

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyzikální elektorniky
Obor: Fotonika

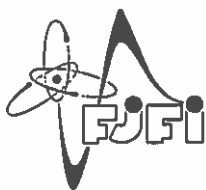


Elektrická charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO

Electrical characterization of single ZnO nanorods

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Robert Hlaváč
Vedoucí práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.
Rok: 2022



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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	Bc. Robert Hlaváč
<i>Studijní program:</i>	Fyzikální elektronika
<i>Specializace:</i>	Fotonika
<i>Akademický rok:</i>	2021/2022
<i>Název práce: (česky)</i>	Elektrická charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO
<i>Název práce: (anglicky)</i>	Electrical characterization of single ZnO nanorods

Cíl práce:

Úkolem studenta bude seznámit se s problematikou přípravy elektrických kontaktů na polovodičových nanostrukturách a využít metod lokální depozice vodivých materiálů indukovaných působením fokusovaných elektronových a iontových svazků v elektronovém mikroskopu k elektrické charakterizaci polovodičových nanotyček ZnO.

Pokyny pro vypracování

- 1) Seznamte se s problematikou přípravy elektrických kontaktů na polovodičových nanostrukturách. Zaměřte se na nanotyčky polovodičů s vysokou šířkou zakázaného pásu.
- 2) Diskutujte principy lokální depozice materiálů indukovaných působením fokusovaných elektronových (FEBID) a iontových svazků (FIBID). Vyhodnoťte přednosti a nedostatky těchto metod pro přípravu elektrických kontaktů na polovodičových nanotyčkách.
- 3) Připravte nanotyčky ZnO metodou chemické depozice z roztoků. Nanotyčky kontaktujte metodami FEBID a FIBID. Charakterizujte elektrické vlastnosti kontaktů. Získané výsledky vyhodnoťte a diskutujte.
- 4) Pokuste se navrhnout postupy pro přípravu ohmických i usměrňujících kontaktů na nanotyčkách 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, 2009.
2. Morin S.A., Bierman M. J., Tong J., Jin S., Mechanism and Kinetics of Spontaneous Nanotube Growth Driven by Screw Dislocations, Science 328, 5977, 476-480, 2010.
3. Joo J., Chow B. Y., Prakash M., Boyden E. S., Jacobson J. M., Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis, Nature Materials 10, 8, 596-601, 2011.
4. Leonard F., Talin A. A., Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials, Nature Nanotechnology 6, 12, 773-783, 2011.
5. Utke I., Moshkalev S., Russell P., Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications, Oxford University Press, 2012.
6. Plank H., Kothleitner G., et al., Chemical tuning of PtC nanostructures fabricated via focused electron beam induced deposition, Nanotechnology 24, 175305, 2013.
7. Consonni V., Sarigiannidou E., Appert E., Bocheux A., Guillemin S., Donatini F., Robin I. C., Kioseoglou J., Robaut F., Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity, ACS Nano 8, 5, 4761-4770, 2014.
8. Willander M., ed. Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications, CRC Press, 2014.
9. Hong W. K., Yoon J., Lee, T., Hydrogen plasma-mediated modification of the electrical transport properties of ZnO nanowire field effect transistors, Nanotechnology 26, 12, 2015.
10. Petkov N., Volk J., et al., Contacting ZnO Individual Crystal Facets by Direct Write Lithography, ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 36, 2016.

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: 15. říjen 2021

Datum odevzdání: 2. květen 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

Richter Ivan

Garant programu

[Signature]

Vedoucí katedry



[Signature]


Děkan

V Praze dne 15.10.2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 5.1.2023


.....
Bc. Robert Hlaváč

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Janu Grymovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, cenné rady a vstřícnost při konzultacích, Stanislavu Tiagulskyimu, Ph.D. za konzultace, trpělivost a ochotu. Děkuji také celému týmu Nanomater za jejich rady a podporu.

Bc. Robert Hlaváč

Název práce:

Elektrická charakterizace jednotlivých nanotyček ZnO

Autor: Bc. Robert Hlaváč

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Fotonika

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.

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

Konzultant: Doc. Ing. Ivan Richter, Dr.

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

Abstrakt: Tato práce se zabývá elektrickou charakterizací jednotlivých nanotyček ZnO. Teoretická část je zaměřena na elektrickou charakterizaci jednodimenzionálních nanostruktur, na metody jejich přenosu a kontaktování. Hlavní část se zabývá depozicí kontaktů fokusovaným svazkem nabitých částic, principy této metody, se zaměřením na depozici z prekursoru Trimethyl methylcyclopentadienyl platinum. Praktická část popisuje růst ZnO nanostruktur a přípravu pole vodivých elektrod na nevodivém substrátu. Dále se zabývá charakterizací depozitů platiny pomocí AFM a EDS a elektrickou charakterizací, a následným kontaktováním nanotyček ZnO. V závěru jsou diskutovány a experimentálně zjištěny limity této metody.

Klíčová slova: nanotyčky oxidu zinečnatého, elektrické kontakty, nanomanipulace, depozice fokusovaným iontovým a elektronovým svazkem

Title:

Electrical characterization of single ZnO nanorods

Author: Bc. Robert Hlaváč

Abstract: This thesis deals with the electrical characterization of individual ZnO nanorods. The theoretical part is focused on the electrical characterization of one-dimensional nanostructures, on methods of their transfer and contacting. The main part deals with the deposition of contacts by a focused beam of charged particles, the principles of this method, focusing on the deposition from the precursor Trimethyl methylcyclopentadienyl platinum. The experimental part describes the growth of ZnO nanostructures and the preparation of an array of conductive electrodes on a non-conductive substrate. Furthermore, deals with the characterization of platinum deposits using AFM and EDS and electrical characterization, and the subsequent contacting of ZnO nanorods. Finally, the limits of this method are discussed and experimentally determined.

Key words: zinc oxide nanorods, nanoscale manipulation, deposition by focused ion and electron beam, electrical contacts

Obsah

Úvod	11
1 Teoretická část	13
1.1 Oxid zinečnatý	13
1.2 Skenovací elektronová mikroskopie	14
1.3 Mikroskopie atomárních sil	16
1.4 Příprava elektrických kontaktů na polovodičových nanostrukturách	17
1.4.1 Elektrická charakterizace nanotyček na růstovém substrátu	18
1.4.2 Elektrická charakterizace mimo růstový substrát	20
1.4.3 Kontaktování nanotyček	22
1.5 Depozice kontaktů fokusovaným svazkem	24
1.5.1 Prekurzor pro depozici platiny	27
1.5.2 Optimalizace parametrů depozice	31
1.5.3 Čištění platiny	33
1.6 Simulace	34
1.6.1 Monte Carlo CASINO	34
2 Praktická část	37
2.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů	37
2.2 Příprava nanotyček z vodného roztoku	37
2.2.1 Proces přípravy a růstu nanotyček:	38
2.3 Příprava pole vodivých elektrod	39
2.3.1 Depozice resistu	39
2.4 Kalibrace růstu	41
2.4.1 Depozice elektronovým svazkem	41
2.4.2 Depozice iontovým svazkem	42
2.5 EDS	44
2.6 Elektrická charakterizace	45
2.6.1 Elektronově deponovaná platina	45
2.6.2 Iontově deponovaná platina	45
2.7 Čištění elektronovým svazkem	46
2.7.1 Elektronově deponovaná platina	46
2.7.2 Iontově deponovaná platina	47
2.8 Kontaktování nanotyček	48
2.9 Simulace	54
2.10 Kontaktování dlouhých nanotyček	58

3	Diskuze	61
3.1	Kalibrace	61
3.2	Elektrická charakterizace deponované platiny	61
3.3	Čištění	62
3.4	Přenos a kontaktování	63
3.5	Simulace	64
3.6	Kontaktování dlouhých nanotyček	65
	Závěr	67

Úvod

Hlavním tématem této práce je lokální depozice materiálů indukovaných působením fokusovaných elektronových (EBID) a iontových (IBID) svazků a jejich využití pro přípravu elektrických kontaktů na polovodičových strukturách.

Tato práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část se zabývá základními elektrickými vlastnostmi polovodičových nanostruktur ZnO a hlavními metodami charakterizace nanomateriálů, konkrétně skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a mikroskopií atomárních sil (AFM). Další kapitola se zabývá přípravou elektrických kontaktů na polovodičových nanostrukturách. Tato kapitola je rozdělena na elektrickou charakterizaci nanotyček na růstovém substrátu a elektrickou charakterizaci mimo růstový substrát. Elektrická charakterizace mimo růstový substrát se dále dělí na metody přenosu a metody kontaktování.

Hlavní kapitola teoretické části je věnována depozici kontaktů fokusovaným svazkem. V této kapitole je popsán princip této metody a mechanismy molekulární fragmentace prekursoru v důsledku interakce elektronů s molekulou. Důraz je kladen na prekursor platiny Trimethyl methylcyclopentadienyl platinum, interakci elektronů a molekul tohoto prekursoru, následná fragmentace a depozice. Zmíněná je i optimalizace parametrů depozice a čištění výsledných depozitů.

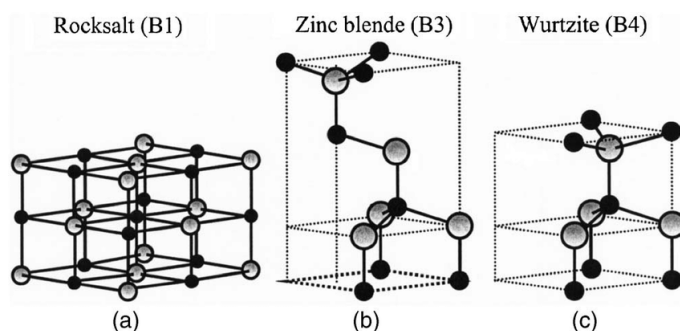
V praktické části je popsán proces přípravy a růstu nanotyček ZnO a příprava pole vodivých elektrod. Další část se věnuje kalibraci růstu a geometrii plationových depozitů fokusovaným elektronovým a iontovým svazkem, pomocí AFM a jejich kompozici pomocí EDS. Následující kapitola je zaměřena na elektrickou charakterizaci depozitů v závislosti na parametrech depozice. Dále byl zkoumán vliv čištění depozitů, působením elektronového svazku na jejich elektrické vlastnosti. Poslední kapitoly praktické části se věnují přenosu a kontaktování nanotyček fokusovanými svazky nabitých částic, s důrazem na limity této metody, a jejich stanovení pomocí simulací v programu CASINO a následné ověření na stříbrných nanodrátcích.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO) je binární II-VI polovodič a jako většina II-VI polovodičů krystalizuje v kubické sfaleritové struktuře nebo hexagonální wurtzitové struktuře. Další možnou strukturou je halitová mřížka, jak je znázorněná na (Obr. 1.1), ale halitovou strukturu lze získat pouze při vysokých tlacích. Kubickou sfaleritovou strukturu lze stabilizovat pouze na kubických substrátech. Šestihranná struktura wurtzitu je za běžných okolních podmínek termodynamicky nejstabilnější. Ve strukturách wurtzitu a zinkové směsi je každý anion obklopen čtyřmi kationty v rozích čtyřstěnu a naopak. Taková koordinace je typická pro kovalentní vazbu sp^3 , ale ZnO má také podstatný iontový charakter.



Obrázek 1.1: Kuličkový model ZnO krystalových struktur: halitová mřížka B1, sfaleritová mřížka B3 a hexagonální wurtzitová mřížka B4. Šedé kuličky značí Zn a černé O. Převzato z [1].

Tetraedrálně uspořádané kationty zinku a anionty kyslíku tvoří střídající se roviny naskládané podél osy c . Střídající se opačně nabitě iontové roviny, kladné (0001) -Zn a záporné (000 $\bar{1}$) -O, přirozeně vytvářejí polaritu těchto ZnO povrchů. Tato struktura způsobuje polarizaci podél osy c . Polarita a absence středové symetrie má za následek piezoelektrické a pyroelektrické vlastnosti ZnO [2].

Elektrické vlastnosti ZnO

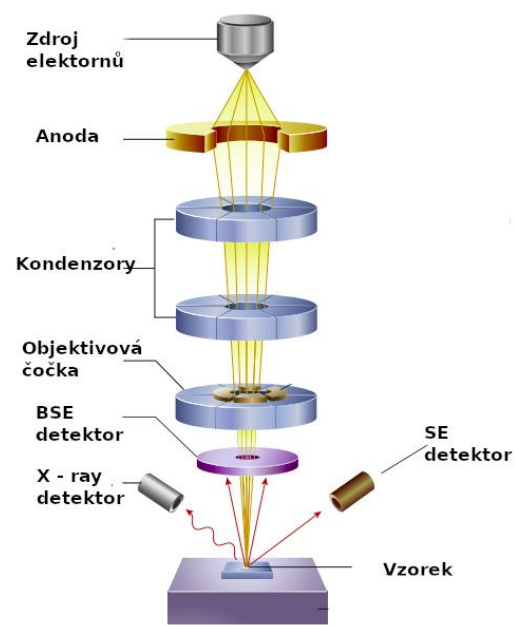
ZnO je přímý polovodič s širokým zakázaným pásmem (3,37 eV při pokojové teplotě). Ve struktuře energetického pásu je spodní část vodivostního pásu tvořena hlavně elektronovými stavy $4s$ Zn^{2+} a antivazebnými sp^3 hybridními stavy a vrchol valenčního pásma je tvořen obsazenými $2p$ orbity O^{2-} nebo z vazebnými sp^3 orbitaly. ZnO má také vysokou vazebnou energii excitonu 60 mV.

Všechny polovodiče obsahují bodové poruchy. Tyto poruchy mohou výrazně ovlivnit vlastnosti elektronické struktury a v důsledku toho ovlivnit optické a elektrické vlastnosti polovodiče. V případě ZnO jsou bodové defekty nedokonalostmi v krystalové mřížce související s atomy zinku a kyslíku. Konkrétně zinkové a kyslíkové vakance (V_{Zn} a V_O), zinkové a kyslíkové intersticiály (Zn_i a O_i) a zinkové a kyslíkové antisite poruchy (Zn_O a O_{Zn}). Kromě těchto jednoduchých bodových poruch mohou bodové defekty tvořit shluky, které jsou obvykle tvořeny kombinací dvou bodových defektů nebo jednoho bodového defektu a jednoho vnějšího prvku [3].

