snížení přesycení dochází zaprvé vlivem spotřebovávání prekurzorů ZnO (tj. zejména zinečnatých iontů Zn^{2+}) na heterogenní nukleaci a následný růst nanotyček na uspořádaných polích (a případně také na stěnách reaktoru a nahodile i na rezistu PMMA). Druhým a velmi důležitým důvodem poklesu přesycení v roztoku je homogenní nukleace a následný růst nanotyček v objemu roztoku. Látkové množství Zn^{2+} spotřebované na růst všech uspořádaných polí nanotyček je výrazně nižší než látkové množství Zn^{2+} v celkovém objemu roztoku, který projde reaktorem za celou dobu experimentu (jak odůvodníme dále). Soudíme proto, že



Obr. 6.10: Graf závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti pole od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).

Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno nad příslušným bodem grafu (1 – pozice nejbližší vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu). Hodnoty průměrné výšky jsou spojeny pro lepší orientaci.



Obr. 6.11: Graf závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti pole od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole) pro různé velikosti objemového průtoku a různé rozestupy mezi nanotyčkami.

Zahrnuty všechny úspěšné experimenty z hlavní části včetně experimentu A583-A584 provedeného v dávkovém reaktoru pro porovnání. V legendě je uveden vždy název experimentu, velikost objemového průtoku Q_V v $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ a rozstup mezi nanotyčkami x v μm . Hodnoty průměrné výšky nanotyček za daného průtoku Q_V a pro pole s daným rozstupem x jsou spojeny pro lepší orientaci. Tmavší spojnice a větší body označují větší rozestupy. Různé barvy bodů různé experimenty, tj. velikosti průtoků.

spotřeba Zn^{2+} na růst uspořádaných polí má zanedbatelný vliv na snížení přesycení dále v reaktoru. Konkrétně v případě experimentu s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, který trvá 2 hodiny, je látkové množství Zn^{2+} spotřebované na růst nanotyček odhadem 10000x menší. Výpočet uvádíme v kap. 6.5.8.

Při pohledu na celkový graf se tak pro další experimenty jeví optimální rychlost průtoku $Q_V = 20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, jelikož se nejvýše liší průměrná výška nanotyček na začátku a na konci reaktoru, což svědčí i o největším rozdílu v koncentraci prekursoru (viz vztah 4.80), a tedy i největším rozdílu v přesycení.

Zmiňme se nyní o výjimkách. Např. v případě experimentu A479-F239 je na poli na pozici nejbližší vstupu průměrná výška nanotyček nižší než na dalších pozicích. Tento jev s nejvyšší pravděpodobností nastal vlivem toho, že toto pole se nachází hned u vstupu do reaktoru, a tak na něj proudí čerstvý roztok, který se ještě nestačil ohřát topnými tělesy reaktoru. Vlivem toho nejspíše krystalizace probíhá pomaleji (chemické reakce jsou teplotně závislé, jak jsme diskutovali v kap. 4.4.7). Navíc vzhledem ke geometrii průtokového reaktoru (obr. 6.2) na pole proudí roztok téměř kolmo, což může také růst ovlivnit.

Mimoto může v průtokovém reaktoru dojít k lokálním jevům, které ovlivňují růst nanotyček, jako například k tvorbě bublin. K vytvoření bubliny došlo např. v případě experimentu A503-F241 na 4. pozici. Na vzorku pak vidíme znatelné kruhové oblasti ohraničené například zachycenými nanotyčkami homogenně nanukleovanými v roztoku. Bublina může ovlivnit růst jak k vyšším hodnotám, tak k nižším – může různě usměřňovat tok roztoku v reaktoru a lokální objemový průtok se může změnit.

Experiment A583-A584 provedený v dávkovém reaktoru slouží pro porovnání. Litografie na něm byla provedena na jedné pozici uprostřed vzorku o velikosti 1 cm x 1 cm. Experiment byl proveden podle stejného postupu jako ostatní experimenty (tj. včetně přednukleace), s tím rozdílem, že místo růstu nanotyček v průtokovém reaktoru byl růst proveden v dávkovém reaktoru. Podmínky byly stejné jako při přednukleaci, ovšem růst probíhal bez míchání roztoku, s cílovou teplotou 80°C a po dobu 2 hodin. Vzhledem k tomu, že u něj nezkoumáme vliv polohy na výšku nanotyček, je průměrná výška nanotyček pro daný rozestup vyznačena jako úsečka. Bližší rozbor tohoto experimentu bude proveden v kap. 6.5.4.

6.5.3 Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na objemovém průtoku

Z celkového grafu (obr. 6.11) je patrné, že výška nanotyček je za daného rozestupu x na téže pozici (tj. vzdálenosti od vstupu do průtokového reaktoru) tím vyšší, čím vyšší je objemový průtok Q_V .

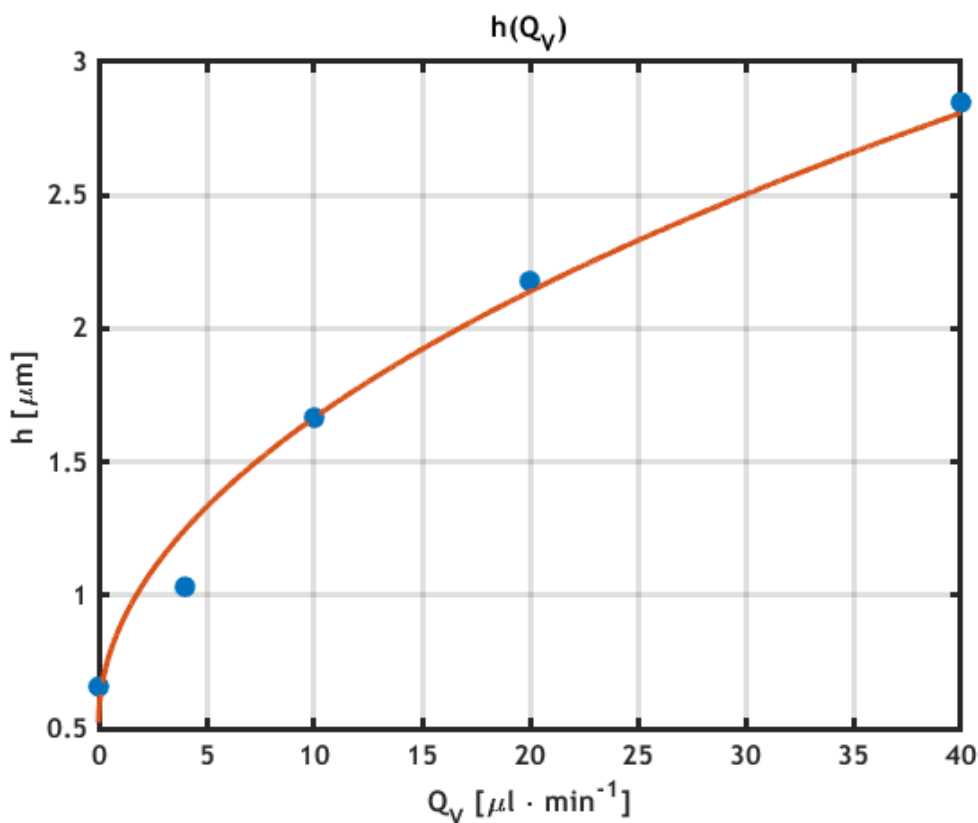
Při nejvyšším průtoku $40 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ jsou výšky nanotyček v průtokovém reaktoru nejvyšší a při nejnižším $0 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ nejnižší.

Jak jsme uvedli výše, výšky nízkých nanotyček nejsou příliš reprezentativní, jelikož výška zárodků nanotyček z přednukleace činí přibližně 400 nm, a tvoří tak podstatnou část výsledné výšky nanotyčky. Navíc výška zárodků nanotyček z přednukleace má značný rozptyl daný zejména rozstupem x (a tedy hustotou pokrytí N – přednukleace probíhá v případě vysoké hustoty pokrytí N za difuzně limitovaného režimu), a může se tak lišit i o několik desítek až nižších stovek nanometrů. Další chybu měření způsobuje rozlišení snímků z mikroskopu, z nichž jsme výšky nanotyček měřili, a vliv odchylky naklonění substrátu od úhlu 55° . Výšky se tímto způsobem mohou zkreslit o cca 50 nm. Dále hraje vliv nejednoznačnosti určení výšky nanotyčky v případě, že nanotyčka není zakončena rovinou c-plochy (což také může zkreslit určenou hodnotu výšky v řádu desítek nm. Z těchto důvodů se pro experimenty jeví průtok $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, při němž nanotyčky narostou do výše jednotek mikrometrů, optimální.

Z dat výšek nanotyček na jednotlivých polích jsme vytvořili graf závislosti průměrné výšky nanotyček na velikosti průtoku (která je v případě neměnného průřezu reaktoru úměrná rychlosti toku, viz vztah 6.1) za daného rozestupu mezi nanotyčkami x a za dané vzdálenosti od vstupu do reaktoru. Vzhledem k tomu, že se vzdálenost dané pozice od vstupu do reaktoru v různých experimentech lišila (vlivem ručního připravování vzorku a umístování do reaktoru), použili jsme odhad (interpolaci) průměrné výšky nanotyček na dané vzdálenosti. Pro odhad jsme využili nejjednodušší metodu, a to lineární odhad průměrné výšky na dané vzdálenosti z hodnot průměrných výšek na nejbližších dvou pozicích (tj. nejbližší dvě pozice určují lineární funkci závislosti průměrné výšky nanotyček na vzdálenosti od vstupu). Graf je uveden na obr. 6.12. Tvar závislosti odpovídá odmocninné funkci. Odmocninnou závislost výšky tyček na velikosti průtoku za daných podmínek přitom skutečně lze odvodit ze vztahů 4.71 a 4.80 při uvážení difuzně omezeného charakteru růstu.

Získané hodnoty odhadů průměrných výšek (body) jsou proloženy křivkou (funkcí) ve tvaru $h(Q_V) = b_1\sqrt{Q_V} + b_2$, kde h je odhadovaná průměrná výška a Q_V je průtok, pro nalezení optimálních parametrů funkce jsme použili program Matlab.

Důvod, proč jsme zvolili vzdálenost od vstupu $l \doteq 8,3 \mu\text{m}$ je, že v této vzdálenosti již nedochází k ovlivnění růstu přítokem chladnějšího roztoku do reaktoru, a zároveň je vzdálenost od vstupu ještě nízká, a tak lze využít vztahu 4.80 z modelu Jayce Chenga. Rozestup $x = 1 \mu\text{m}$ jsme zvolili proto, že za tohoto rozestupu se dá předpokládat difuzně omezený charakter růstu, a je tak možno zjednodušit vztah 4.80.



Obr. 6.12: Graf závislosti průměrné výšky nanotyček h na objemovém průtoku Q_V za daného rozestupu $x = 1 \mu\text{m}$ a vzdálenosti od vstupu $l \doteq 8,3 \mu\text{m}$.

Odhad průměrných výšek nanotyček h na dané vzdálenosti l od vstupu je proveden proložení závislosti průměrných výšek na nejbližších dvou pozicích lineární funkcí. Body představují odhady průměrných výšek na dané vzdálenosti od vstupu. Křivka znázorňuje proložení dat odmocninnou funkcí $h(Q_V) = b_1\sqrt{Q_V} + b_2$, kde b_1 a b_2 jsou parametry pro fit v programu Matlab. Výsledky fitu: $b_1 = 0,36$, $b_2 = 0,52$.

Experimenty tedy ukazují, že modely růstu nanotyček uvedené v kap. 4.6 lze za určitých předpokladů použít pro popis růstu nanotyček v průtokovém reaktoru.

6.5.4 Diskuze závislosti průměrné výšky nanotyček na rozestupu mezi nanotyčkami

Z celkového grafu (obr. 6.11) také můžeme vyčíst, že za vyšších průtoků je průměrná výška nanotyček za daných podmínek větší u polí s větším rozestupem mezi nanotyčkami x . Stejně je tomu v případě dávkového reaktoru. Tuto závislost můžeme vysvětlit za pomoci vztahu 4.78 pro rychlost růstu nanotyček. Vzhledem k tomu, že plošná hustota pokrytí substrátu nanotyčkami závisí na rozestupu mezi nanotyčkami x podle vztahu 6.2, je ze vztahu 4.78 vidět, že s rostoucím rozestupem x , tj. s klesající hustotou pokrytí substrátu nanotyčkami N , rychlost růstu nanotyček R_h (a tedy i výsledná výška nanotyček) roste.

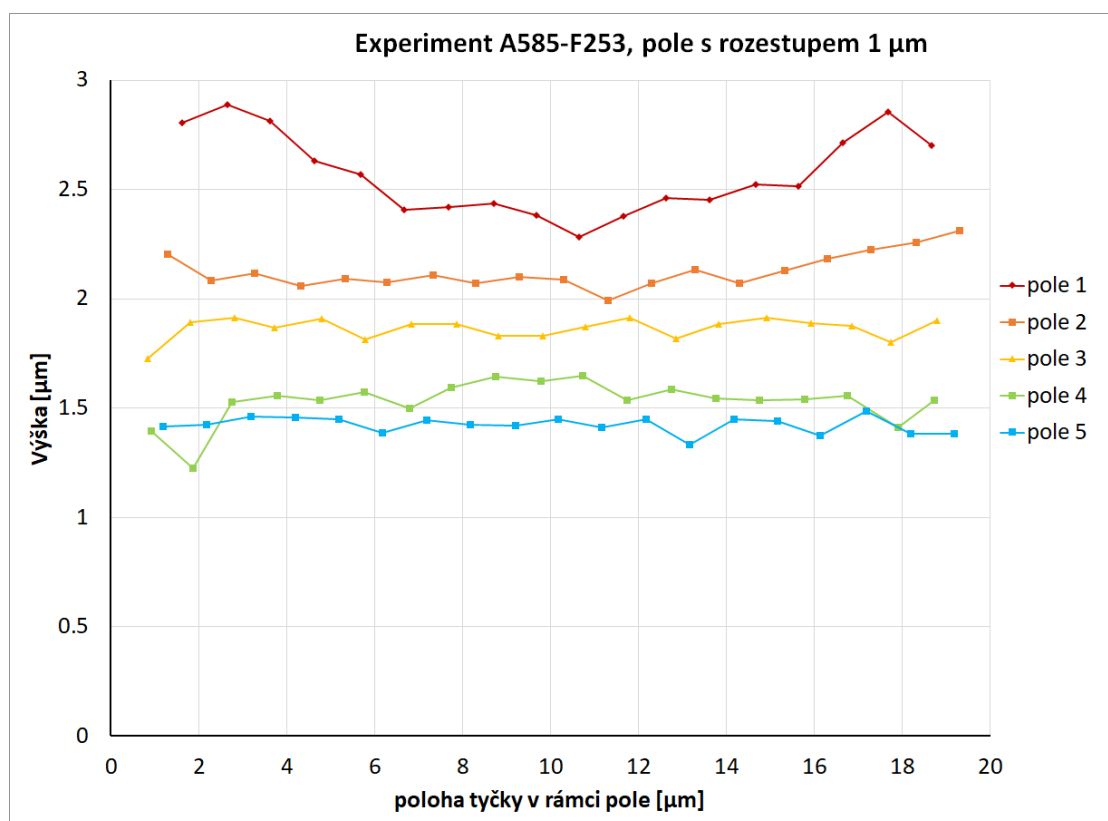
V případě nízkých průtoků tato závislost nemusí platit. Naopak je v některých případech průměrná výška nanotyček na polích s menším rozestupem vyšší (a také výška nanotyček ve středu pole může být vyšší než na jeho kraji). Původ tohoto pozorování zatím neznáme. Můžeme se ho pokusit vysvětlit za pomoci určitého „synergického jevu“. Tento jev blíže popíšeme v následující kap. 6.5.5.

6.5.5 Diskuze závislosti výšky nanotyček na poloze v rámci uspořádaného pole

Vybraný graf závislosti výšky nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole) je uveden na obr. 6.13. Takovýto graf jsme vytvořili pro každé pole ve všech experimentech, zde uvádíme tento pro ilustraci. Ukážeme na něm některé pozorované skutečnosti.

Prvním jevem, kterého si můžeme povšimnout je obecný pokles výšky nanotyček se vzdáleností od vstupu do reaktoru (tj. nanotyčky na poli na vzdálenější pozici jsou nižší). Tj. snižuje se průměrná výška nanotyček se vzdáleností od vstupu do reaktoru. Tento jev jsme již diskutovali v kap. 6.5.2.

Druhým jevem, kterého si můžeme povšimnout je to, že na pozicích blíže vstupu jsou nanotyčky uprostřed pole nižší (a také užší), než nanotyčky na krajích pole. Tento jev můžeme vysvětlit tím, že jsou tu takové reakční podmínky, že je zde růst nanotyček difuzně omezený (viz kap. 4.6.1, zejména vztah 4.67), a nanotyčky na kraji pole jsou vyšší díky tomu, že k nim může difundovat více růstových jednotek prekursoru z okolí.



Obr. 6.13: Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).