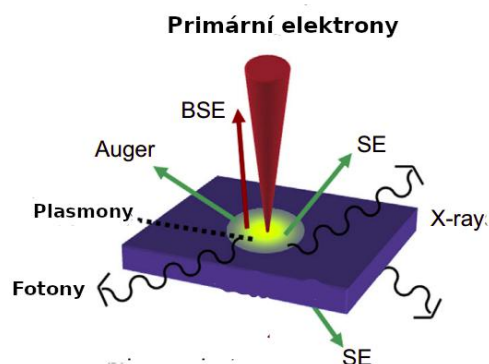
ZnO vykazuje téměř výhradně vodivost typu n, která s největší pravděpodobností není způsobena výše uvedenými bodovými poruchami. Tuto vodivost typu n lze vysvětlit vodíkovými defekty. Vodík je přítomen ve většině metod růstu ZnO. Defekty vodíku mohou existovat v ZnO v několika formách. Jako H_i (vodíkový intersticiál), s kladným nábojem pro celý rozsah Fermiho hladiny a nízkou energií vzniku, který působí jako mělký donor, nebo jako H_O (substituent kyslíku), který působí také jako mělký donor, s kladným nábojem pro celou řadu Fermiho hladin a nízkou energií tvorby. Dalšími zajímavými vodíkovými defekty jsou komplexy defektů zinkové vakance – vodíku (V_{Zn-nH}), kde n je počet zahrnutých H_i . [3]

1.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Jedním z nejužitejších nástrojů pro zkoumání nanostruktur je skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Oproti klasickému světelnému mikroskopu, ve kterém dochází k interakci světla (fotonů) se zkoumaným vzorkem, dochází v elektronovém mikroskopu k interakci svazku urychlených elektronů se vzorkem. Často zmiňovaný limit pro světelné mikroskopy, na základě fyziky difrakce, je Abbeho difrakční limit. Pro rozlišení mikroskopu má tvar $d = \frac{\lambda}{2NA}$ kde λ je vlnová délka a NA je numerická apertura. Ze závislosti na vlnové délce je vidět, že dosažení lepšího rozlišení je možné posunem k nižším vlnovým délkám světla. Z kvantově mechanického pohledu vyplývá, že i částice mají vlnový charakter a s tím spojenou vlnovou délku nepřímo úměrnou hybnosti ($p = \frac{h}{\lambda}$, kde h je Planckova konstanta). Vlnová délka urychlených elektronů tedy může dosahovat výrazně nižších hodnot než vlnová délka světla (desítky až jednotky pm), díky čemuž elektronová mikroskopie dosahuje výrazně lepšího rozlišení. Rozlišení není jediná výhoda SEM oproti světelnému. Elektronové mikroskopy nabízejí velmi vysoký rozsah zvětšení, typicky v rozsahu 10-500000 x pro SEM. To umožňuje charakterizaci mikrostruktur v mnoha různých délkových měřítcích, od mikro- po nanoměřítko, v průběhu jednoho měření. Elektronový mikroskop má zároveň vysokou hloubku ostrosti, která je důsledkem sběru elektronů na



Obrázek 1.2: Schematický diagram základních součástí mikroskopu SEM. [4]

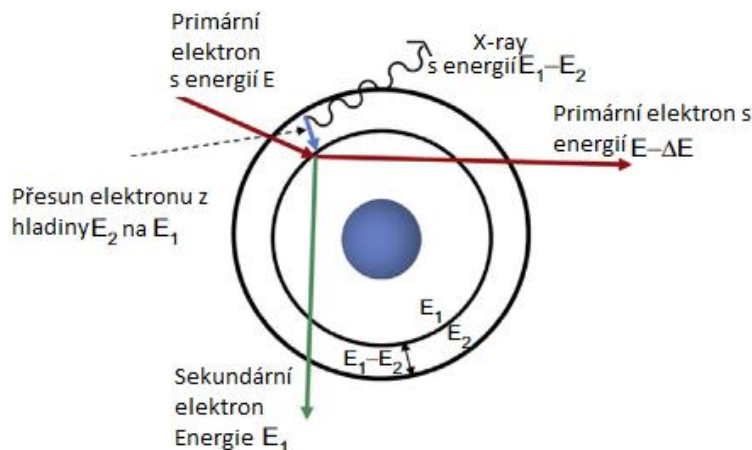


Obrázek 1.3: Interakce přichozích primárních elektronů se vzorkem a užitečné signály generované interakcemi elektron - hmota ve vzorku. [4]

detektoru pomocí přitažlivých Coulombických sil.

Další velkou výhodou elektronových mikroskopů je schopnost detekovat více signálů s různými informacemi o vzorku. Dva hlavní druhy signálu jsou sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE, Backscattered Electrons). V případě rastrovacího elektronového mikroskopu dochází k vytváření obrazu vzorku skenováním povrchu fokusovaným svazkem elektronů. Tyto elektrony, nazývané primární elektrony, interagují se strukturou vzorku. Jeden z typů interakce jsou elastické srážky elektronů s atomy, které vedou k odražení těchto elektronů zpět jak je znázorněno na (Obr. 1.3). BSE pocházejí ze široké oblasti v rámci interakčního objemu. Počet zpětně odražených elektronů dopadajících na detektor je úměrný jejich atomovému číslu, což nám dává informaci o složení vzorku. Další druh elektronů vycházejících z této interakce jsou sekundární elektrony. Tyto elektrony pocházejí z povrchu nebo z oblastí blízkých povrchu vzorku. Vznikají v důsledku nepružných interakcí mezi primárními elektrony a vzorkem a obsahují nižší energii než zpětně odražené elektrony. Díky tomu, že SE pocházejí z povrchu vzorku, nese jejich signál detailnější informace o topologii vzorku. Další často využívaný druh signálu který vzniká při interakci primárních elektronů se vzorkem je rentgenové záření (X-ray). Generované rentgenové záření je dvojího druhu, tzv. "brzdné záření", často používaný německý tvar je bremsstrahlung, a charakteristické záření. Brzdné záření je elektromagnetické záření vznikající při zpomalování pohybující se nabitě částice. Toto záření má spojitý rozsah energií až po energii primárního elektronu při dopadu na vzorek. Nositel informace o vzorku je však charakteristické záření, která vzniká, když primární elektron vyrazí elektron z nejnižších hladin K nebo L atomu materiálu vzorku. Tím vzniká neobsazené místo, které je okamžitě obsazeno jiným elektronem z vnějších hladin za vyzáření fotonu rentgenového záření s energií rovnou energetickému rozdílu

mezi elektronovými hladinami. Tento proces je znázorněn na (Obr. 1.4). Toto záření může být přiřazeno konkrétnímu prvku a tak je charakteristické záření používáno pro chemickou analýzu.



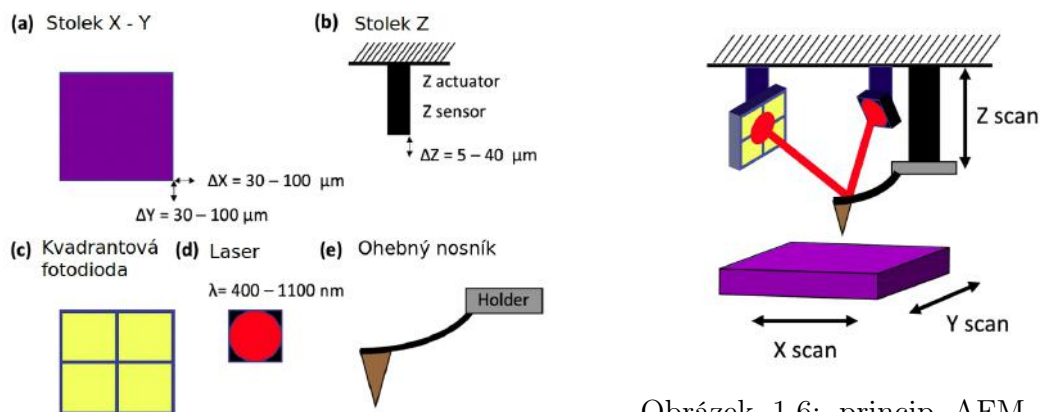
Obrázek 1.4: Generace charakteristického rentgenového záření. [4]

1.3 Mikroskopie atomárních sil

Jednou z metod charakterizace struktur a geometrie nanomateriálů je mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy, AFM).

Tato technika umožňuje vidět a měřit strukturu povrchu s velkým rozlišením a přesností. Důkazem jsou AFM snímky ukazující uspořádání jednotlivých atomů ve vzorku nebo struktury jednotlivých molekul. AFM měření mohou být prováděna za atmosférického tlaku a pokojové teploty a není tedy potřeba nákladného zajištění speciálních podmínek jako například u elektronové mikroskopie. Další výhodou AFM je flexibilita ve volbě měřeného substrátu, lze zobrazit téměř jakýkoli vzorek, ať už velmi tvrdý, jako je povrch keramického materiálu, nebo velmi měkký, jako jsou vysoce flexibilní polymery nebo lidské buňky. Princip zobrazování pomocí AFM se liší od ostatních mikroskopů, protože nevytváří obraz zaostřením světla nebo elektronů na povrch, jako je optický nebo elektronový mikroskop. AFM skenuje povrch vzorku pomocí sondy, která je citlivá na atomární síly mezi vzorkem a sondou, a zaznamenává je po celém povrchu vzorku. Proto narušuje od ostatních technik zobrazování, které v sobě inherentně nemají žádnou informaci o výšce, je AFM velice užitečné při studiu struktury, rozměrů a geometrie vzorků. [5]

Hlavní části AFM jsou schématicky zobrazeny na obrázku (Obr. 2.9). Stolek v souřadnicích X–Y používá piezoelektrickou keramiku jako lineární akční členy a mechanické páky pro zesílení pohybu akčního členu. Obvykle je rozsah v X a Y od $30 \mu\text{m}$ do $100 \mu\text{m}$. Aby byla zaručena přesnost a správnost stolku, je stolek provozován v režimu uzavřené smyčky, kde je vzdálenost posunu neustále měřena senzory pohybu,



Obrázek 1.5: Hlavní části AFM (schema). [6]

Obrázek 1.6: princip AFM měření. [6]

což zaručuje přesnost polohy až v řádu nm. Stolek v souřadnici Z sestává z piezoelektrického akčního členu, který se obvykle může roztáhnout až na $12 \mu m$ a Z senzoru, který monitoruje pohyb Z akčního členu. K měření vertikálního posunutí a laterální torze ohebného nosníku se používá kvadrantová fotodioda, nazývaná pozičně citlivá fotodioda (PSPD) v kombinaci s laserovou diodou, obvykle červenou (633 nm), ale existují i jiné varianty. [6]

Samotné měření probíhá následovně. Nejčastěji využívaná metoda je "metoda odražení paprsku" (Obr. 1.6). Ta spočívá v měření úhlu ohybu ohebného nosníku, který se následně přepočítá na posunutí hrotu. K měření úhlu ohybu se využívá laserový paprsek, který je emitován laserovou diodou a odražený na ohebném nosníku a následně dotekován kvadrantovou fotodiódou. Díky geometrii dané konfigurace může být posunutí na nosníku zesíleno až faktorem několika setek. Signál vychýlení se definuje jako poloha laserového paprsku na kvadrantové fotodiódě. Numericky je určen jako rozdíl mezi intenzitou laseru v horním segmentu a dolním segmentu. Proudový signál z fotodiody je úměrný intenzitě laserového paprsku, která je úměrná ploše paprsku dopadajícího na oblast ve fotodiódě. [6]

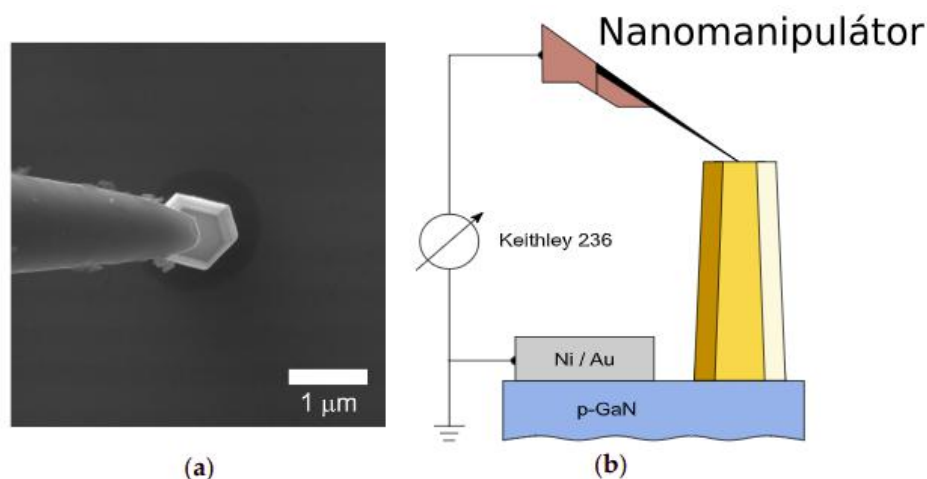
1.4 Příprava elektrických kontaktů na polovodičových nanostrukturách

Polovodiče jsou zajímavé zejména díky jejich elektrickým vlastnostem. To platí i v případě struktur s rozměry v mikro až nanometrech. Metody měření elektrických vlastností jednodimenzionálních polovodičových nanostruktur se liší podle toho, jestli měříme jednotlivé nanotyčky nebo celá pole, podle způsobu kontaktování, podle metody přenosu, podle počtu sond, atd. Elektrickou charakterizaci můžeme rozdělit na dvě skupiny podle toho, kde měření probíhá. Buď probíhá na růstovém substrátu nebo jsou tyčky přeneseny na odlišný substrát určený k měření elektrických vlastností. První případ, charakterizace na růstovém substrátu, může být dále rozdělen podle počtu měřených tyček, na měření jednotlivých tyček nebo celých polí. Druhý případ, charakterizace přenesených tyček, se liší hlavně metodami přenosu,

metodami kontaktování těchto tyček a počtem použitých sond.