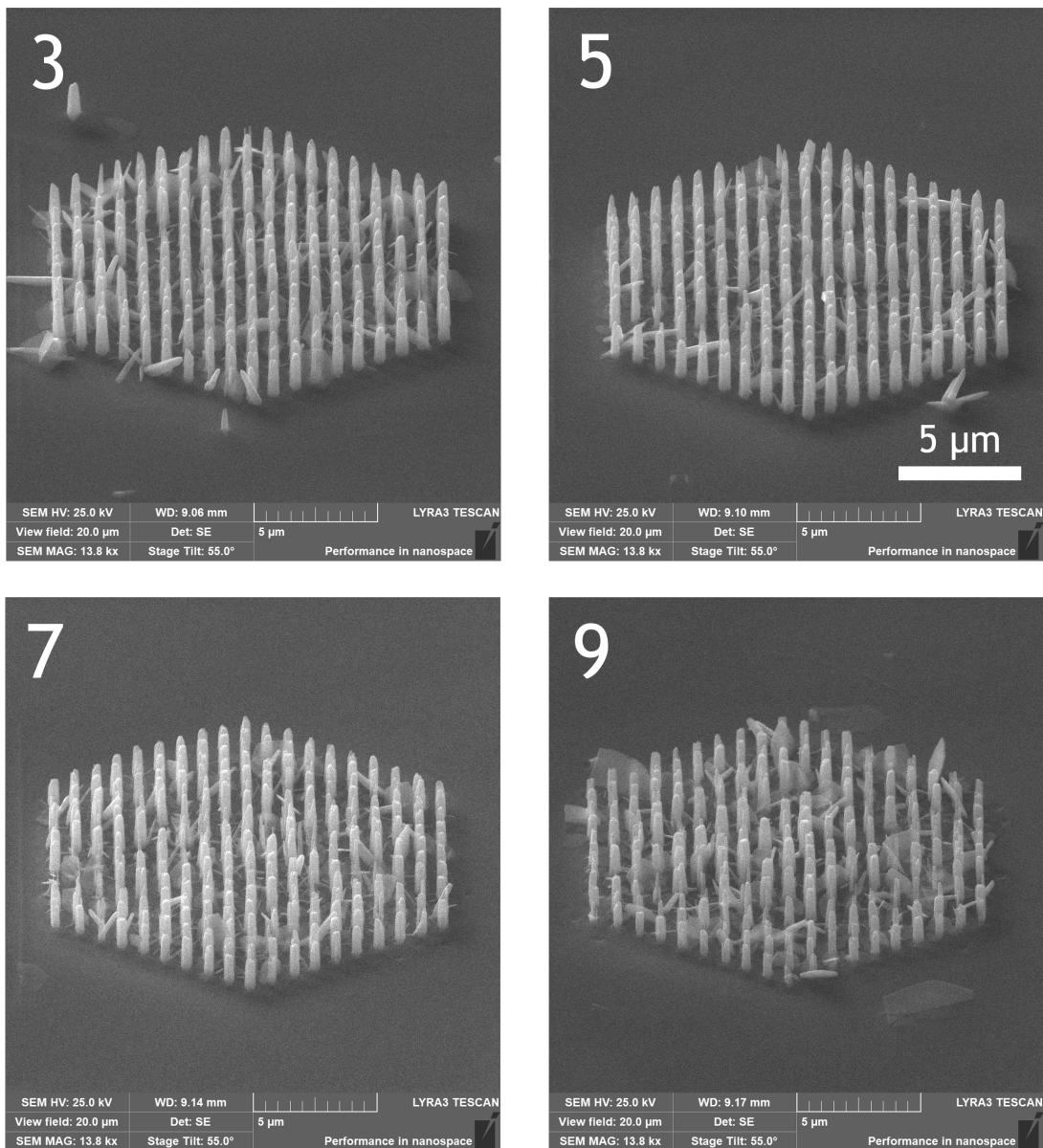
Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (1 – pozice nejbliže vstupu do reaktoru, 5 – pozice nejdále od vstupu). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci.

Naproti tomu ovšem na pozicích dále od vstupu jsou všechny nanotyčky přibližně stejně vysoké, krajní nejsou vyšší. Tento zvláštní jev je možno vysvětlit současným vlivem difuzně omezeného charakteru růstu a zároveň vlivem určitého hypotetického synergického jevu. Vlivem tohoto jevu mohou naopak růst rychleji nanotyčky tam, kde je vyšší hustota pokrytí substrátu nanotyčkami, a tak budou na kraji pole (kde hustota pokrytí prudce klesá na nulu) nižší než uprostřed. Určitý synergický byl pozorován např. v [39]. Výraznější projev synergického efektu můžeme pozorovat na pozicích dále od vstupu v experimentu A479-F239, viz obr. 6.14 a 6.15, který probíhal za nižšího průtoku.

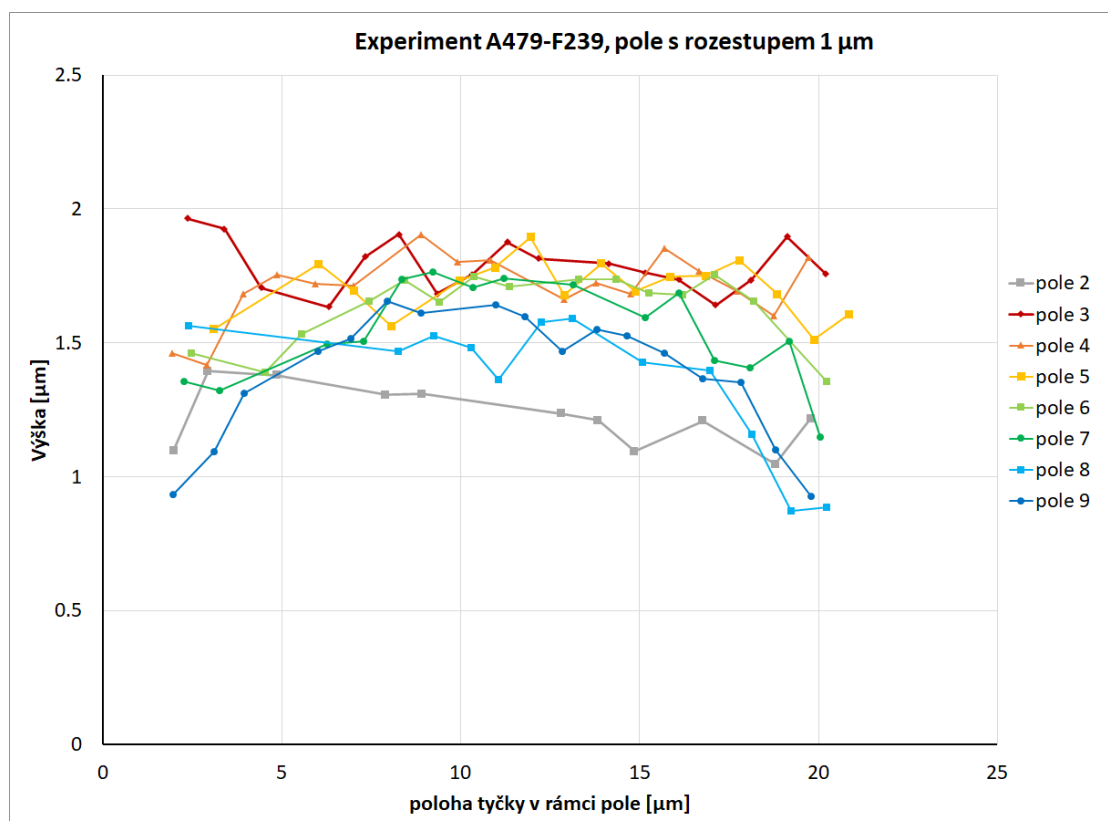
Vždy ovšem pozorujeme, že nanotyčky, které jsou vyšší, jsou širší, patrně tedy v obou případech hraje roli Gibbsův-Thomsonův jev (viz kap. 4.5.4), a tak větší nanotyčky rostou na úkor menších, jsou tedy zároveň vyšší i širší. Původ synergického jevu, tj. proč jsou nanotyčky uprostřed polí větší, zatím neznáme. Je možné, že souvisí s chemickými ději v roztoku (vyšší hustota nanotyček může představovat vyšší hustotu katalytického povrchu, a tak může v místech s vyšší hustotou nanotyček být zvýšena lokální koncentrace určitého meziprojektu chemických reakcí umožňujících růst nanotyček) [39], tomu by nasvědčoval i výskyt nežádoucích vločkovitých útvarů v polích (jak je vidět např. na 6.14), blíže popíšeme v kap. 6.5.9. Nebo může vyšší hustota pokrytí substrátu nanotyčkami představovat významnější hnací sílu pro vznik difuzního toku prekursoru k substrátu, a tok ke středu pole by tak byl vyšší než tok k okrajům, kde hustota pokrytí prudce klesá na nulu). Jedním z možných vysvětlení také může být, že na pozicích dále od vstupu do reaktoru je přesycení tekoucího roztoku velmi nízké, a tak může roztok nanotyčky do určité míry odmývat, nanotyčky které jsou na okraji pole, jsou toku roztoku vystaveny nejvíce, a tak je jejich výsledná výška nejnižší.

V případě, že je rozestup mezi nanotyčkami větší, (a plošná hustota pokrytí substrátu nanotyčkami N nižší), je výška nanotyček v rámci pole přibližně stejně vysoká, jak plyne i ze vztahu 4.64, resp. 4.69, při uvážení, že $N \ll 1$, tj. růst je spíše reakčně omezen. To je vidět např. v grafu na obr. 6.16 v případě rozestupu $5 \mu\text{m}$ v experimentu s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

V případě experimentu A583-A584, který byl proveden v dávkovém reaktoru jsou při malých rozestupech nanotyčky nejvyšší na kraji uspořádaného pole (difuzně omezený charakter růstu), čím je rozestup větší, tím méně se výška nanotyček v rámci pole liší (postupný přechod k reakčně omezenému charakteru), jak uplývá i z modelu diskutovaného v kap. 4.6.1.