1.4.1 Elektrická charakterizace nanotyček na růstovém substrátu

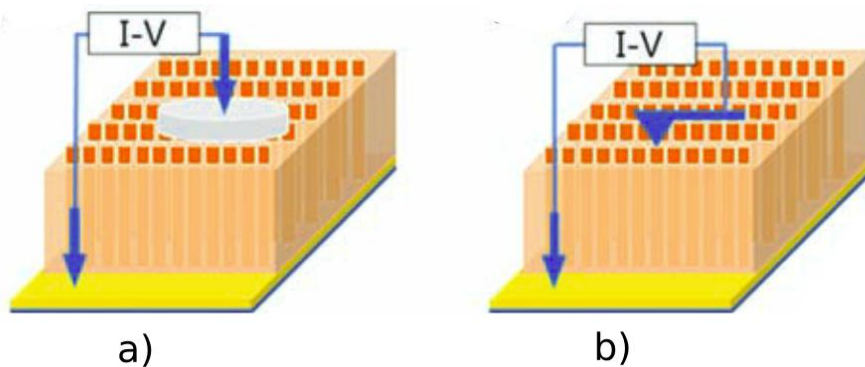
Elektrická charakterizace může probíhat rovnou na růstovém substrátu, bez jakéhokoliv přenosu. V tomto případě je nutné splnit další požadavek na růstový substrát a tím je elektrická vodivost. Tento požadavek je v případě ZnO nanotyček možné splnit dvěma způsoby. Prvním je využití zárodečné vrstvy. Tato vrstva obsahuje zárodky ZnO na kterých probíhá následný růst nanotyček. Výhodou této vrstvy je možnost jejího nanášení na různé materiály. V případě elektrických měření se jedná o vodivé materiály jako vrstvy kovu [7], polovodiče s vysokou vodivostí jako ITO [8] a dopované polovodiče [9]. Často využívaný růstový substrát pro růst ZnO nanotyček je GaN, protože krystalizují ve stejné struktuře a rozdíl mřížkových konstant je kolem 1.6 %. Vzhledem k tomu, že ZnO je převážně polovodič typu n, je možné použít n-GaN pro elektrickou charakterizaci tyček, nebo p-GaN pro studium p-n přechodu mezi ZnO a GaN [10].



Obrázek 1.7: a) Nanotyčka kontaktovaná z vrchu nanomanipulátorem. b) Schéma měřeného systému. [10]

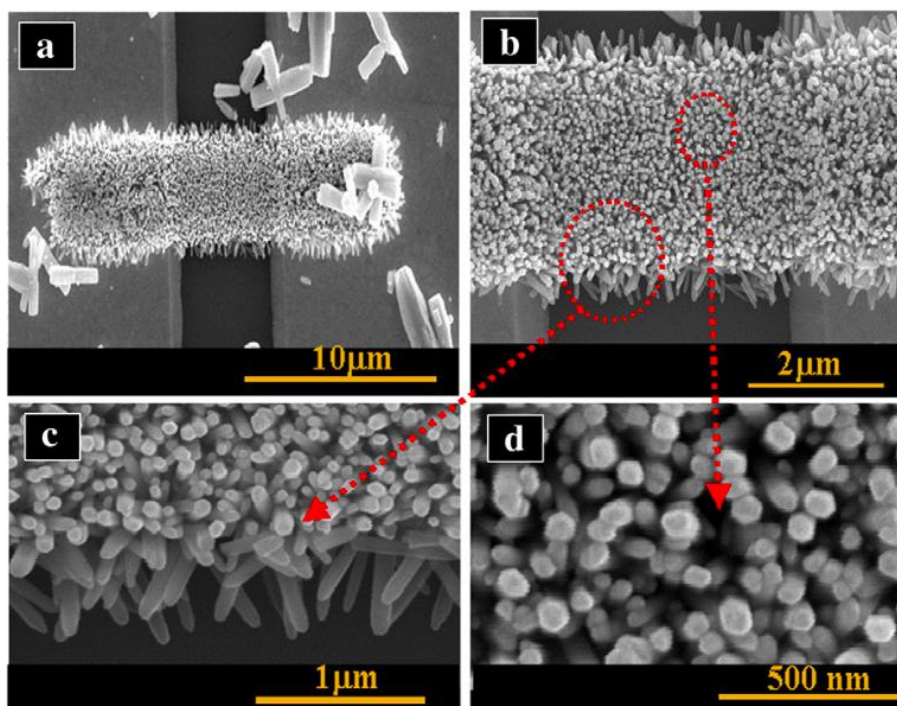
Nanotyčky rostou na substrátu vertikálně a kontakt na jednom konci tyčky je tedy dán substrátem. V případě kontaktování jednotlivých nanotyček je potřeba umístit sondu na druhý konec tyčky. Kontaktování je nutné provádět v mikroskopu, nejčastěji pomocí nanomanipulátoru ve skenovacím elektronovém mikroskopu (Obr. 1.7), nebo ve vodivostním AFM (Obr. 1.8). V obvodu mezi sondou, která kontaktuje vrchní část tyčky a substrátem který tvoří druhý kontakt je zapojeno měřící zařízení. Stejně tak je možno měřit i více tyček nebo celá pole. V tomto případě je na vrchní stranu tyček kontakt vytvořen depozicí, například přes šablonu [7]. Aby se zabránilo zkratu, a tyčky byly od sebe vodivostně izolovány se často používá izolační fotorezist.

Alternativu k předchozím metodám elektrické charakterizace bez nutnosti přenosu nanotyček je popsána v [11]. V této metodě je opět využito zárodečné vrstvy. V



Obrázek 1.8: Schématická struktura měření a) pole nanotyček b) jednotlivé nanotyčky ZnO. [7]

prvním kroku je pomocí elektronové litografie vytvořena maska z polymethylmethakrylátu (PMMA) pro depozici vodivých elektrod na nevodivý substrát. Po depozici vodivých elektrod je opět vytvořena maska pomocí elektronové litografie a PMMA na těchto elektrodách pro depozici zárodečné vrstvy, a růst nanotyček. Výsledek je vidět na (Obr. 1.9)

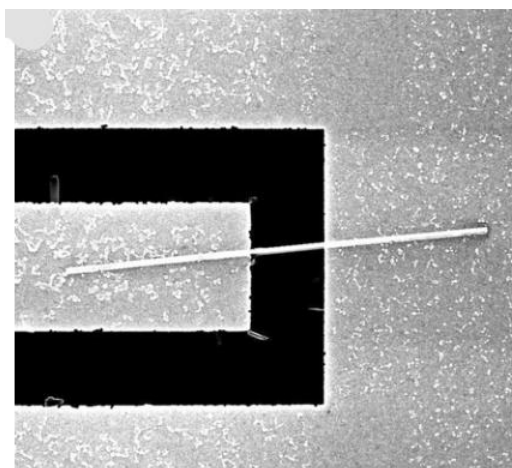


Obrázek 1.9: Snímky SEM pole ZnO nanotyček narostlé na dvoubodových elektrodách a mezi nimi (a, b) a snímky FESEM s velkým zvětšením pořízené z okrajových a středových oblastí můstku nanotyček (c, d). [11]

1.4.2 Elektrická charakterizace mimo růstový substrát

Elektrická charakterizace jednotlivých nanotyček probíhá většinou na substrátu pomocí vodivých elektrod. Tyto elektrody jsou následně kontaktovány pomocí sond připojených na měřící zařízení. Rozdíly metod fungujících na tomto principu jsou hlavně v přenosu tyček na substrát a v kontaktování nanotyček a elektrod.

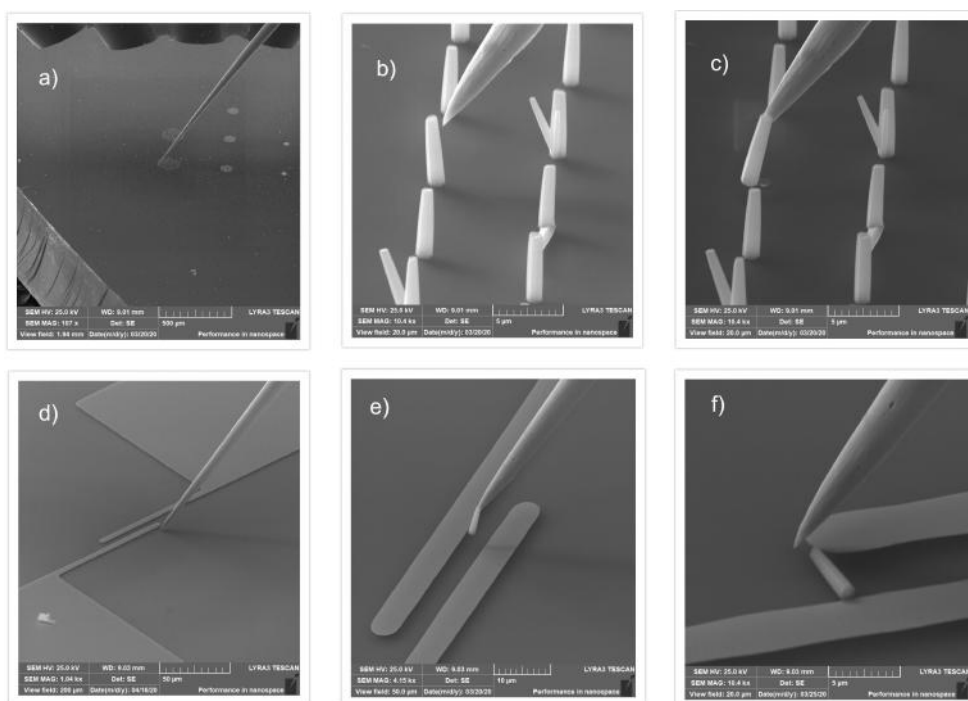
Metoda náhodné disperze Pro přenos nanotyček na substrát se nejčastěji využívá metoda náhodné disperze, také nazývaná metoda mokrého nanášení. Princip této metody spočívá ve vytvoření suspenze s nanotyčkami, která je následně nanesena na substrát. Nejprve je vytvořena suspenze nanotyček a ethanolového roztoku, směs deionizované vody a ethanolu [12]. Tato suspenze je následně umístěna do ultrazvukové lázně, aby se zabránilo formaci shluků nanotyček. Kapky této suspenze jsou nanášeny na substrát pomocí mikropipety, kde následně vysychají a zanechávají na substrátu pouze náhodně rozmístěné nanotyčky. Další fáze procesu se liší podle toho, zda byly na substrátu připraveny elektrody už před nanášením suspenze. Pokud byly elektrody vytvořené před nanášením suspenze, je potřeba zkontrolovat polohu nanotyček vůči elektrodám. V ideálním případě by poloha tyčky měla vypadat jako na (Obr. 1.10).



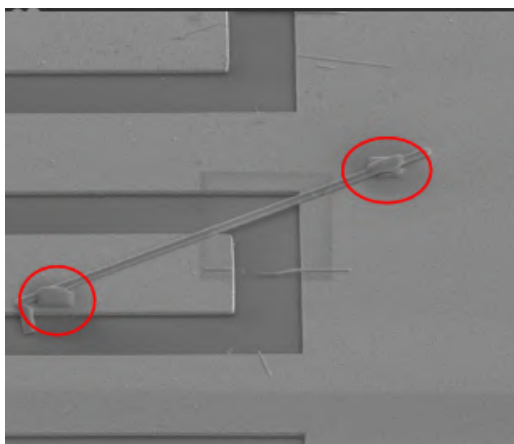
Obrázek 1.10: Nanotyčka na elektrodách [12].

V opačném případě je třeba proces nanášení suspenze opakovat. Pravděpodobnost, že tyčky budou orientovány se směru elektrod, lze zvýšit dvěma způsoby. Prvním z nich je vyvolání pohybu tekutiny suspenze ve směru kolmém k paralelnímu páru elektrod, pohybem substrátu v daném směru [13]. Druhou variantou je řízené uspořádání vlivem elektrického pole. Tento jev se nazývá pozitivní dielektroforéza, kdy je polarizovatelná částice v nerovnoměrném elektrickém poli přitahována k oblastem s vysokou intenzitou pole. Při této metodě jsou elektrody připojeny ke zdroji střídavého proudu. Když je na povrchu substrátu dispergován roztok obsahující tyčky, frekvence střídavého napětí je upravena tak, aby působila přitažlivá síla na tyčky, které byly polarizovány v nerovnoměrném střídavém elektrickém poli. [13]

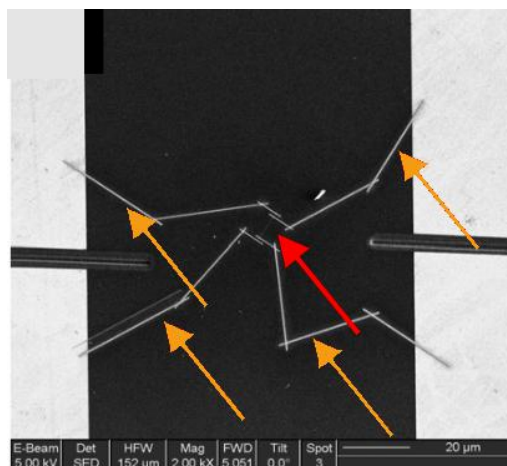
Přenos pomocí nanomanipulátoru Další používanou metodou přenosu nanotyček je přenos pomocí nanomanipulátoru. Nanomanipulátor je manipulátor v nanoměřítku nebo manipulátor určený k manipulaci s objekty v nanoměřítku. V tomto případě je princip přenosu jednoduchý. Celý proces probíhá v SEM, jehož je nanomanipulátor součástí. V prvním kroku je potřeba se nanomanipulátorem přiblížit k tyčce až dojde ke kontaktu. Nanotyčku je možné na nanomanipulátor upevnit pomocí lokální depozice z plynné fáze pomocí elektronového nebo iontového svazku. Pro upevnění je možné využít i přitažlivé (Coulombické) síly mezi nanomanipulátorem a tyčkou. Po upevnění se nanomanipulátor s tyčkou přesunou na substrát s elektrodami. Poté je možné zvolit konkrétní místo pro finální pozici nanotyčky, a nanotyčku zde položit. V případě upevnění pomocí deponovaného materiálu je potřeba nanotyčku mechanicky odlomit od nanomanipulátoru třením, v druhém případě, upevnění pomocí přitažlivých sil stačí nanotyčku dostat do kontaktu se substrátem, tak aby kontaktní plocha mezi substrátem a nanotyčkou byla větší než mezi nanomanipulátorem a nanotyčkou. Přitažlivé síly tak budou větší mezi nanotyčkou a substrátem a nanotyčka bude upevněná na substrátu. Celý proces je vidět na (Obr. 1.11)



Obrázek 1.11: a) Nanomanipulátor v blízkosti pole nanotyček (GIS systém nahoře), b) Nanomanipulátor v blízkosti nanotyčky, c) Nanomanipulátor s nanotyčkou spojenou elektronovou depozicí, d) Nanomanipulátor s nanotyčkou v blízkosti zlatých elektrod, e) Nanomanipulátor s nanotyčkou v blízkosti kontaktních ramen elektrod, f) Nanotyčka ve finální pozici mezi rameny elektrod.



Obrázek 1.12: Nanotyčka kontaktovaná elektronovou depozicí. [12]

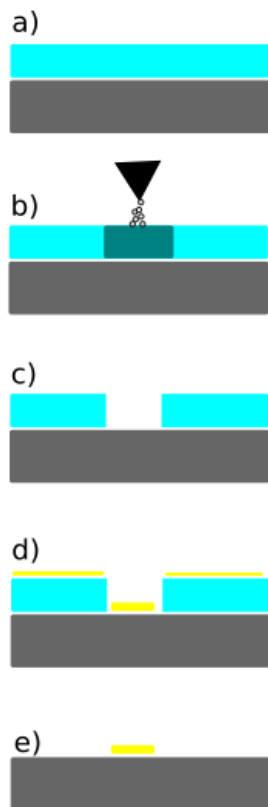


Obrázek 1.13: Nanotyčka (červená šipka) a deponované kontakty (žluté šipky). [14]

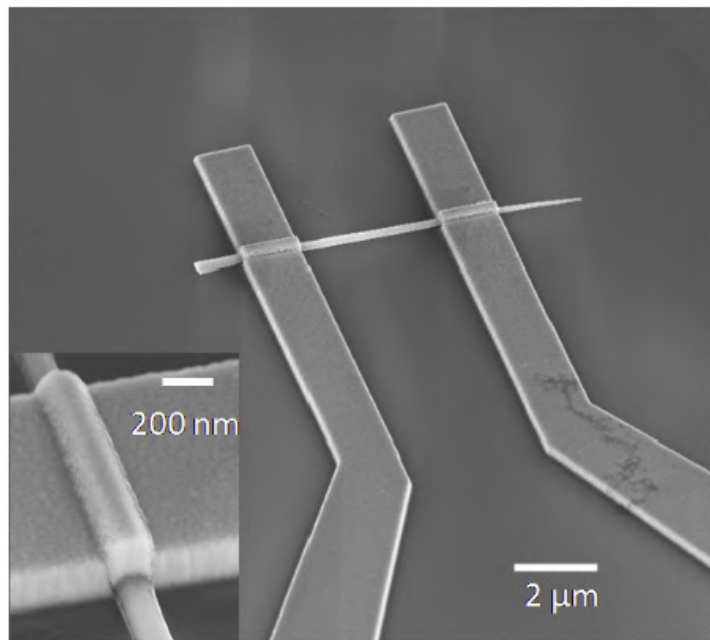
1.4.3 Kontaktování nanotyček

Po přenosu nanotyček na substrát je potřeba vytvořit elektrický kontakt mezi nanotyčkou a elektrodami nebo pokud nebyly elektrody předpřipraveny, je možné udělat elektrody přímo na přenesené nanotyčce. V prvním případě se nejčastěji využívá depozice z plynné fáze elektronovým nebo iontovým svazkem. Tato metoda je detailně popsána v (Kap. 1.5).

V druhém případě se jedná o vytvoření elektrod přímo na přenesené tyčce, nejčastěji elektronovou litografií. Elektronová litografie je proces, při kterém dochází k působení elektronového svazku na tenkou vrstvu rezistu nanosenou na substrát. Nejprve se nanese vrstva rezistu na substrát (Obr. 1.14 a). Po interakci elektronového svazku s resistem dojde k lokální změně molekulové hmotnosti rezistu (Obr. 1.14 b). Tímto je možné zapisovat obrazy do rezistu a po následném vyvolání (chemickým rozpuštěním) (Obr. 1.14 c), vytvořit masku pro depozici materiálu na substrát. Následně se nanese vrstva vodivého materiálu (Obr. 1.14 d), například napařením [15]. Posledním krokem je tzv. "lift-off", což je chemické rozpuštění masky (Obr. 1.14 e). Nanotyčku s napařenými kontakty pomocí elektronové litografie je možné vidět na (Obr. 1.15).



Obrázek 1.14: Princip elektronové litografie.



Obrázek 1.15: Kontakty vytvořené elektronovou litografií. [15]

1.5 Depozice kontaktů fokusovaným svazkem

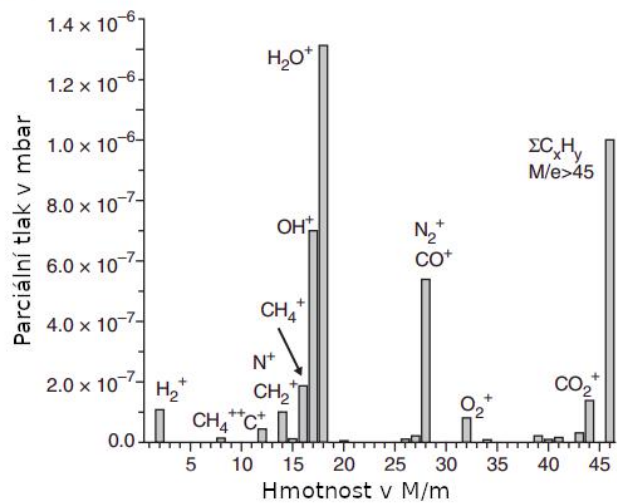
První depozice materiálu elektronovým svazkem byly pozorovány už na počátku 19. století. V katodových trubiciích, vlivem katodového záření docházelo k depozici uhlíkových filmů interakcí elektronů s reziduálním plynem v trubici. Uhlovodíkové depozity se objevovaly i v prvních SEM a v transmisních elektronových mikroskopech. Původ těchto depozitů byl opět v reziduálním plynu tlaku pozadí. Složení tohoto reziduálního plynu tlaku pozadí je vidět na (Obr. 1.16). Hlavní složkou je voda, která se do komory dostává při ventilaci během přenosu vzorku ale také nepřetržitě proniká přes polymerové těsnění. Další složkou jsou uhlovodíky difundující z olejů čerpadel. V této době byla depozice nechtěným jevem, který komplikoval měření a pozorování vzorku [16].

V 70. a 80. letech začali první experimenty s cílenou depozicí. Organokovové a anorganické prekurzory byly záměrně vpouštěny do elektronových mikroskopů a byl zkoumán vliv sekundárních a primárních elektronů na depozici materiálu.

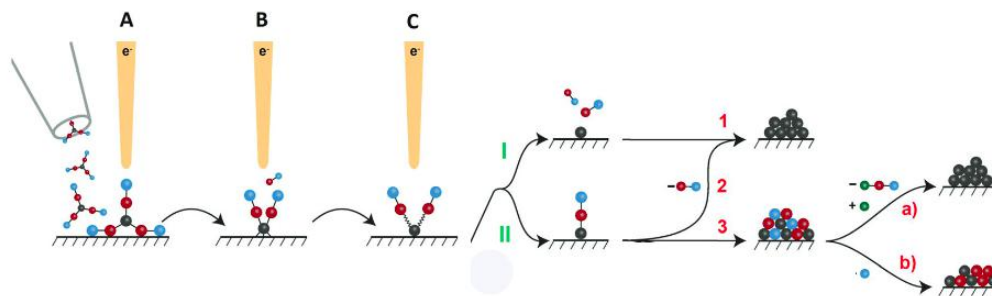
V dnešní době je depozice elektronovým svazkem známá a často využívaná litografická technika. Jedná se o techniku tzv. přímého zápisu, což jsou techniky depozice (případně změna chemie, odstraňování, dávkování, atd.) na různé povrchy podle předem určeného rozložení nebo vzoru.

Mezi silné stránky depozice elektronovým svazkem patří jedno z nejvyšších rozlišení ze všech litografických technik, které používají k depozici fotony nebo nabitě částice, řádově se jedná o jednotky nm. Další silnou stránkou elektronové depozice je všestrannost a schopnost deponovat i trojrozměrné nanostruktury na velkou škálu povrchů.

Princip depozice elektronovým svazkem spočívá v připuštění molekul prekurzoru do komory elektronového mikroskopu. Tyto molekuly jsou organokovové sloučeniny ve formě ligandu navázaného na centrální atom. Molekuly jsou do komory vpouštěny pomocí injekčního systému plynů (gas injection system, GIS), což je tryska umístěná v těsné blízkosti povrchu substrátu. Tyto molekuly jsou adsorbovány na povrchu substrátu. Fyzisorpce je řízena van der Waalsovými interakcemi (včetně indukovaných dipólů) a představuje reverzibilní, dynamický proces. Molekuly se na povrchu zdržují po nějakou dobu, která je závislá na síle vazby povrchu k molekule a teplotě samotného substrátu. Tato doba by měla být dostatečně dlouhá, aby došlo k interakci molekuly s elektronem a následně depozici, ale dostatečně krátká aby organické části molekuly byly schopny desorbovat a zabránilo se zablokování adsorpčních míst a nežádoucím vedlejším reakcím. Následným působením elektronů se adsorbované molekuly prekurzorového plynu disociují na těkavé a netěkavé fragmenty. V závislosti na prekurzoru, tyto fragmenty vytvoří deponovaný nános na substrátu různé čistoty. Absolutně čistý kovový nános je velmi nepravděpodobný, a možný jen pro speciální prekurzory a speciální kombinované techniky depozice. Ve většině případech zůstávají ligandy v kovových centrech po počáteční interakci elektronového svazku s molekulou. To je důsledkem buď neefektivního/neúplného štěpení vazby mezi kovovým centrem a liganem, nebo ze zpětné adsorpce původně uvolněných ligandů fyzisorpcí nebo chemisorpcí.

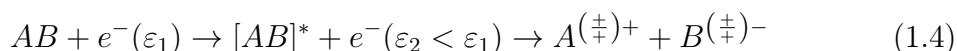
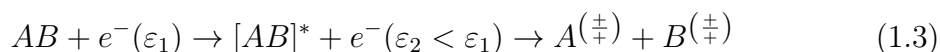
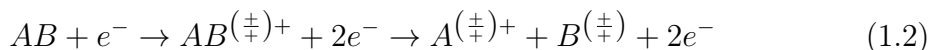
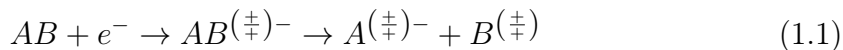


Obrázek 1.16: Analýza zbytkového plynu tlaku pozadí ve vysokovakuovém elektronovém mikroskopu. [16]



Obrázek 1.17: Princip depozice elektronovým svazkem. A) Fyzisorpce B) Částečné odstranění ligandu a vznik vazby s povrchem C) Další působení elektronovým svazkem I) Úplné rozštěpení vazby vlivem elektronů nebo tepelnými účinky II) Neúplné rozštěpení vazby vlivem elektronů nebo tepelnými účinky 1) Čistý depozit 2) Štěpení vazeb laserovým ošetřením 3) Kompozit vzniklý neúplnou disociací a inkorporací ligandu a) Čistění sekundárními reakcemi b) Čistění částečnou desorpčí pomocí elektronového svazku. [17]

SE hrají významnou roli v procesu molekulární fragmentace, a tedy i při samotné depozici. V energetickém rozsahu těchto nízkoenergetických elektronů se nacházejí čtyři mechanismy molekulární fragmentace, které jsou relevantní pro depozici materiálu z organokovových prekurzorů. Tyto mechanismy jsou disociativní připojení elektronů (DEA), disociativní ionizace (DI), neutrální disociace (ND) a dipolární disociace (DD), které je možné popsat rovnicemi následovně:



kde $(\frac{\pm}{\mp})$ označuje, že fragment(y) mohou být ve vibračně a/nebo elektronicky excitovaném stavu, „*“ označuje elektronickou excitaci meziproduktu vedoucí k ND a DD, a ε_1 a ε_2 označují dopadající energii elektronu a jeho zbývající energie po procesu nepružného rozptylu.

Disociativní připojení elektronů

DEA (Rov. 1.1) je rezonanční proces, při kterém je elektron nejprve zachycen molekulou za vzniku přechodného záporného iontu. To lze popsat jako vertikální přechod ze základního stavu neutrální molekuly do základního stavu, nebo excitovaného stavu aniontu. Následná relaxace probíhá buď prostřednictvím reemise elektronu (automatické oddělení, autodetachment, AD) nebo právě prostřednictvím DEA. Disociativní připojení elektronů je aktivní pod prahem ionizace molekuly a obecně nejúčinnější při velmi nízkých dopadajících energiích. Pro depozici elektronovým svazkem to znamená, že tento proces pravděpodobně významně přispěje k rozkladu prekurzoru při velmi nízkých energiích dopadajících elektronů. [16]

Disociativní ionizace

DI je popsána rovnicí (Rov. 1.2). V tomto případě vede přenos energie z dopadajícího elektronu k odstranění vázaného elektronu z molekuly za vzniku mateřského kationtu. Stejně jako při DEA je možné popsat tento proces vertikálním přechodem z původně vázaného elektronu do ionizačního kontinua molekuly. Pokud však energie při srážce překročí ionizační energii příslušné molekuly, část energie může být převedena na molekulu. To ponechá mateřský kation ve vibračně a/nebo elektronicky excitovaném stavu, což často vede k fragmentaci. Z hlediska energie nastává DI pro energie obecně mírně nad ionizační energií molekuly. Při nižších energiích, ale stále nad ionizační energií molekuly, nastává narušení jedné vazby. Při zvyšující energii dopadajících elektronů může dojít k upřednostňování vícenásobného narušení vazeb.