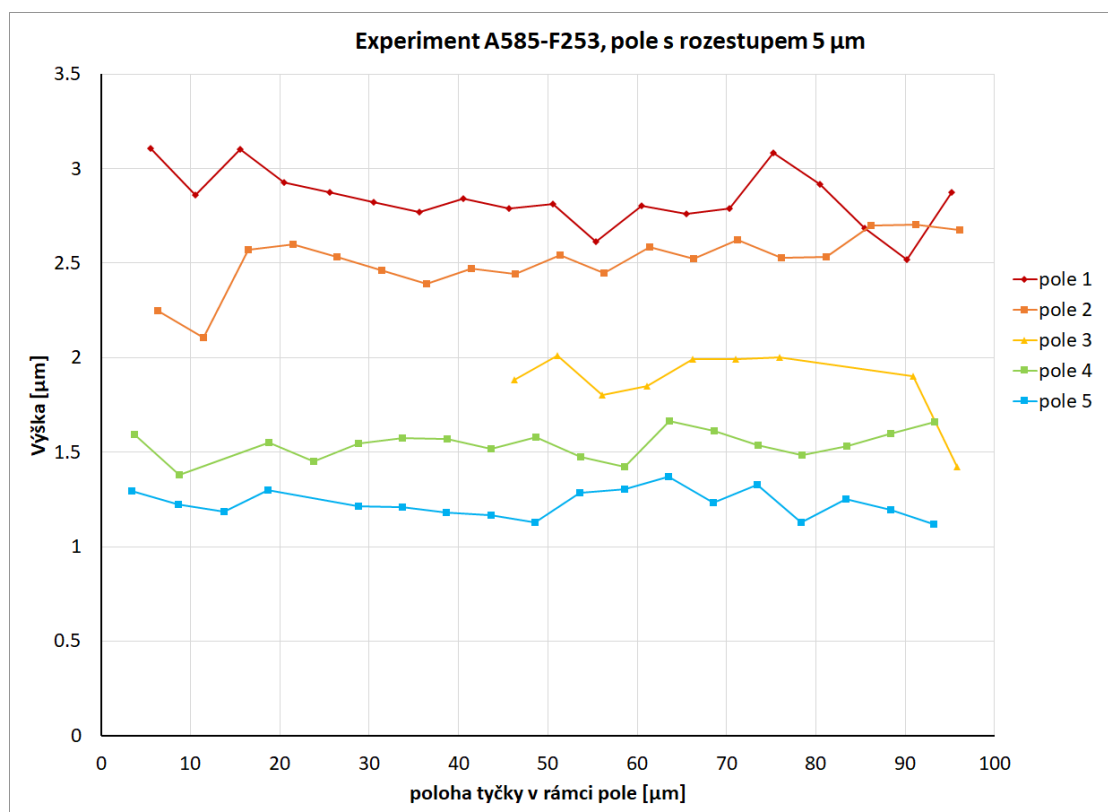


Obr. 6.14: Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru. Experiment A479-F239 s průtokem $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $1 \mu\text{m}$, v rohu snímků je označeno pořadí pozice pole na substrátu (od pozice nejbližší ke vstupu), měřítko udává $5 \mu\text{m}$ a je stejné pro všechny snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou.



Obr. 6.15: Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).

Experiment A479-F239 s průtokem $10 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $1 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (2 – pozice nejbliže ke vstupu, pozice 1 byla mimo komoru reaktoru). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci.



Obr. 6.16: Graf závislosti naměřených výšek nanotyček na poloze v rámci pole a na vzdálenosti od vstupu do reaktoru (tj. pozici pole).

Experiment A585-F253 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozstupem $5 \mu\text{m}$, pořadí pozice pole na substrátu označeno v legendě (1 – pozice nejbliže ke vstupu). Na poli na pozici 3 narostla jen část nanotyček, jelikož část při přednukleaci nenanukleovala (byla v bublině). Výšky nanotyček v rámci pole na dané pozici jsou spojeny pro lepší orientaci.

6.5.6 Diskuze tvaru nanotyček

Morfologie nanotyček je v rámci hlavní části experimentů provedených v průtokovém reaktoru podobná. Nanotyčky mají šestiúhelníkový průřez, který se mírně zužuje směrem k vrcholu nanotyčky. Boční plochy jsou hladké. Vrchol nanotyčky je patrně vlivem růstu z několika zárodků vzniklých při přednukleaci hrubý, někdy sestává až z několika špiček (zejména blíže konci reaktoru), c-plocha není vytvořena.

V případě experimentu A583-A584, který byl proveden v dávkovém reaktoru, mají nanotyčky tvar pravidelných šestibokých hranolů. Boční plochy (tj. m-plochy) jsou hladké a vrchní plocha (c-plocha) je mírně zrnitá.

Odlišný tvar nanotyček narostlých v různých reaktorech je způsoben souhrou reakčních podmínek, které blíže popíšeme. V dávkovém reaktoru jsou dynamické reakční podmínky (přesycení roztoku klesá v čase). V průtokovém reaktoru je na pozicích na začátku reaktoru udržováno stálé přesycení (stálá koncentrace prekurzorů) přívodem čerstvého roztoku. Na konci reaktoru je na počátku také čerstvý roztok, ale ten je postupně nahrazován ochuzeným roztokem prošlým reaktorem. Určením přesného vlivu daných podmínek na tvar nanotyček jsme se zatím nezabývali, zaměřovali jsme se zejména na určování vlivů reakčních podmínek na výšku, které jsou snadněji určitelné a posouditelné, navíc se jimi už známé modely zabývají.

Stručně ještě okomentujme zajímavé pozorování z experimentu A592-F259 (snímky vybraných polí pro představu viz obr. 6.17). Ten proběhl mimo hlavní experimenty. V něm jsme se zabývali vlivem teploty na růst nanotyček. Podmínky experimentu byly totožné s podmínkami experimentu A585-F253, pouze jsme zvýšili teplotu v průtokovém reaktoru na 90 °C v horní části a 80 °C v dolní. Při pozorování výsledku experimentu jsme si všimli změny morfologie nanotyček se vzdáleností od vstupu. Je to tak první experiment, v němž je pozorována výrazná změna tvaru nanotyček na uspořádaných polích připravených v průtokovém reaktoru. Na polích blízko vstupu do reaktoru mají nanotyčky tvar šestibokého hranolu s vytvořenou c-plochou (jako v případě dávkového reaktoru), zatímco na polích nejdale od vstupu jsou některé nanotyčky dokonce zakončené špičkou. Nejvýrazněji je změna tvaru pozorovatelná u uspořádaných polí s nejmenším rozestupem. Snímky detailů nanotyček na polích s rozestupem 0,6 μm z pozic 1 a 5 jsou na obr. 6.18. Za změnou morfologie je souhra reakčních podmínek. Je možné, že roli hraje to,

že na začátku reaktoru není ještě roztok dostatečně ohřátý, zatímco na konci reaktoru ano. Navíc v případě polí na začátku reaktoru může hrát roli i mírně odlišná (snížená) rychlost průtoku, jelikož se pole nacházela mírně mimo osu reaktoru, to by také mohlo vysvětlit, proč jsou nanotyčky podobné těm z dávkového reaktoru. Bližší vysvětlení a vliv reakčních podmínek zatím neznáme.

6.5.7 Diskuze vlivu na fyzikální vlastnosti nanotyček

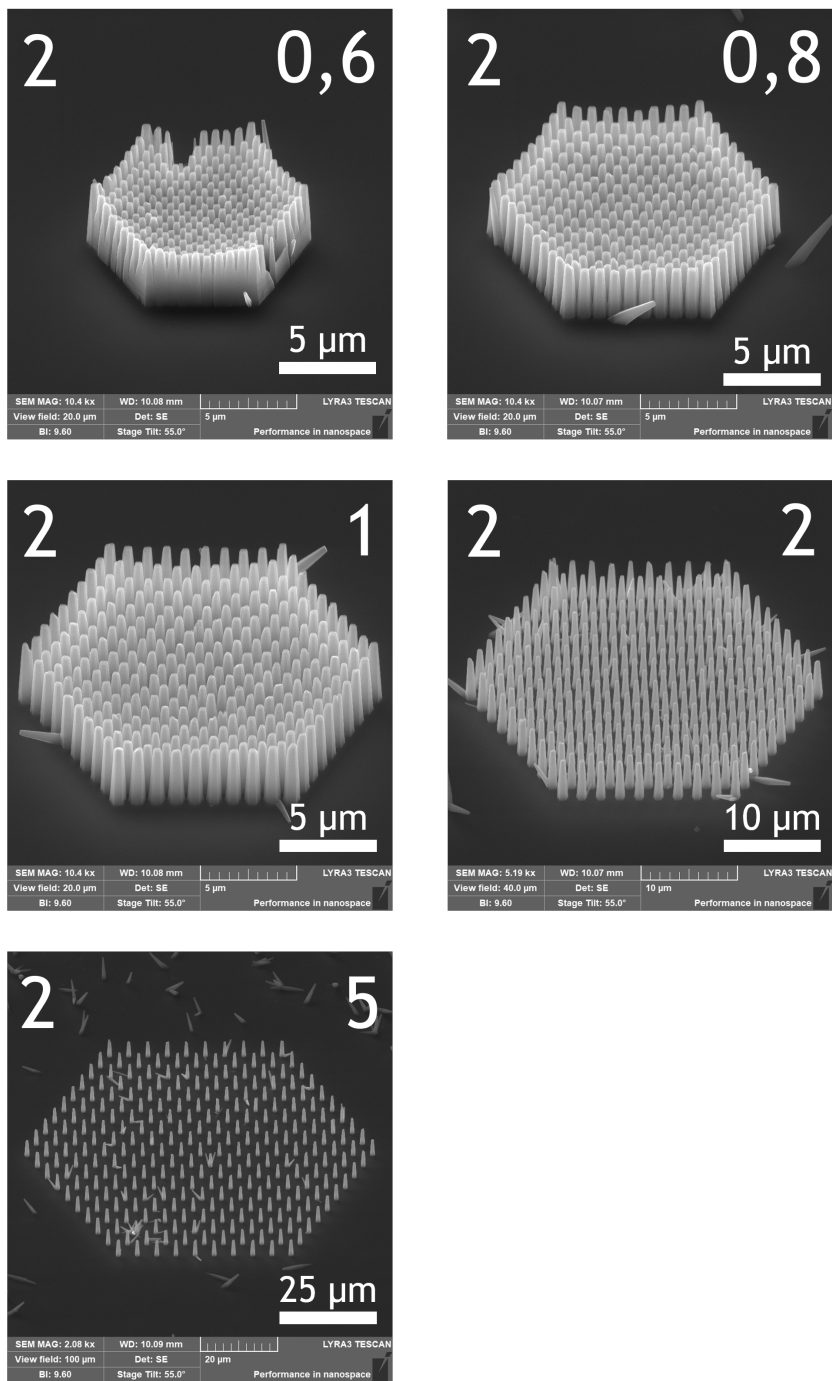
V rámci našich experimentů jsme sice neprovedli úspěšný experiment na měření vlivu reakčních podmínek na jiné fyzikální vlastnosti nanotyček než jejich tvar, ovšem diskutujeme krátce možné vlivy uvedené v [8]. V této práci v průtokovém reaktoru připraveny substráty s hustě neuspořádaně narostlými nanotyčkami. Byl v ní pozorován vliv vzdálenosti nanotyček od vstupu do reaktoru na emisní luminiscenční spektrum. Za nižších průtoků byl naměřen posun vrcholu v luminiscenčním spektru, který odpovídá přechodu přes zakázaný pás, ke kratším vlnovým délkám. Tento posun byl vysvětlen vznikem kompresního mechanického napětí podél c-osy, vlivem velkého rozdílu mezi reakčními podmínkami na začátku a konci reaktoru při nízkých průtocích (při vyšších se roztok rychleji dostane dále do reaktoru, a není tak tolik ochuzen, a tak se reakční podmínky tolik neliší).