Z hlediska energie sekundárních elektronů nastává DI pouze prostřednictvím interakce prekurzoru s vysokoenergetickým koncem distribuce energie SE (nad asi 10 eV). Protože DI je nerezonanční proces, zůstává celkový průřez poměrně konstantní ve velkém energetickém rozsahu nad příslušnými prahovými hodnotami. [18]

Neutrální disociace

Další proces, vedoucí ke fragmentaci molekuly je neutrální disociace prostřednictvím elektronické excitace (Rov. 1.3). Podobně jako pro DI, tak i ND ukazuje prahové chování, protože počáteční elektronická excitační energie definuje práh pro proces. S vyšší energií elektronů se zvyšuje i účinný průřez, protože jsou dosažitelné i výše položené excitační stavy. Přenos energie je narozdíl od DI omezen na energii elektrické excitace, případně v kombinaci s vibračními stavy. Neočekává se proto, že neutrální disociace povede k tak rozsáhlé fragmentaci jako DI. Nicméně, první excitované stavy v organokovových sloučeninách mohou být nízké (3–4 eV) a tedy k ND může docházet při nižších energiích než DI. [18]

Dipolární disociace

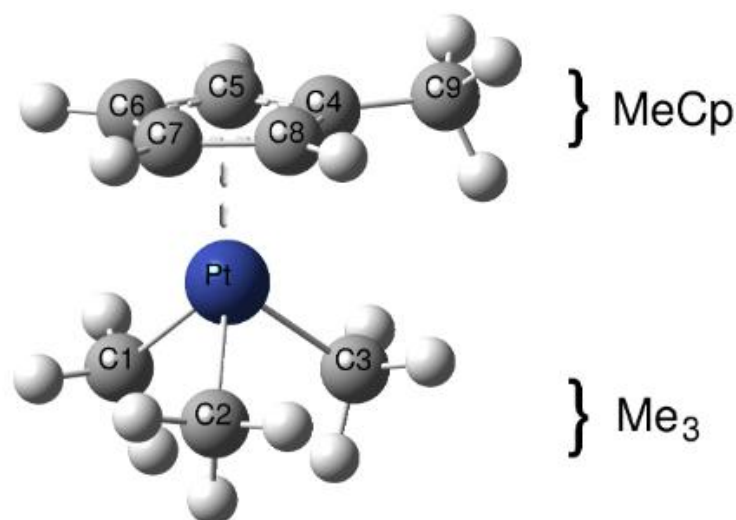
DD (Rov. 1.4) je proces podobný neutrální disociaci, s tím rozdílem, že musí být překonána Coulombova interakce mezi záporně a kladně nabitými fragmenty. Pro DD je tedy práh dán součtem příslušných energií potřebných pro disociace vazeb a ionizační energie prekurzoru vytvořeného kladného iontu po odečtení elektronové afinity prekurzoru vytvořeného záporného iontu. Prahová hodnota je tedy obecně vyšší než u DEA a ND, ale nižší než u DI [18].

1.5.1 Prekurzor pro depozici platiny

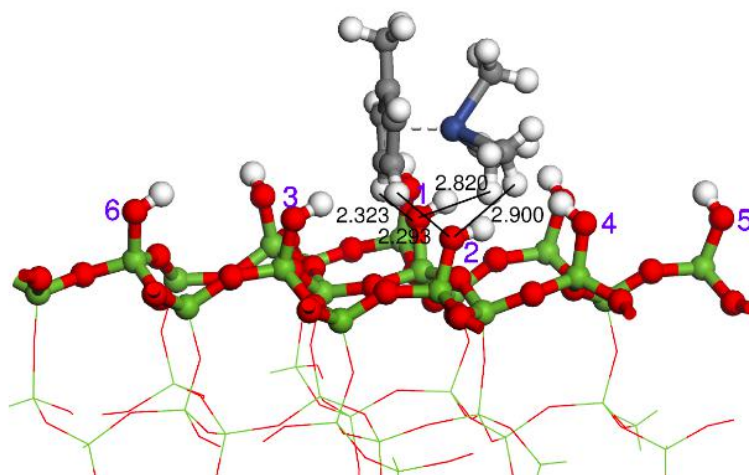
Trimethyl methylcyclopentadienyl platinum ($MeCpPtMe_3$, $(CH_3C_5H_4)Pt(CH_3)_3$) je důležitým organokovovým prekurzorem, který se široce používá k depozici nanostruktur Pt, a to nejen při depozici fokusovaným elektronovým svazkem, ale také při depozici pomocí fokusovaného iontového svazku, chemické depozici z plynné fáze a laserem indukovaném chemickém zpracování. [19]

Trimethyl methylcyclopentadienyl platinum je cyklopentadienylový komplex kovu, což je komplexní sloučenina kationtů kovů a cyklopentadienylových aniontů. Cyklopentadienylový anion nebo cyklopentadienid je aromatický anion se vzorcem $[C_5H_5]^-$ a zkráceně Cp^- . V případě methylcyclopentadienylu je jeden vodíků nahrazen methylovou skupinou (Obr. 1.18). Cyklopentadienylové ionty se na kovy téměř vždy navazují jako pentahapto (η^5-) ligandy, tato vazba je na (Obr. 1.18) znázorněna přerušovanou čarou od platiny s navazanými methylovými ligandy směrem do centra cyklopentadienylového aniontu.

Prvním krokem v procesu depozice je **fyzisorpce molekul prekurzoru na substrátu**, v tomto případě molekul $MeCpPtMe_3$. S pomocí DFT výpočtů byla zkoumána nejstabilnější konfigurace $MeCpPtMe_3$ na SiO_2 . [19] Preferenční konfigurace



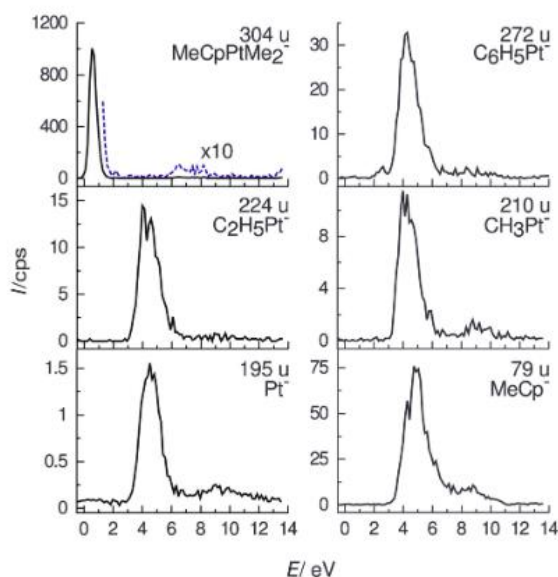
Obrázek 1.18: Struktura trimethyl methylocyklopentadienyl platiny ($MeCpPtMe_3$) v plynné fázi s Pt v modré, uhlík v šedé a vodík v bílé. [19]



Obrázek 1.19: Nejstabilnější nalezená struktura $MeCpPtMe_3$ adsorbovaná na povrchu SiO_2 . [19]

$MeCpPtMe_3$ odpovídá tomu, že skupiny MeCp a Me_3 jsou orientovány směrem k povrchu (Obr. 1.19). Molekula je v tomto případě slabě vázána na plně hydroxylovaný povrch SiO_2 bez deformace. Vypočtená adsorpční energie je $-0,669$ eV. Zároveň také optimální konfigurace molekuly odpovídá minimu ve vzdálenosti Pt-substrát, což ukazuje, že interakce mezi platinou a substrátem je maximalizována v konfiguraci s nejnižší energií. [19]

Dalším krokem v procesu depozice je **interakce elektronů a molekul $MeCpPtMe_3$ a jejich fragmentace**. Hlavní metodou charakterizace interakce molekul a elektronů, a hlavně fragmentace molekul je hmotnostní spektroskopie, která měří poměr hmotnosti k náboji (m/z) iontů těchto fragmentů. Výsledky dekompozice $MeCpPtMe_3$ z plynné fáze pomocí nízkenergetických elektronů ukazují dva mechanismy molekulové fragmentace DEA a DI. [20]

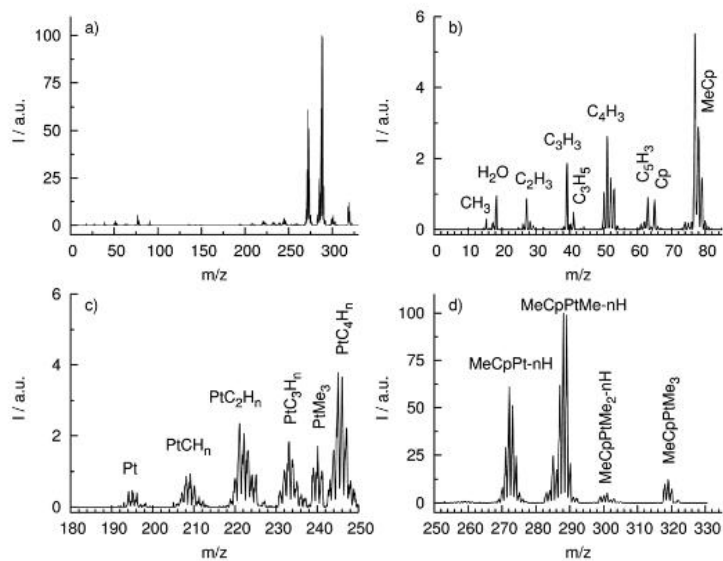


Obrázek 1.20: Relativní výtěžky iontů DEA pro tvorbu jednotlivých fragmentů z $MeCpPtMe_3$ jako funkce energie dopadajících elektronů. [20]

V případě DEA jsou hlavní výsledky shrnuty na (Obr. 1.20), kde jsou znázorněny energetické závislosti výtěžků záporných iontů na $MeCpPtMe_3$ pozorované na m/z 304, 272, 224, 210, 195 a 79. Další dva početné iontové výtěžky jsou $C_7H_{11}Pt$ (m/z 290) a C_7H_9Pt (m/z 288). Nejintenzivnější fragment pozorovaný z DEA $MeCpPtMe_3$ se objevuje na m/z 304 a je přiřazen ke ztrátě jednoho methylového radikálu CH_3 z mateřského iontu, tj. fragmentu $[MeCpPtMe_2]^-$. Tento iont vzniká nízkooenergetickou rezonancí s počátkem blízkým 0 eV a maximem blízkým 0,5 eV. Jediný další disociační kanál pozorovaný přes nízkooenergetickou rezonanci blízkou 0,5 eV je m/z 290. Tento fragment je v souladu se sumárním vzorcem $C_7H_{11}Pt$ a je přiřazen ke ztrátě jednotky C_2H_5 z molekulárního aniontu. [20]

Výsledky dekompozice $MeCpPtMe_3$ vlivem DI způsobených nárazem elektronů s energií 100 eV jsou na (Obr. 1.21). Jednotlivé fragmenty lze zhruba kategorizovat jednoduchou nebo vícenásobnou ztrátou C_2H_5 doprovázenou ztrátou vodíku (píky kolem m/z 301, 288 a 272, Obr. 1.21 d)), ztrátou skupiny MeCp doprovázenou ztrátou methylu a vodíku (píky kolem m/z 245, 233, 221 a 209, (Obr. 1.21 c)) a čistě uhlovodíkové druhy (Obr. 1.21 5b)). Z uhlovodíkových fragmentů dominuje fragment MeCp a methylový radikál je pouze vedlejším kanálem. [20]

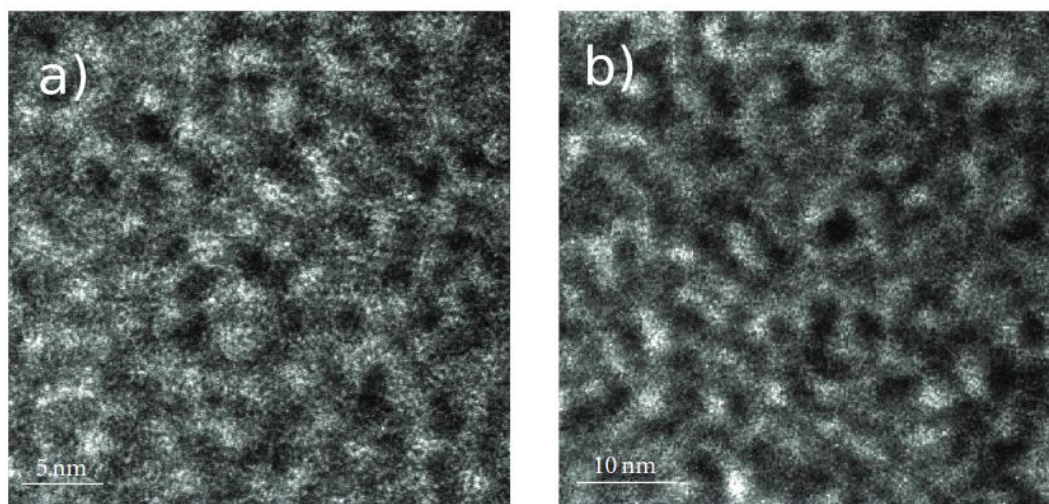
Jak bylo zmíněno v kapitole (1.5.1), dominantním procesem fragmenatce je ztráta jednoho methylového radikálu CH_3 a vytvoření fragmentu $[MeCpPtMe_2]^-$, jež je hlavní složkou výsledného depositu. Ve výsledku se tedy jedná o materiál, který lze popsat jako uhlíkovou matici s krystaly platiny. Zastoupení platiny v depositu je nízké, obvykle se pohybuje kolem 10% [21], což má zásadní vliv na elektrické vlastnosti a především na odpor daného depositu jehož hodnoty se pohybují kolem $10^5 k\Omega$. V případě depozice iontovým svazkem se hodnoty odporu pohybují řádově v jednotkách $k\Omega$. Důvodem je vyšší zastoupení platiny (okolo 20%) a přítomnost galia jež má původ v iontovém svazku [21]. Vyšší procento platiny v depositech je



Obrázek 1.21: Disociativní ionizace $MeCpPtMe_3$ při 100 eV; rozšíření spektra pro hmotnostní rozsahy 0–85 u (b), 180–250 u (c) a 250–330 u (d). [20]

DEA fragment	m/z	Rel. intensity	DI fragment	m/z Main peak	Rel. intensity
$[MeCpPtMe_2]^-$	304	100	$[MeCpPtMe_3]^+$	319	10.20
$[MeCpPtMeH]^-$	290	0.4	$[MeCpPtMe_2]^+ - nH$	300	5.84
$[MeCpPtCH_2]^-$	288	0.5	$[MeCpPtMe]^+ - nH$	288	100
$[C_6H_5Pt]^-$	272	3.3	$[MeCpPt]^+ - nH$	272	53.18
			$PtC_4H_n^+$	244	4.33
			$PtMe_3^+$	240	1.41
			$PtC_3H_n^+$	233	2.09
$[C_2H_5Pt]^-$	224	1.4	$PtC_2H_n^+$	221	3.21
$[PtCH_3]^-$	210	1.1	$PtCH_n^+$	209	1.07
Pt^-	195	0.1	Pt^+	195	0.39
$MeCp^-$	79	7.6	$MeCp^+ - nH$	77	2.94
			Cp^+	65	0.20
			$Cp^+ - nH$	63	0.30
			CH_3^+	15	0.03

Obrázek 1.22: Relativní průřezy pro DEA a DI ($E = 100$ eV) $MeCpPtMe_3$ stanovené z výšek pík. Průřezy jsou normalizovány na nejintenzivnější fragment příslušného procesu. [20]



Obrázek 1.23: HRTEM snímky získané z lamel vyrobených z nanodepozitu Pt pomocí (a) FIBID a (b) FEBID, v obou případech vypěstovaných při energii svazku 5 kV. [21]

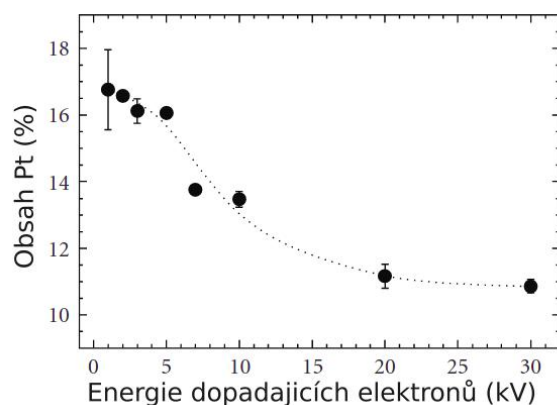
dáno účinnější fragmentací molekul prekursoru vlivem interakce iontového svazku se substrátem. Platina deponovaná iontovým svazkem má lepší elektrické vlastnosti, ale oproti depozici elektronovým svazkem má určité nevýhody, jako je odmílání vzorku v první fázi depozice a inkorporace atomů galia do vzorku. Další nevýhoda je výrazně větší stopa iontového svazku oproti stopě svazku elektronového. To ve výsledku znamená výrazně nižší rozlišení.

Zlepšení elektrických vlastností elektronově deponované platiny je možné do jisté míry docílit v průběhu depozice optimalizací parametrů, jako je proud svazku nebo urychlovací napětí, nebo po depozici, například žíháním nebo působením elektronového svazku.

1.5.2 Optimalizace parametrů depozice

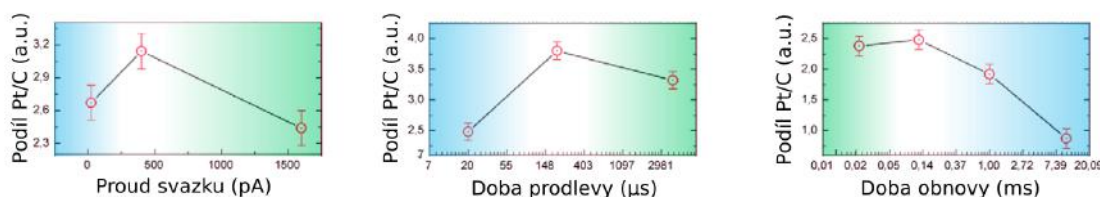
Vliv na výslednou kvalitu nadeponovaného materiálu, hlavně na koncentraci platiny v depozitu, má několik parametrů elektronového svazku. Vliv **urychlovacího napětí** na obsah platiny v depozitu je znázorněn na (Obr. 1.24). Nejvyšší hodnoty obsahu platiny v depozitu jsou pro urychlovací blízko 0 kV, a pro vyšší urychlovací napětí obsah platiny klesá. Jak bylo zmíněno v kapitole (1.5.1), fragmentace molekul je způsobena interakcí nízkoenergetických elektronů s molekulami prekursoru. Tyto nízkoenergetické sekundární elektrony (desítky až stovky eV), jsou generovány při interakci primárních elektronů ze svazku se substrátem. Snížení obsahu Pt s rostoucí energií svazku může být tedy způsobeno nižším množstvím sekundárních elektronů produkovaných v substrátu, které se dostanou na povrch vzorku a jsou k dispozici pro rozklad molekul prekursorového plynu.

Nastavení **proudu svazku**, **doby prodlevy** (doba trvání pulsu svazku) a **doby obnovy** (doba mezi jednotlivými pulzy) ovlivňuje růstový režim během depozice,



Obrázek 1.24: Průměrný atomový obsah Pt (měřeno pomocí EDX) versus energie dopadajícího svazku. [21]

který může dosahovat dvou extrémních případů a to (1) režim omezeného hmotového transportu (mass transport limited, MTL), kde množství elektronů schopných fragmentace značně převyšuje množství prekurzorových molekul a (2) režim s omezenou rychlostí reakce (reaction rate limited, RRL), kdy je naopak přebytek prekurzorových molekul ve srovnání s množstvím elektronů.



Obrázek 1.25: Shrnutí experimentů s proudem elektronového paprsku (a), dobou prodlevy (b) a obnovovací dobou (c) poměr I_{Pt}/I_C (střed) získaný měřením STEM-EELS. [22]

Podmínky MTL režimu nastávají pro vysoké proudy elektronového svazku, dlouhé doby prodlevy, a krátké doby obnovy, na (Obr. 1.25) označeny zeleně, které mohou vést k silnému místnímu vyčerpání prekurzorových molekul. Pro nízké proudy elektronového paprsku, krátké doby prodlevy a dlouhé doby obnovy, na (Obr. 1.25) označeny modře, nastává naopak RRL režim kdy je nedostatek elektronů schopných fragmentace molekul prekurzoru. Pokud je více molekul prekurzoru než potenciálně disociujících elektronů (režim RRL), je větší pravděpodobnost výskytu meziproductů během jednoho elektronového pulzu (doba prodlevy), které jsou pak zakryty pod novou vrstvou prekurzorových molekul adsorpcí a difúzí během obnovovací dobou. Jinými slovy, část neúplně disociovaných molekul je inkorporována mezi krystaly Pt spolu se zbývajícím uhlíkem [23]. V případě nadbytku elektronů, v porovnání s množstvím molekul prekurzoru (režim MTL), nastává situace kdy je již většina prekurzorových molekul disociována a přebytečné elektrony začnou polymerovat uhlíkové fragmenty (z prekurzoru, komory, případně substrátu), které jsou pak imobilizovány a začleněny do depozitu. Důsledkem těchto limitních případů je větší podíl uhlíku na úkor platiny. [22]

1.5.3 Čištění platiny

Optimalizací parametrů depozice je možné docílit lepších elektrických vlastností depozitu dosažením většího podílu platiny vůči uhlíku. I přes to dosahují maximální hodnoty koncentrace platiny hodnoty pouze kolem 20 %, což limituje využití elektronově deponované platiny pro elektrickou charakterizaci nanomateriálů s vysokou vodivostí. Vzhledem k výhodám tvorbě kontaktů elektronovou depozicí, jako je jednoduchost depozice materiálu elektronovým svazkem nebo schopnost růstu kontaktů s rozměry v desítkách nanometrů, byly zkoumány procesy zlepšení elektrických vlastností deponovaných materiálů.

Žíhání v kyslíkové atmosféře

Důvodem nevyhovujících elektrických vlastností deponované platiny je přítomnost vysokého množství uhlíku ve výsledném depozitu. Často využívanou metodou pro odstranění organického materiálu, nejen z materiálů deponovaných elektronovým svazkem, je žíhání v kyslíkové atmosféře. Žíháním dochází k rozkladu organických látek a k jejich následnému odvodu. V případě platiny deponované elektronovým svazkem je možné žíháním v kyslíkové atmosféře docílit materiálu, který má koncentraci platiny až 80%, a tím snížit rezistivitu až o 4 řády. Žíhání probíhá v peci (trubková pec z křemeného skla) zahřáté na danou teplotu (v rozmezí 50–500 °C) za současného zajištění hladkého proudění (1 ppm, O_2) po dobu 10 minut. Tento proces je teplotně aktivovaný, při němž je kyslík schopen účinně redukovat uhlík a uvolňuje se pravděpodobně formě CO nebo CO_2 . [24] Nicméně, toto rapidní snížení koncentrace uhlíku vede k výraznému zmenšení objemu depozitu. Výsledkem je nehomogenní a porézní materiál, jehož elektrické vlastnosti jsou odlišné od čisté platiny v důsledku formace děr v materiálu.

Elektronově stimulované reakce H_2O

Další variantou, jak efektivně snížit koncentraci uhlíku v depozitu, je čištění pomocí kombinace par H_2O a elektronového svazku. V tomto případě probíhá proces v environmentálním skenovacím elektronovém mikroskopu. Nejprve je nastaven definový tlak H_2O v komoře a poté se působí elektronovým svazkem na depozit. Efektivita čištění byla zkoumána pro dva tlaky (10 Pa a 100 Pa) a pro různá nastavení parametrů elektronového svazku [25]. Efektivita čištění byla stejná pro oba dva zkoumané tlaky (10 Pa a 100 Pa) což naznačuje že se jedná o proces, který je omezen spíše elektronovou stimulací než transportem hmoty. Tomu odpovídá i vyšší efektivita pro vyšší proudy svazku. Touto metodou je možné docílit prakticky čisté platiny. I v tomto případě dochází k rapidnímu snížení objemu depozitu důsledkem odstranění uhlíku, nicméně výsledná platina nejeví známky porozity a tvorby děr uvnitř objemu, ale naopak dochází ke zhuštění materiálu. Zajímavé je, že proces čištění probíhá od zdola nahoru. To lze vysvětlit dvěma způsoby (1) vznikem reaktivních složek na povrchu depozitu, které difundují dovnitř podél uhlíkové sítě, kde následně probíhají elektronově stimulované reakce v oblastech s nejvyššími hustotami elektronů (podle interakčního objemu), za vzniku např. CO , CO_2 nebo CH_x , které

opouštějí depozit; nebo (2) difúze molekul vody uvnitř depozitu s následnou elektro-
nově stimulovanou disociací (opět podle interakčního objemu) a následnou tvorbou
výše uvedených těkavých látek. [25]

Čistění elektornovým svazkem

Zlepšení elektrických vlastností je možné docílit i bez velkého zmenšení objemu a
bez přítomnosti reakční atmosféry. Vzhledem k tomu že, úplná disociace prekurzo-
rové molekuly není okamžitý, jednokrokový proces, ale vyžaduje několik interakčních
událostí mezi molekulou a elektronem, dochází k inkorporaci neúplně disociovaných
nebo nedisociovaných prekurzorových molekul do depozitu. Působením elektro-
vého svazku pokračují disociační procesy, které vedou k (1) tvorbě nových, malých
Pt krystalů mezi již existujícími Pt krystaly, nebo (2) mírnému růstu již existujících
Pt krystalů. Výsledkem je zmenšená mezikrystalitová vzdálenost vedoucí k vytvoření
preferovaných tunelovacích perkolačních cest [22].

1.6 Simulace

1.6.1 Monte Carlo CASINO

Zkratka CASINO byla odvozena ze slov „monte carlo simulace trajektorie elektronů
v pevných látkách“ ("monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOLids").
Tento program využívá Monte Carlo simulací pro výpočet trajektorie elektronů v
pevné látce speciálně navrženým pro interakci svazku elektronů s tenkou vrstvou ale
i objemovým tělesem. Lze jej použít ke generování mnoha zaznamenaných signálů
(rentgenové záření, zpětně odražené elektrony a sekundární elektrony) v rastrovacím
elektronovém mikroskopu. Obecně jsou metody Monte Carlo širokou třídou výpo-
četních algoritmů, které se spoléhají na opakované náhodné vzorkování k získání
numerických výsledků. Generování náhodných čísel využívá CASINO pro výpočet
polohy dopadu elektronu z gaussovského svazku nebo pro výpočet vzdálenosti mezi
dvěma srážkami.

V programu CASINO je uvažován elektronový paprsek Gaussova tvaru, s nastavi-
telným průměrem elektronového svazku, což představuje 99,9 % celkové distribuce
elektronů. Skutečná poloha dopadu elektronu na vzorku je vypočtena pomocí:

$$X_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times \cos(2\pi R_2) \quad (1.5)$$

$$Y_0 = \frac{d\sqrt{\log(R_1)}}{2 \times 1.65} \times \cos(2\pi R_3) \quad (1.6)$$

kde R_1 , R_2 a R_3 jsou náhodná čísla rovnoměrně rozložená mezi 0 a 1.

Vzdálenost mezi dvěma po sobě jdoucími srážkami se vyhodnocuje pomocí rovnic:

$$L = \lambda_{el} \log(R_4) \quad (1.7)$$

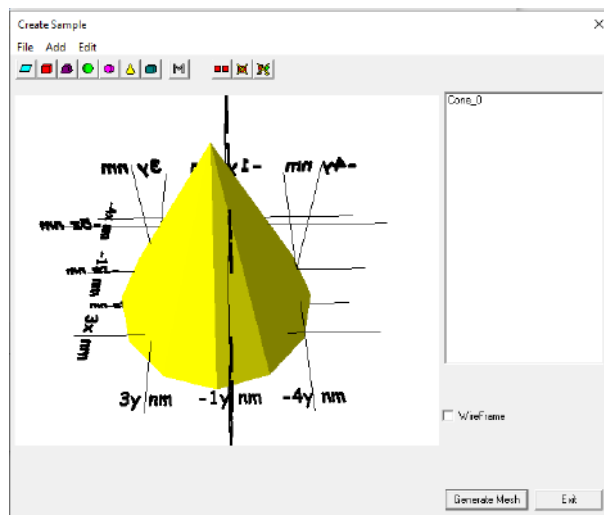
$$\frac{1}{\lambda_{el}} = \rho N_0 \sum_{i=1}^n \frac{C_i \sigma_i}{A_i} \quad (1.8)$$

kde C_i , A_i jsou hmotnostní zlomek a atomová hmotnost prvků, ρ je hustota oblasti ($\frac{g}{cm^3}$) a N_0 Avogadrova konstanta. Hodnota celkového průřezu σ_i (nm^2) pro každý chemický prvek oblasti se určí pomocí předem vypočítané a tabulkové hodnoty. [26]

CASINO zanedbává vliv nepružného rozptylu na odchylku elektronů a seskupuje všechny události ztráty energie elektronů do funkce spojitě ztráty energie. Pružný kolizní úhel je určen pomocí předem vypočítaných hodnot pružného průřezu a náhodného čísla.