6.5.8 Odhad poměru látkového množství

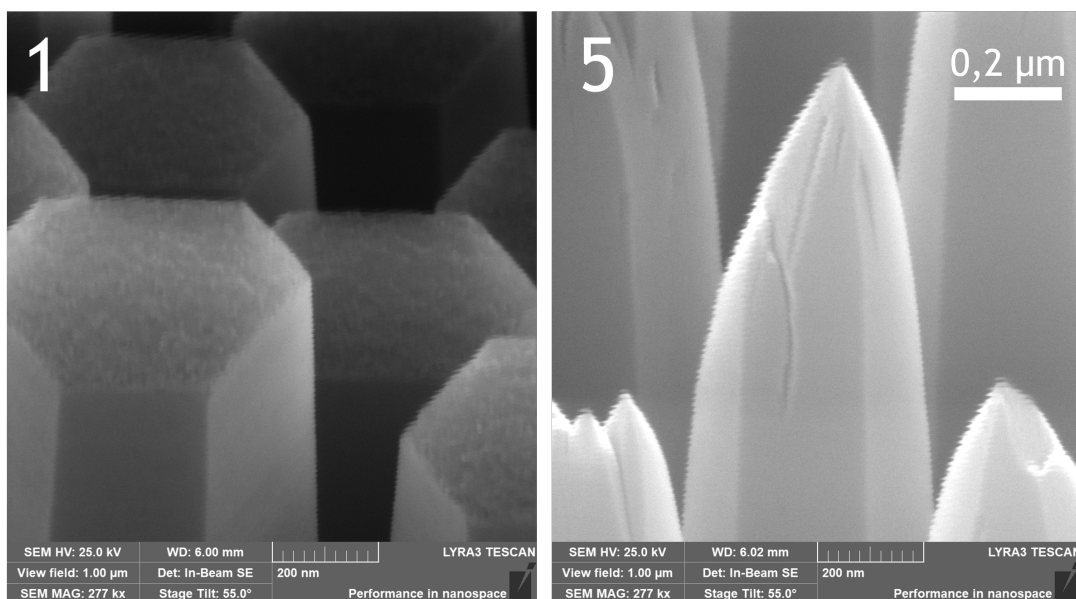
Dříve uvedený odhad poměru látkového množství Zn^{2+} spotřebovaného na růst všech uspořádaných polí nanotyček a látkového množství Zn^{2+} v celkovém objemu roztoku lze odvodit za pomoci následujících dvou vztahů 6.3 a 6.4. Celkové látkové množství Zn spotřebované na růst všech nanotyček na všech polích na všech pozicích na substrátu je rovno

$$n_{\text{Zn},p} = n_{\text{ZnO},p} = \frac{V_p}{V_m} = \frac{V_p \rho_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}}, \quad (6.3)$$

kde V_p je odhad objemu všech nanotyček na všech polích na všech pozicích (5 pozic, 5 polí na pozici, počet nanotyček na 1 polí = 271, odhad průměrného objemu nanotyčky počítán jako objem šestibokého hranolu s následujícími rozměry: výška 2 μm , poloměr kružnice opsané podstavě 0,5 μm), V_m je molární objem ZnO, $\rho_{\text{ZnO}} = 5,67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ je hustota ZnO a $M_{\text{ZnO}} = 81,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost ZnO (hodnoty z [49]). Vztah $n_{\text{Zn},p} = n_{\text{ZnO},p}$ plyne z toho, že 1 mol ZnO obsahuje 1 mol Zn.



Obr. 6.17: Uspořádaná pole nanotyček připravená v průtokovém reaktoru. Experiment A592-F259 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Všechna pole na 2. pozici od vstupu do reaktoru (číslice 2 v horním levém rohu snímků), v pravém horním rohu snímků je označen rozestup nanotyček x v μm . Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkreslenou výškou.



Obr. 6.18: Snímky detailů nanotyček na uspořádaných polích nanotyček připravených v průtokovém reaktoru.

Experiment A592-F259 s průtokem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pole s rozestupem $0,6 \mu\text{m}$ na pozicích 1 (vlevo) a 5 (vpravo). Měřítka udává $0,2 \mu\text{m}$ a je shodné pro oba snímky. Snímky z elektronového mikroskopu, pohled pod úhlem 55° , korekce obrazu 35° – útvary kolmé k substrátu jsou zobrazeny s nezkrácenou výškou.

Celkové počáteční látkové množství Zn v objemu roztoku, který projde průtokovým reaktorem je rovno

$$n_{Zn,r} = c_{Zn}V = cQ_V t, \quad (6.4)$$

kde $c_{Zn} = 0,0025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je počáteční koncentrace Zn v roztoku, V je celkový objem roztoku, $Q_V = 20 \text{ } \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ je objemový průtok a $t = 2 \text{ h}$ je celková doba experimentu.

Uvedený odhad poměru látkových množství získáme vydělením látkového množství $n_{Zn,p}$ množstvím $n_{Zn,r}$.

6.5.9 Shrnutí pozorovaných nežádoucích vlivů

Vzhledem k tomu, že jde teprve o první úspěšné experimenty s přípravou uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru, není tato příprava zdaleka prozkoumanou oblastí, a tak se potýkáme s řadou problémů a nežádoucích vlivů. V této kapitole tyto problémy a pozorované nežádoucí vlivy krátce shrneme.

Nejpalčivějším problémem na počátku experimentování byl problém technický, a to praskání substrátů v reaktoru vlivem přílišného přitlačení substrátu. Vzhledem k tomu, že substrát tvoří vrchní stěnu reaktoru, je třeba ho dostatečně přitlačit ke zbytku komory. Přestože mezi krajem substrátu a komorou je silikonové těsnění, často docházelo k tomu, že byl substrát příliš přitlačen a praskl. Tento problém se nám ale podařilo vyřešit pomocí momentového klíče, a tak při určité hodnotě tlaku na substrát (která odpovídá určitému momentu síly působícímu na klíč) klíč proklouzne a substrát nepraskne. Podařilo se nám najít dostatečné rozpětí tlaků, za nichž už reaktor těsní a zároveň substrát ještě nepraskne, a tak jsme tento problém vyřešili.

Dalším problémem je vznik bublin v reaktorech. V průtokovém reaktoru je tlakovým ventilem udržován mírně zvýšený tlak 1380 hPa, který tvoření bublin celkem úspěšně potlačuje, ale i tak občas na substrátu bubliny vzniknou vzhledem k vysoké teplotě roztoku v reaktoru. V tom případě mohou být některá pole bublinou ovlivněna, jak v experimentech občas pozorujeme. V dávkovém reaktoru při přednukleaci bubliny také vznikají, a tak v některých případech uspořádaná pole, která se ocitnou v bublině, nenanukleují, tj. nevytvoří se zárodky nanotyček. Vzhledem k tomu, že většinou úspěšně nanukleuje naprostá většina tyček, jsme tento problém zatím neřešili, ale dalo by se takovým jevům předcházet zvýšením tlaku, tj. např. za použití autoklávy (v dávkovém reaktoru) nebo jiného tlakového ventilu (v průtokovém reaktoru).

Důležitým nežádoucím vlivem, který také ovlivňuje růst nanotyček, a to zejména za nižších průtoků, je vznik vločkovitých útvarů v průtokovém reaktoru. Takovéto vločkovité útvary (viz obr. 6.14 se vyskytují zejména v blízkosti uspořádaných polí nanotyček. Někdy jsou nanotyčky a tyto vločkovité útvary vzájemně prorostlé. Je možné, že nanotyčky ZnO krystalizují za určitých podmínek nepřímo přes určitý meziprodukt – hydroxid zinečnatý [33], tyto vločkovité útvary by tak mohly být krystaly meziproduktu. Ovšem jiné zdroje uvádí, že ZnO krystalizuje přímou cestou [8]. Zjistili jsme, že vločkovité útvary jsou na vzduchu stálé, a ani po 26 dnech se nijak viditelně nezměnily. Provedli jsme navíc dva experimenty, při nichž jsme vzorky s těmito vločkovitými útvary vložili do dávkového reaktoru s reakčním roztokem na 2 hod. Zjistili jsme, že vločkovité útvary se nijak nezměnily, místy na nich kolmo na ně narostly nanotyčky. Je možné, že jde o krystaly ZnO ovšem s jinou orientací c-osy než kolmo na substrát, které rostou jiným růstovým mechanismem než nanotyčky. Dalším možným vysvětlením je, že roztok reaguje se stěnami reaktoru, který je z hliníku a vytváří určitou sloučeninu s hliníkem [50]. Je možné, že za vysokého průtoku nanotyčky vyrostou rychleji, než stačí vyrůst vločkovité útvary, a proto se vločkové útvary neobjevují.

Dalším jevem, jehož příčinu zatím neznáme je to, že v postupu je nutno provést přednukleaci v dávkovém reaktoru. Tj. že v průtokovém reaktoru na uspořádaných polích prohlubní z iontové litografie nanotyčky buď nenanukleují a nerostou, nebo není jejich růst reprezentativní (tj. například část nanotyček na poli nevyroste a podobně). Tento jev se nám zatím nepodařilo vysvětlit. Je možné, že souvisí s konvekčním tokem nebo s plněním reaktoru (je možné, že se prohlubně v substrátu zanesou nebo v nich zůstávají vzduchové bubliny). Nápadem, jak tento problém vyřešit je vyzkoušet přednukleaci v průtokovém reaktoru, tj. na počátku nechat naplněný reaktor bez konvekčního toku. Anebo naopak na počátku experimentu využít vysoký průtok, zmenšit tak tloušťku ochuzené oblasti, aby se k nanotyčkám mohlo dostat větší množství prekurzoru.

Kromě výše uvedených vlivů a návrhů, jak je omezit, jsme také zařadili další návrh, a to smísení obou roztoků (předeřátých na 41 °C, kdy ještě krystalizace neprobíhá) už na počátku experimentu, a ne až ve statickém mixéru, aby se nestalo, že na počátku vtéká do reaktoru roztok pouze s jedním z reaktantů (což předtím bylo v omezené míře možné vlivem konstrukce reaktoru). Prvním experimentem, který proběhl se smísenými roztoky, byl experiment s označením A585-F253, který proběhl úspěšně.

6.6 Shrnutí

V této kapitole shrneme výsledky experimentů a pozorování. Nejdůležitějším výsledkem je, že se nám podařilo úspěšně připravit uspořádaná pole nanotyček v reaktoru s kontinuálním průtokem. Tyto ZnO nanotyčky rostou epitaxně z GaN substrátu.

Dále jsme se zabývali vlivem reakčních podmínek na tvar nanotyček, zejména na jejich velikost. V hlavní části experimentů jsme provedli 5 úspěšných experimentů v průtokovém reaktoru a jeden v dávkovém.

Pozorovali jsme, že se vzdáleností od vstupu do průtokového reaktoru (jsou-li ostatní podmínky neměnné, tj. rozestup mezi nanotyčkami, velikost objemového průtoku a teplota) obecně klesá výška nanotyček (resp. průměrná výška nanotyček v rámci uspořádaného pole), což jsme se pokusili vysvětlit za pomoci klesajícího přesycení roztoku se vzdáleností od vstupu. To je dáno tím, že roztok je ovlivněn průchodem reaktorem (tj. je ochuzen o prekurzory, které se už spotřebovaly na nukleaci a růst nanotyček).

V některých případech jsou na počátku reaktoru nanotyčky nižší, a to pravděpodobně vlivem nižší teploty roztoku, který se ještě nestačil ohřát od topných těles. Reakce způsobující růst nanotyček tak probíhají pomaleji.

Dále jsme pozorovali, že v případě vyššího objemového průtoku jsou nanotyčky vyšší (jsou-li ostatní podmínky neměnné). Navíc jsme zjistili, že jejich výška (resp. průměrná výška nanotyček v rámci uspořádaného pole) vykazuje odmocninou závislost na velikosti objemového průtoku, což souhlasí s teorií. Při vyšším průtoku se sníží tloušťka ochuzené oblasti a rychlost růstu nanotyček a také jejich výsledná výška se zvýší. Určili jsme optimální hodnotu objemového průtoku $Q_V = 20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ pro další experimenty.

Dále jsme pozorovali, že v případě vysokých průtoků (a také při přípravě v dávkovém reaktoru) roste průměrná výška nanotyček se vzájemným rozestupem mezi nanotyčkami (jsou-li ostatní podmínky neměnné). Tj. výška nanotyček klesá s hustotou pokrytí substrátu nanotyčkami. Tento jev vysvětlujeme pomocí toho, že čím vyšší je hustota nanotyček v dané oblasti, tím více se zde roztok ochuzuje o růstové jednotky prekurzoru, a klesá tak rychlost růstu. Tento jev také souhlasí s teorií. Ovšem za nízkých průtoků v průtokovém reaktoru jsme pozorovali určitý synergický jev, při němž průměrná výška nanotyček na polích s nižším rozestupem byla vyšší než na polích s vyšším rozestupem. Příčinu tohoto jevu neznáme, uvedli jsme několik možných vysvětlení.

Poté jsme se zaměřovali na závislost výšky nanotyčky v závislosti na její poloze v rámci uspořádaného pole. Zde jsme pozorovali několik jevů. V případě, že byly rozestupy mezi nanotyčkami velké, výška nanotyček v rámci pole se příliš neměnila, což odpovídá tzv. reakčně omezenému charakteru růstu, tj. nanotyčky si vzájemně nekonkurují v odebrání růstových jednotek z roztoku. V případě nanotyček na polích s menším rozstupem se nanotyčky začnou vzájemně ovlivňovat. V případě dávkového reaktoru je pak růst difuzně omezený a nanotyčky na kraji pole jsou vyšší než ty na uprostřed, jelikož mají k dispozici více růstových jednotek z okolí. V případě průtokového reaktoru je situace složitější. Takovýto charakter růstu odpovídá vysokým průtokům a pozicím nejbližší vstupu do reaktoru. Na pozicích dále v reaktoru a při nízkých průtocích se začíná projevovat výše zmíněný synergický jev. Výška nanotyčky v rámci pole je pak dána souhrou lokálních reakčních podmínek. Může nastat situace, že jsou všechny nanotyčky přibližně stejně vysoké, i ta kdy jsou nanotyčky uprostřed pole vyšší než na okraji. Vždy jsme ovšem pozorovali, že vyšší nanotyčky jsou i širší, proto soudíme, že na růst nanotyček má za těchto podmínek vliv Gibbsův-Thomsonův jev.

Dále jsme se věnovali vlivu reakčních podmínek na tvar nanotyček. Zjistili jsme, že morfologie nanotyček je v rámci hlavní části experimentů provedených v průtokovém reaktoru podobná. Nanotyčky mají šestiúhelníkový průřez, který se směrem k vrcholu mírně zužuje. Vrchol nanotyček je hrubý, někdy sestává až z několika špiček, patrně vlivem růstu nanotyčky srůstáním z několika zárodků z přednukleace. Boční plochy jsou hladké. Nanotyčky připravené v dávkovém reaktoru mají tvar šestibokého hranolu. Popsali jsme také zajímavé pozorování z experimentu probíhajícího v průtokovém reaktoru za zvýšené teploty, při němž se morfologie nanotyček měnila se vzdáleností od vstupu do reaktoru. Tvar je dán souhrou reakčních podmínek, které jsme uvedli. Určením přesného vlivu reakčních podmínek jsme se zatím nezabývali, zaměřovali jsme se především na jejich vlivy na výšku, jelikož jsou snadněji určitelné a posouditelné.

Stručně jsme diskutovali možné vlivy reakčních podmínek na fyzikální vlastnosti nanotyček, které jsme našli v literatuře.

Na konci jsme se zabývali problémy a pozorovanými nežádoucími vlivy a návrhy na jejich omezení.

Mimo popsané experimenty jsme provedli ještě další vedlejší experimenty pro odlaďování podmínek a vysvětlování vlivu reakčních podmínek na děje v průtokovém reaktoru. Experimenty a jejich vyhodnocování dále probíhají. V současné

době se zaměřujeme mimo jiné na vliv teploty a počáteční koncentrace na růst nanotyček.

7 Závěr

Tato kapitola shrnuje získané poznatky a výsledky experimentálních pozorování. Také se vyjadřuje k dosažení cílů práce.