Tyto kroky se opakují, dokud není energie elektronu menší než 50 eV nebo dokud elektron neunikne z povrchu vzorku a není zaznamenán jako zpětně odražený elektron. [26]

V nejnovější verzi softwaru CASINO je možné jednoduše modelovat 3D struktury základních tvarů a jejich kombinací (Obr. 1.26), a přiřadit jim chemické složení. Nastavitelné parametry elektronového svazku jsou urychlovací napětí, počet elektronů, průměr svazku, místo dopadu a rozstup mezi jednotlivými body. Pro jednotlivé body jsou vypočítané hodnoty maximální hloubky průniku do vzorku primárních a zpětně odražených elektronů, energie zpětně odražených elektronů při úniku z povrchu vzorku, energie prošlých elektronů při opuštění spodní části vzorku, radiální poloha zpětně odražených elektronů vypočtená od polohy dopadu primárního svazku na vzorek a energie zpětně odražených elektronů jako funkce radiální vzdálenosti od polohy dopadu primárního svazku. [27]



Obrázek 1.26: Simulace 3D objektů v CASINO.

Kapitola 2

Praktická část

2.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů

Název	Dodavatel	šarže
Dusičnan zinečnatý hexahydrát	Sigma-Aldrich	10196-18-6
Urotropin (HTMA)	Sigma-Aldrich	100-97-0
Etanol	Penta	64-17-5
Aceton	Penta	67-64-1
Isopropyl alkohol	Penta	67-63-0
Microposit S1813	Specialty electronic materials	-
LOR	MicroChem Corporation	-
Microposit MF 319 developer	Specialty electronic materials	-
mr-Rem 700 remover	Micro resist technology	-

Tabulka 2.1: Seznam použitých chemikálií

Přístroj	Výrobce	Model
Pec	Martínek	MP 05-1.0
Spin coater	Laurell	WS-650HZ-23PPB
Varná deska	Stuart	SD160
Micro writer	Quantum Designs	ML 2
FIB SEM GIS	Tescan	LYRA 3
Nanomanipulátor	Oxford Instruments	OmniProbe 400
Měřicí jednotka	Keithley	236

Tabulka 2.2: Seznam použitých přístrojů

2.2 Příprava nanotyček z vodného roztoku

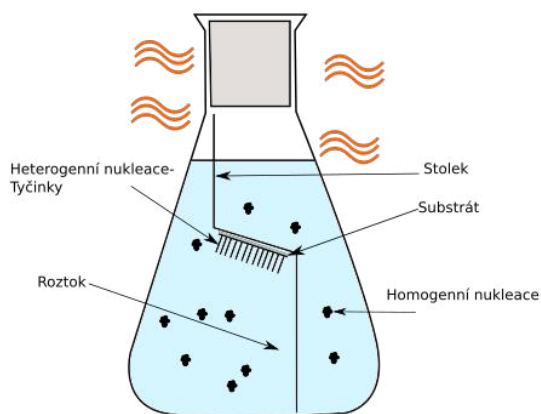
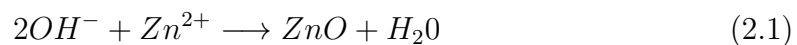
Nanotyčky byly připraveny růstem z kapalně fáze, konkrétně hydrotermální metodou.

2.2.1 Proces přípravy a růstu nanotyček:

Proces přípravy tyček

- Byl připraven 5mM roztok HTMA.
- Byl připraven 5mM roztok dusičnanu zinečnatého.
- Tyto roztoky byly smíchány v kádince a přehřáty na teplotu 41 °C.
- Následně byl vložen substrát do kádinky.
- Kádinka s prekuzory a substrátem byla vložena do pece o teplotě 95 °C na 120 minut.
- Kádinka byla vyjmuta z pece.
- Vzorek byl vyjmut z kádinky, opláchnut deionizovanou vodou a ofouknut argonem.

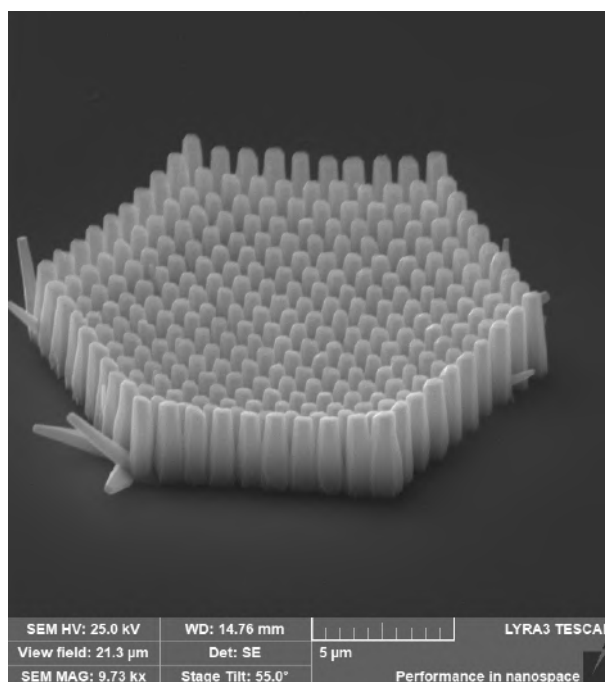
Chemická reakce vedoucí k růstu ZnO:



Obrázek 2.1: Schematické znázornění růstu nanotyček.



Obrázek 2.2: Růst nanotyček.



Obrázek 2.3: SEM snímek pole nanotyček ZnO.

2.3 Příprava pole vodivých elektrod

Jako vodivé elektrody byly použity zlaté kontakty, připravené pomocí laserové litografie. Jako substrát byla použita křemíková destička s vrstvou oxidu křemičitého, na němž byly nanoseny, metodou spin coatingu, dvě vrstvy resistu a následně vakuově napařena zlatá vrstva.

2.3.1 Depozice resistu

- Předpečení

Nejprve byl substrát opláchnut acetonem, isopropyl alkoholem a dionizovanou vodou. Poté vysušen dusíkem, a následně přenesen na varnou desku. Předpečení trvalo 5 minut. Teplota varné desky byla 180 °C.

- Depozice resistů LOR a S1813:

Substrát byl přenesen na spincoater. Pipetou bylo naneseo 850 mikrolitrů LOR.

Poté byl substrát přenesen na varnou desku o teplotě 180 °C na 5 minut.

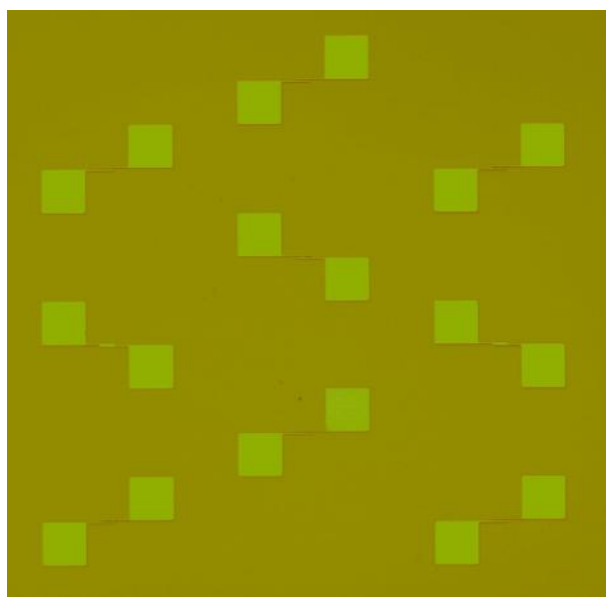
Substrát s LOR vrstvou byl přenesen na spincoater. Pipetou bylo naneseo 850 mikrolitrů S1813.

Poté byl substrát přenesen na varnou desku o teplotě 120 °C na 2 minuty.

	LOR	S1813
Otáčky	400	3000
Doba zrychlení (s)	1	1
Doba spincoatingu (s)	60	60
Doba přerušení (s)	4	4

Vlnová délka (nm)	400
Velikost svazku (μm)	1
Expoziční dávka(mJ)	60

- Laserová litografie: Substrát byl přenesen na MicroWriter.
- Vyvolání: Substrát byl přenesen na varnou desku o teplotě 120 °C na 1 minutu. Poté byl substrát ponořen do vývojky po dobu 60 s, opláchnut dionizovanou vodou a následně ofouknut dusíkem.
- Napařování: Napařování bylo provedeno jiným technickým pracovníkem. Byla napařena vrstva zlata o tloušťce 100 nm.
- Lift-Off: Substrát s napařenou zlatou vrstvou byl ponořen do kádinky s rozpouštědlem na dobu 25 minut. Následně byla kádinka se substrátem ponořena do ultrazvukové čističky na 1 minutu. Vzorek byl následně vyjmut a ofouknut argonem.



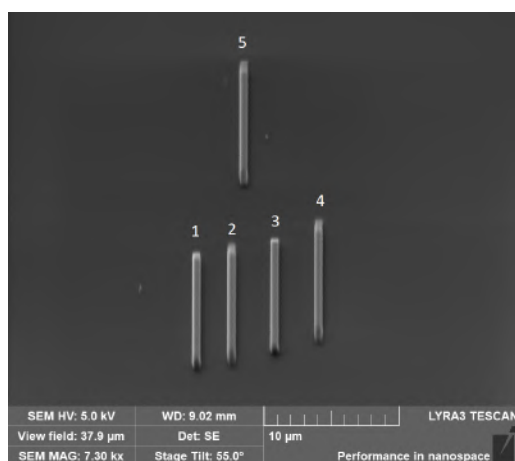
Obrázek 2.4: Pole zlatých elektrod. Fotka pořízená na optickém mikroskopu.

2.4 Kalibrace růstu

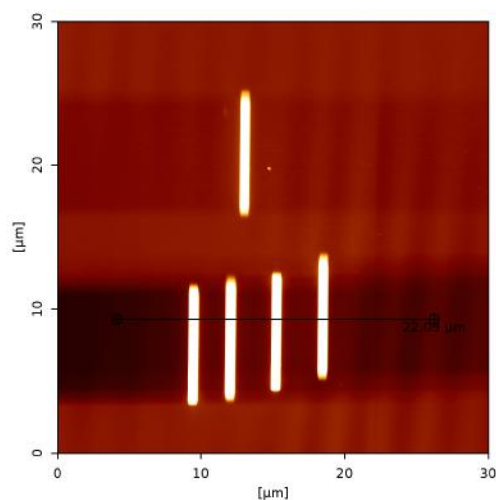
Aby bylo možné kvalitativně porovnávat vliv jednotlivých růstových parametrů na výsledné elektrické vlastnosti deponované platiny, bylo potřeba zkalibrovat depoziční proces. Pro daný depozit je možné nastavit základní geometrické parametry, jako výška, délka a tloušťka výsledného depozitu. Zatímco délka a šířka jsou vymezené plochou na kterou dopadá svazek nabitých částic, tloušťka depozitu je dána složitým růstovým procesem interakce prekurzoru se svazkem.

2.4.1 Depozice elektronovým svazkem

Pro první růst byla nastavena tloušťka $10 \mu\text{m}$ (viz platinový pásek 1 (Obr. 2.5)) a podle reálné výšky depozitu (AFM měření (Obr. 2.6)) byl zkalibrován proces depozice elektronovým svazkem. Po kalibraci byla provedena depozice pro různé definované parametry růstu (Tab. 2.3) a opět byla zjištěna jejich reálná hodnota (Obr. 2.8). Z naměřených reálných hodnot délky, šířky a výšky a jejich relativních odchylek byla vypočtena odchylka odporu z Ohmova zákona ($R = \rho \frac{l}{A}$), (Obr. 2.8)).



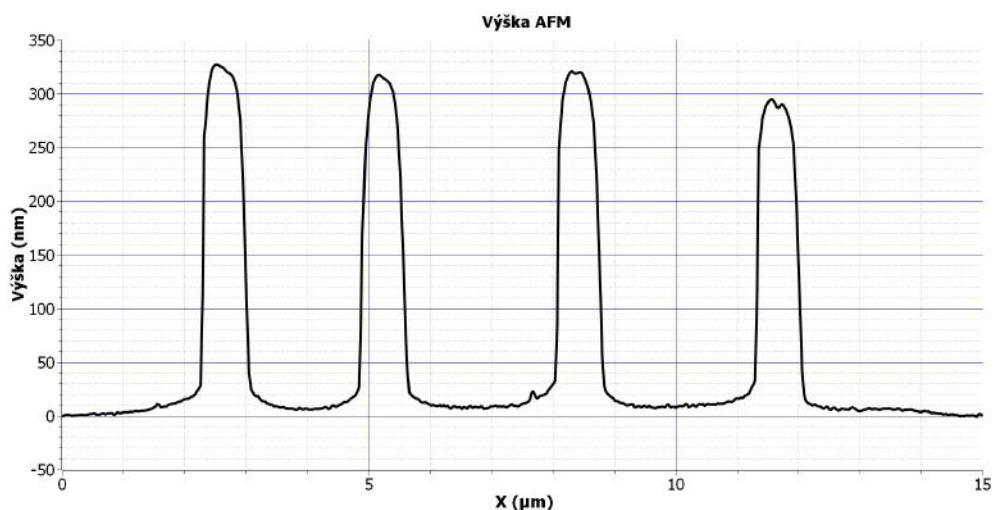
Obrázek 2.5: SEM snímek platinových pásků (EBD).