Na počátku práce jsme podali shrnutí základních pojmů a přehled vlastností a možných využití nanostruktur oxidu zinečnatého připravovaných z roztoků, ty jsme přejali z výzkumného úkolu, na který tato diplomová práce navazuje.

Poté jsme se zabývali rozšiřováním teoretických poznatků o růstu krystalů z roztoků. Obsáhlá kapitola se nejprve věnovala popisu metody depozice z chemické lázně, druhům reaktorů a následně jevy, které se mohou při růstu nanotyček (a obecně krystalů) z roztoků odehrávat. A to také v souvislosti s přípravou v reaktoru s kontinuálním průtokem. Nejprve se zabývala difuzí a dalšími transportními jevy, dále chemickými ději v roztoku a jejich popisu. Následně je zahrnuta část o vlastním růstu krystalů z roztoků. Na závěr kapitoly jsme se věnovali existujícím modelům růstu nanotyček z roztoků. A také jsme diskutovali výhody a nevýhody jednotlivých modelů. Zmínili jsme se o potřebě vytvářet modely obecnější, zejména pro využití průtokového reaktoru a studování vlivu reakčních podmínek nejen ne výšku, ale i na tvar a výsledné vlastnosti nanotyček.

Dále jsme se podali shrnutí nejdůležitějších jevů nastávajících při interakci iontového svazku s pevnou látkou, jímž jsme se zabývali také ve výzkumném úkolu, a proto byla velká část přejata. Zabývali jsme se i zvláštnostmi, které mohou nastat při interakci iontového svazku s nitridem gallitým, jelikož ho využíváme v experimentální části jako substrát. Jevem, který může nastat je přednostní odmítní jedné ze složek, v tomto případě dusíku. O tom svědčí i vlastní simulace interakce galliového iontového svazku s nitridem gallitým provedená v rámci diplomové práce v programu SRIM/TRIM.

V experimentální části, na níž je práce zaměřena, jsme se věnovali přípravě uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru. Motivací je snazší studování vlivu reakčních podmínek na růst nanotyček a jejich tvar a vlastnosti. To je dáno zaprvé tím, že v průtokovém reaktoru je možno na rozdíl od dávkového reaktoru nastavit časově neproměnlivé reakční podmínky, a za druhé tím, že uspořádaná pole nanotyček umožňují nastavení lokálních reakčních podmínek, které mají také vliv na růst nanotyček. Při experimentech jsme využívali poznatky z teoretické části a z výzkumného úkolu. Popsali jsme použité experimentální soustavy a navrženou litografickou metodu, s jejíž pomocí jsme lokálně modifikovali substráty

nitridu gallitého pomocí fokusovaného iontového svazku. Cílem litografické techniky byla kontrola nukleace a epitaxního růstu nanotyček ZnO z roztoků. S její pomocí se nám v průtokovém reaktoru na substrátech úspěšně podařilo připravit uspořádaná pole nanotyček ZnO.

Dále jsme se zabývali vlivem velikosti průtoku na výšku nanotyček a našli jsme optimální průtokový objem $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Při něm nanotyčky narostly do reprezentativní výšky několika mikrometrů a zároveň byl rozdíl ve výškách na počátku a na konci reaktoru nejvyšší, což je vhodné pro zkoumání vlivu reakčních podmínek na růst a výsledné vlastnosti nanotyček. Zabývali jsme se zejména tím, jaký vliv mají reakční podmínky na výšku nanotyček, jelikož lze tyto vlivy nejsnáze pozorovat a popisovat. V hlavní části experimentů jsme provedli celkem 5 úspěšných experimentů přípravy uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru a jeden v dávkovém reaktoru pro porovnání. Mezi pozorovanými jevy je mimo jiné růst průměrné výsledné výšky nanotyček s velikostí objemového průtoku. Výsledky pozorování jsme kvalitativně popsali a porovnali s již existujícími modely růstu a shrnuli na konci experimentální části.

Dále jsme provedli několik dalších experimentů, mimo jiné na zkoumání vlivu teploty na růst nanotyček, při němž jsme pozorovali změnu morfologie se vzdáleností od vstupu do reaktoru.

Také jsme diskutovali, jaký vliv mohou mít reakční podmínky na fyzikální vlastnosti nanotyček.

Věnovali jsme se také dalšímu možnému směřování studia vlivu reakčních podmínek na růst a výsledný tvar nanotyček s ohledem na možnost úpravy přípravy nanotyček různých vlastností. Různé součástky totiž vyžadují různé vlastnosti a tvary nanotyček, a proto se snažíme zkoumat, jak takové nanotyčky připravovat. Dále jsme se zabývali návrhy na vývoj zlepšení v postupu přípravy uspořádaných polí nanotyček v průtokovém reaktoru. Na konci kapitoly jsme pro přehlednost zařadili shrnutí.

Z výše uvedeného soudíme, že bylo zadání diplomové práce splněno.

Literatura

- [1] SYNEK, Kryštof. *Příprava nanotyček ZnO na substrátech modifikovaných fokusovanými elektronovými a iontovými svazky*. Praha, 2021. Výzkumný úkol. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
- [2] WANZENBOECK, Heinz D. a Simon WAID, 2011. Focused Ion Beam Lithography. In: CUI, Bo. *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Applications*. Rijeka: IntechOpen, 27-50. ISBN 978-953-51-5554-6. Dostupné také z: <https://www.intechopen.com/chapters/24490>.
- [3] ÖZGÜR, Ümit, Yahia I. ALIVOV, Chunli LIU, Ali TEKE, Michael A. RESHCHIKOV, Seydi DOGAN, Vitalyi AVRUTIN, Seong-Jun CHO a Hadis MORKOÇ. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, 98(4), 041301 (1-103) [cit. 2021-09-12]. DOI: 10.1063/1.1992666. ISSN 1089-7550. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [4] CONSONNI, Vincent a Alex M. LORD. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. *Nano Energy* [online]. 2021, 83, 105789 (1-33) [cit. 2022-12-25]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105789. ISSN 2211-2855. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285521000471>.
- [5] TIAGULSKYI, Stanislav, Roman YATSKIV, Hana FAITOVÁ, Šárka KUČEROVÁ, David ROESEL, Jan VANIŠ, Jan GRYM a Jozef VESELÝ. Highly Rectifying Heterojunctions Formed by Annealed ZnO Nanorods on GaN Substrates. *Nanomaterials* [online]. 2020, 10(3), 508 (1-13) [cit. 2021-04-20]. DOI: 10.3390/nano10030508. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/3/508>.
- [6] DJURIŠIĆ, Aleksandra B., Alan M. C. NG a Xinyi Y. CHEN. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics* [online]. 2010, 34(4), 191-259 [cit. 2021-08-31]. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001. ISSN 0079-6727. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967271000011X>.

- [7] ZHANG, Xu, Vladimir G. DUBROVSKII, Nickolay V. SIBIREV a Xiaomin REN. Analytical Study of Elastic Relaxation and Plastic Deformation in Nanostructures on Lattice Mismatched Substrates. *Crystal Growth & Design* [online]. 2011, 11(12), 5441-5448 [cit. 2021-09-12]. DOI: 10.1021/cg201029x. ISSN 1528-7505. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cg201029x>.
- [8] MCPEAK, Kevin. M. *Chemical bath deposition of semiconductor thin films & nanostructures in novel microreactors*. [online] Philadelphia, 2010. Disertační práce. Drexler University. College of Engineering. DOI: 10.17918/etd-3382. Dostupné z: https://ResearchDiscovery.drexel.edu/discovery/delivery/01DRXU_INST:ResearchRepository/12321382470004721?#13321539180004721
- [9] ČERNOHORSKÝ, Ondřej, Jan GRYM, Hana FAITOVÁ, Nikola BAŠINOVÁ, Šárka KUČEROVÁ, Roman YATSKIV a Jozef VESELÝ. Modeling of Solution Growth of ZnO Hexagonal Nanorod Arrays in Batch Reactors. *Crystal Growth & Design* [online]. 2020, 20(5), 3347-3357 [cit. 2022-11-27]. ISSN 1528-7483. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.cgd.0c00144](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00144).
- [10] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Difuze. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2022, poslední revize 14. 10. 2022 [cit. 2022-11-17]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/w/Difuze>.
- [11] NOVÁK Josef, aj. Fyzikální chemie — bakalářský a magisterský kurz [online]. VŠCHT Praha, 2008, poslední revize 20. 7. 2016 [cit. 2022-11-17]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.view.pdf>.
- [12] BIRD, Robert B., Warren E. STEWART a Edwin N. LIGHTFOOT. *Transport Phenomena*. 2. vyd. New York: Wiley, 2001.
- [13] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. 1. Fickův zákon. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2017, poslední revize 16. 1. 2017 [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=1._Fickův_zákon&oldid=368394.
- [14] STRACHOTA, Pavel. *Matematické metody v dynamice tekutin* [online]. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2021, poslední

- revize 23. 11. 2022 [cit. 2022-11-24]. Dostupné z: <https://saint-paul.fjfi.cvut.cz/base/sites/default/files/MMDY/MMDY-main.pdf>.
- [15] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Biomechanika kapalin. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2021, poslední revize 10. 6. 2021 [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Biomechanika_kapalin.
- [16] METZLER, Ralf, Jae-Hyung JEON, Andrey G. CHERSTVY a Eli BARKAI. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2014, 16(44), 24128-24164 [cit. 2022-12-21]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP03465A.
- [17] COSTIGLIOLA, Lorenzo, David M. HEYES, Thomas B. SCHRÖDER a Jeppe C. DYRE. Revisiting the Stokes-Einstein relation without a hydrodynamic diameter. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2019, 150(2) [cit. 2022-12-22]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.5080662.
- [18] JEŽEK, Jan, Blanka VÁRADIOVÁ a Josef ADAMEC. *Mechanika tekutin*. Dotisk 3. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2000.
- [19] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Laminární proudění. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2018, poslední revize 29. 6. 2018 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Laminární_proudění&oldid=408711.
- [20] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Turbulentní proudění. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2018, poslední revize 28. 6. 2018 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Turbulentní_proudění&oldid=408655.
- [21] Engineering ToolBox. Reynolds Number. In: *The Engineering ToolBox* [online]. 2003 [cit. 2022-12-22]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/reynolds-number-d_237.html.

- [22] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Reynoldsovo číslo. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2019, poslední revize 16. 3. 2019 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Reynoldsovo_číslo&oldid=423093.
- [23] Engineering Toolbox. Fluid Flow - Hydraulic Diameter. In: *The Engineering ToolBox* [online]. 2003 [cit. 2022-12-22]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/hydraulic-equivalent-diameter-d_458.html.
- [24] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Viskozita. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2021, poslední revize 31. 5. 2021 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Viskozita&oldid=447837>.
- [25] JOY, W. E. a John H. WOLFENDEN. The Viscosity of Dilute Solutions of Strong Electrolytes. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* [online]. 1931, 134(824), 413-427 [cit. 2022-11-24]. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1931.0205>. ISSN 2053-9150. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1931.0205>.
- [26] JONES, Grinnel a Samuel K. TALLEY. The Viscosity of Aqueous Solutions as a Function of the Concentration. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1933, 55(2), 624-642 [cit. 2022-11-24]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja01329a024>.
- [27] VISWANATH, Dabir S., Tushar K. GHOSH, Dasika H. L. PRASAD, Nidamarty V. K. DUTT a Kalipatnapu Y. RANI, 2007. Viscosities of Solutions and Mixtures. In: *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht: Springer Netherlands, 407-442. ISBN 978-1-4020-5482-2. Dostupné také z: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2_5.
- [28] DONG, Xiaoxu, Wenjing LI, Qun LIU a Hehua WANG. Research on convection-reaction-diffusion model of contaminants in fracturing flowback fluid in non-equidistant fractures with arbitrary inclination of shale

- gas development. *Journal of Petroleum Science and Engineering* [online]. 2022, 208, 109479 [cit. 2022-11-27]. ISSN 0920-4105. Dostupné z: <https://doi:10.1016/j.petrol.2021.109479>.
- [29] KIM, Albert S. Complete analytic solutions for convection-diffusion-reaction-source equations without using an inverse Laplace transform. *Scientific Reports* [online]. 2020, 10(1), 8040 [cit. 2022-11-27]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-63982-w.
- [30] SOCOLOFSKY, Scott A. and Gerhard H. JIRKA. *Environmental fluid mechanics. Part I: Mass transfer and diffusion. Engineering-lectures* [online]. 2. vyd. Karlsruhe: Inst. für Hydromechanik, 2002. DOI: 10.5445/IR/1542004. Dostupné z: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1542004>.
- [31] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Reakční rychlost. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2018, poslední revize 8. 2. 2018 [cit. 2022-12-19]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Reakční_rychlost&oldid=398049.
- [32] 1. LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. Chemická rovnováha. WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy [online]. 2022, poslední revize 29. 10. 2022 [cit. 2022-12-21]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Chemická_rovnováha&oldid=458271.
- [33] ASHFOLD, Michael N. R., Rachel P. DOHERTY, Nche G. NDIFORANGWAFOR, David J. RILEY a Ye SUN. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films* [online]. 2007, 515(24), 8679-8683 [cit. 2022-12-23]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2007.03.122.
- [34] NISHINAGA, Tatau, ed. *Handbook of Crystal Growth* [online]. 2. vyd. Oxford: Elsevier, 2015 [cit. 2022-12-30]. ISBN 978-0-444-56369-9. Dostupné z: doi:10.1016/C2011-0-04376-4.
- [35] CHENG, Jayce J., Samuel M. NICAISE, Karl K. BERGGREN a Silvija GRADČAK. Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Nano Letters* [online]. 2016, 16(1), 753-759 [cit. 2022-11-27]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.5b04625.

- [36] MARKOV, Ivan V. *Crystal Growth for Beginners*. Dotisk 2. vydání. Singapore: World Scientific Publishing, 2004. ISBN 981-238-245-3.
- [37] MÍKA Vladimír a Lubomír NEUŽIL, 1999. Krystalizace. In: *Chemické inženýrství II*. Praha: VŠCHT Praha, 206-217. ISBN 80-7080-359-2. Dostupné také z: <https://uchi.vscht.cz/files/uzel/51474/0015~~S87I1MvNzE7UzUstrcrM0StJrSjRyzYy08uuLC5JzMmsSkxOBQA.pdf?redirected>.
- [38] CIVATI, Francesco, Ciaran O'MALLEY, Andrea ERXLEBEN a Patrick MCARDLE. Factors Controlling Persistent Needle Crystal Growth: The Importance of Dominant One-Dimensional Secondary Bonding, Stacked Structures, and van der Waals Contact. *Crystal Growth & Design* [online]. 2021, 21(6), 3449-3460 [cit. 2022-12-31]. ISSN 1528-7483. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.cgd.1c00217](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00217).
- [39] LEE, Jung Min, You-Shin NO, Sungwoong KIM, Hong-Gyu PARK a Won Il PARK. Strong interactive growth behaviours in solution-phase synthesis of three-dimensional metal oxide nanostructures. *Nature Communications* [online]. 2015, 6(1) [cit. 2023-01-03]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: [doi:10.1038/ncomms7325](https://doi.org/10.1038/ncomms7325).
- [40] BOERCKER, Janice E., Jillian B. SCHMIDT a Eray S. AYDIL. Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires. *Crystal Growth & Design* [online]. 2009, 9(6), 2783-2789 [cit. 2022-11-27]. ISSN 1528-7483. Dostupné z: [doi:10.1021/cg900021u](https://doi.org/10.1021/cg900021u).
- [41] COSSUET, Thomas, Estelle APPERT, Jean-Luc THOMASSIN a Vincent CONSONNI. Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition. *Langmuir* [online]. 2017, 33(25), 6269-6279 [cit. 2022-11-27]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.langmuir.7b00935](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00935).
- [42] LAUSECKER, Clément, Bassem SALEM, Xavier BAILLIN a Vincent CONSONNI. Modeling the Elongation of Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition Using a Predictive Approach. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, 123(48), 29476-29483 [cit. 2022-11-27]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.jpcc.9b08958](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08958).

- [43] NOTTE, John A. Charged Particle Microscopy: Why Mass Matters. *Microscopy Today* [online]. 2012, 20(5), 16-22 [cit. 2022-12-25]. DOI: 10.1017/S1551929512000715. ISSN 2150-3583. Dostupné z: <https://www.cambridge.org/core/journals/microscopy-today/article/charged-particle-microscopy-why-mass-matters/C13F3BB14AF9E77A5654BCFEB34D0966>.
- [44] GIANNUZZI, Lucille A. a Frederick A. STEVIE. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Boston: Springer, 2005. ISBN 0-387-23116-1.
- [45] STECKL, A. J. a I. CHYR. Focused ion beam micromilling of GaN and related substrate materials (sapphire, SiC, and Si). *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* [online]. 1999, 17(2) [cit. 2023-01-04]. ISSN 0734-211X. Dostupné z: doi:10.1116/1.590564.
- [46] KANG, Myungkoo a Rachel S. GOLDMAN. Ion irradiation of III–V semiconductor surfaces: From self-assembled nanostructures to plasmonic crystals. *Applied Physics Reviews* [online]. 2019, 6(4), 041307 (1-18) [cit. 2022-12-25]. DOI: 10.1063/1.5079908. ISSN 1931-9401. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5079908>.
- [47] VOZÁR, Michal. *Charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO*. Praha, 2019. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
- [48] MIKULČÁK, Jiří a kol. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. Praha: Prometheus, 2003. ISBN 978-80-7196-264-9.
- [49] PISKAČ, Pavel a Vilém ČERMÁK. In: *Ekotoxikologická databáze* [online]. 2017 [cit. 2023-01-02]. Dostupné z: <http://www.piskac.cz/etd/>.
- [50] WAN, Biao, Yupeng YAN, Rixiang HUANG, Dalton Belchior ABDALA, Fan LIU, Yuanzhi TANG, Wenfeng TAN a Xionghan FENG. Formation of Zn-Al layered double hydroxides (LDH) during the interaction of ZnO nanoparticles (NPs) with γ -Al₂O₃. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, 650, 1980-1987 [cit. 2023-01-05]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.230.

- [51] SYNEK, Miloslav, Pavel MIKAN a Hana VÁVROVÁ. *Jak psát bakalářské, diplomové, doktorské a jiné písemné práce*. 3. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola ekonomická v Praze, Nakladatelství Oeconomica, 2011. ISBN 978-80-245-1819-0.