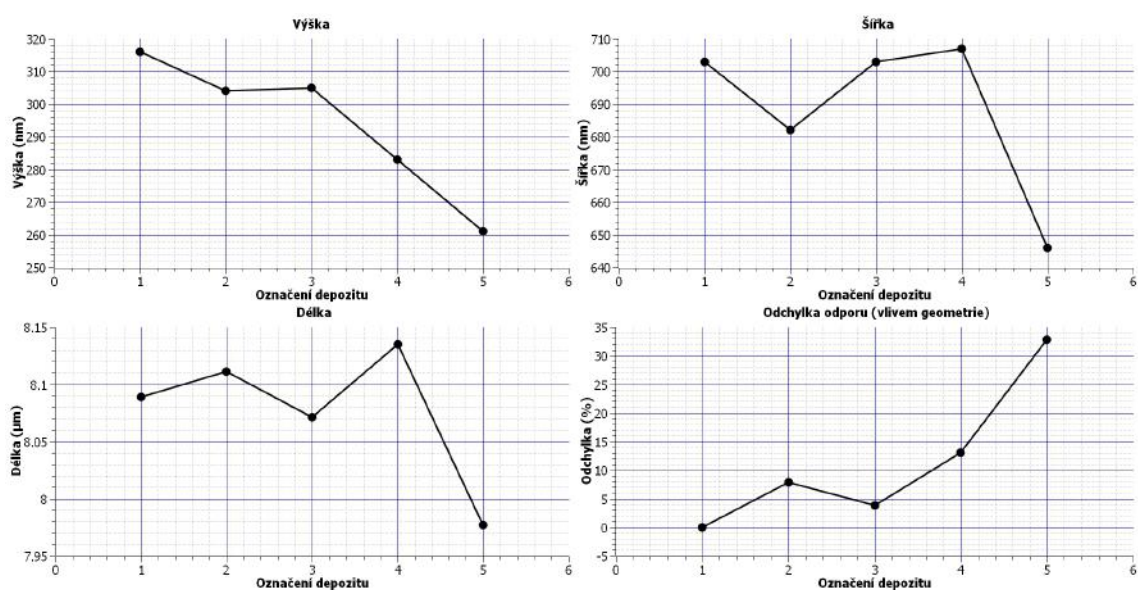
Obrázek 2.6: AFM snímek platinových pásků (EBD).

Označení	1	2	3	4	5
Proud svazku [nA]	0,545	0,545	0,267	1,115	1,115
Výška [μm]	10	0,25	0,25	0,25	0,25
Rozměry [μm]	8x0,5	8x0,5	8x0,5	8x0,5	8x0,5
Čas [m:s]	4:00	3:36	7:19	1:41	1:40
Doba prodlevy [μs]	1	1	1	1	10

Tabulka 2.3: Parametry depozice



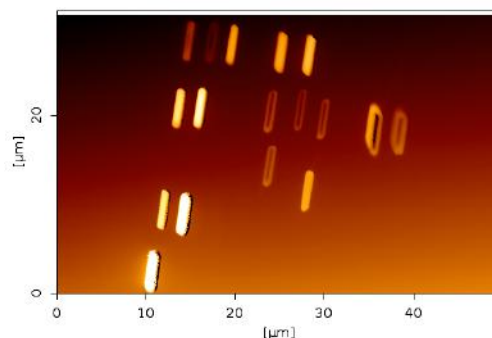
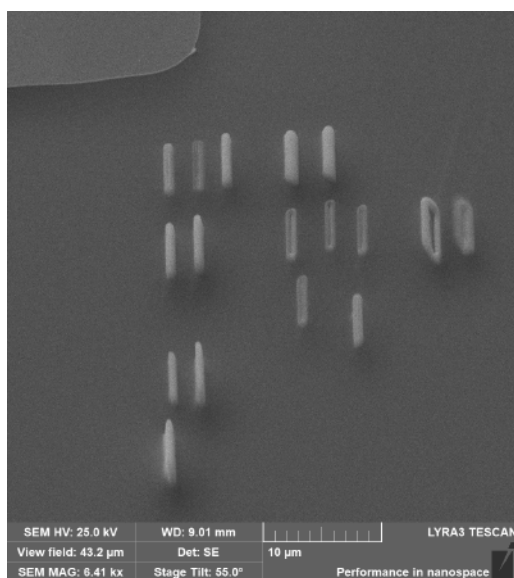
Obrázek 2.7: Výšky depositů 1-4. Průřez AFM snímku (Obr. 2.6)



Obrázek 2.8: Výška, šířka a délka depositů a z nich vypočítaná odchylka odporu normovaná na deposit 1.

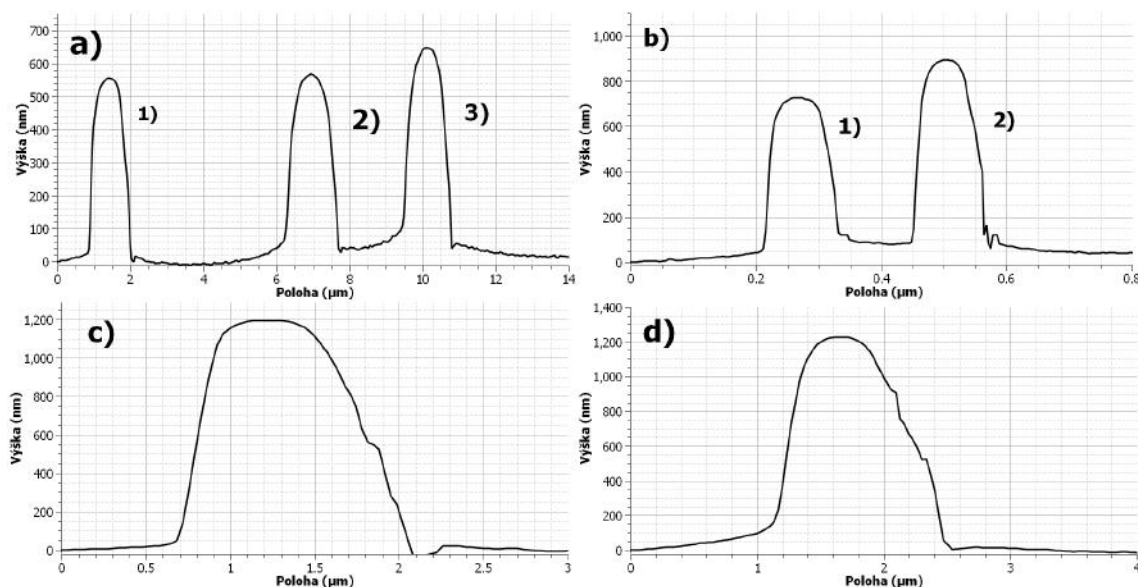
2.4.2 Depozice iontovým svazkem

V případě iontového svazku je situace komplikovanější, protože na rozdíl od svazku elektronového nastává pro limitní případy (vysoký proud svazku) stav kdy odmílení vlivem intového svazku dominuje nad depozicí. Byly provedeny depozice pro tři hodnoty urychlovacího napětí (10, 20, 30 kV) a pro proudy svazku od 18 pA do 300 pA, přičemž u hodnot nad 200 pA byl vliv odmílení značný.



Obrázek 2.10: AFM snímek platinových pásků (IBD).

Obrázek 2.9: SEM snímek platinových pásků (IBD).



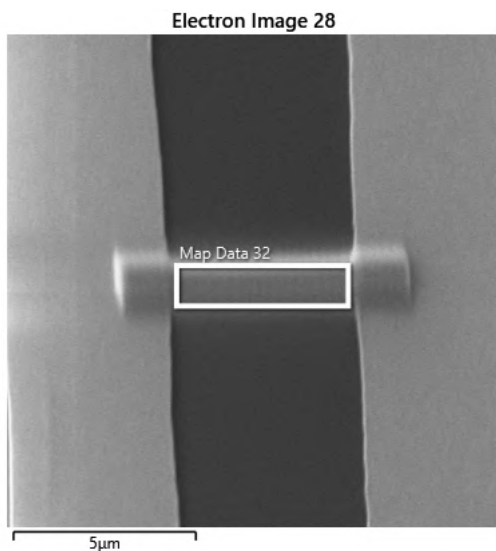
Obrázek 2.11: Výšky depozitů. Průřez AFM snímku (Obr. 2.10).

Označení	a)			b)		c)	d)
	1)	2)	3)	1)	2)		
Urychlovací napětí (kV)	30	30	30	30	30	20	10
Proud svazku (pA)	62	118	118	62	62	48	32
Doba prodlevy (ns)	200	200	50	100	100	100	100
Překryv bodů	1	1,5	1	1	1,5	1,5	1,5

Tabulka 2.4: Parametry depozice.

2.5 EDS

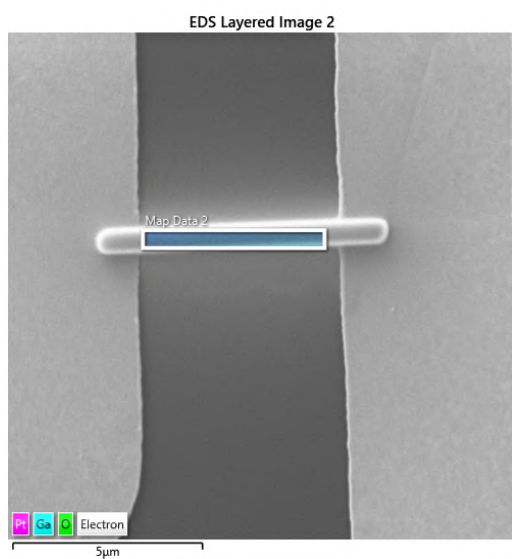
Protože výsledné elektrické vlastnosti jsou závislé na chemickém složení deponovaného materiálu, bylo provedena EDS charakterizace iontově a elektornově deponovaných materiálu pro různé proudy svazku (pro EBD) a různá napětí (pro IBD).



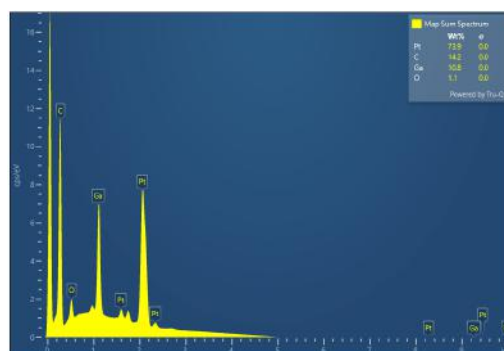
Obrázek 2.12: SEM snímek EBD Pt.



Obrázek 2.13: EDS spektrum EBD Pt.



Obrázek 2.14: SEM snímek IBD Pt.



Obrázek 2.15: EDS spektrum IBD Pt.

Proud svazku [nA]	0,267	0,545	0,778	1,124
C (%)	69,5	78	79,8	78,5
Pt (%)	14,5	14,7	15,4	15,2

Tabulka 2.5: Naměřené hodnoty koncentrace Pt a C v EBD Pt.

Urychlovací napětí [kV]	10	20	30
C (%)	66,3	61,2	64,1
Pt (%)	21,2	24,8	24
Ga (%)	8,5	11,6	11,9

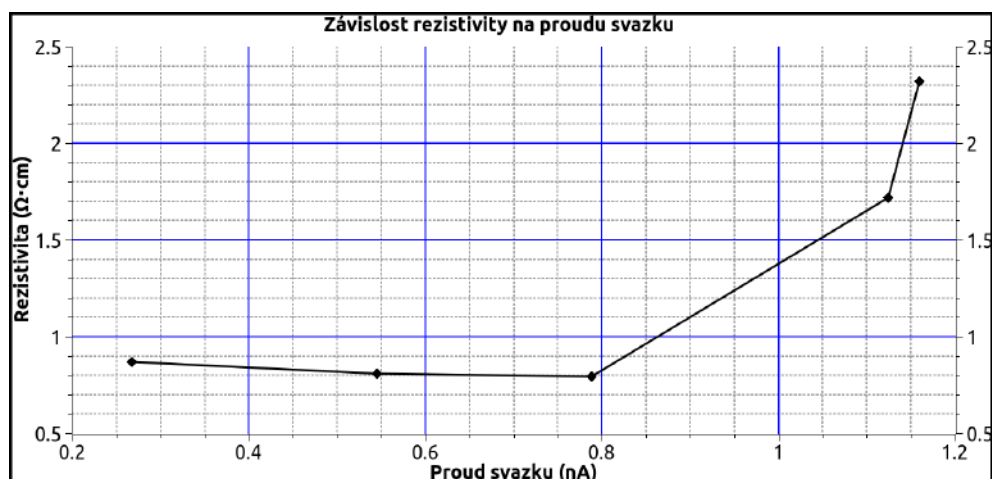
Tabulka 2.6: Naměřené hodnoty koncentrace Pt, C a Ga v IBD Pt.

2.6 Elektrická charakterizace

Elektrická charakterizace deponovaných pásek probíhala na nevodivém substrátu (200 nm SiO_2 na křemíku) s napařenými zlatými elektrodami. Platinové pásky byly nadeponovány tak, aby spojovaly dvě zlaté elektrody, které byly následně kontaktovány dvěma nanomanipulátory (jeden připojen na zem, druhý na měřací jednotku Keithley) v komoře elektronového mikroskopu.

2.6.1 Elektronově deponovaná platina

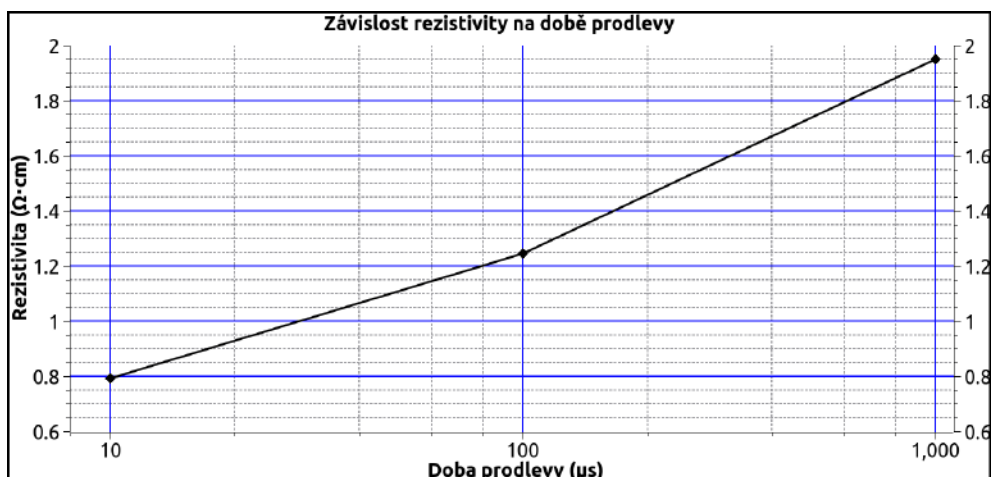
Pro elektronově deponovanou platinu (EBD) byla změřena závislost rezistivity na proudu svazku a na době prodlevy (doba, po kterou zaostřený elektronový svazek spočívá na jediném pixelu).



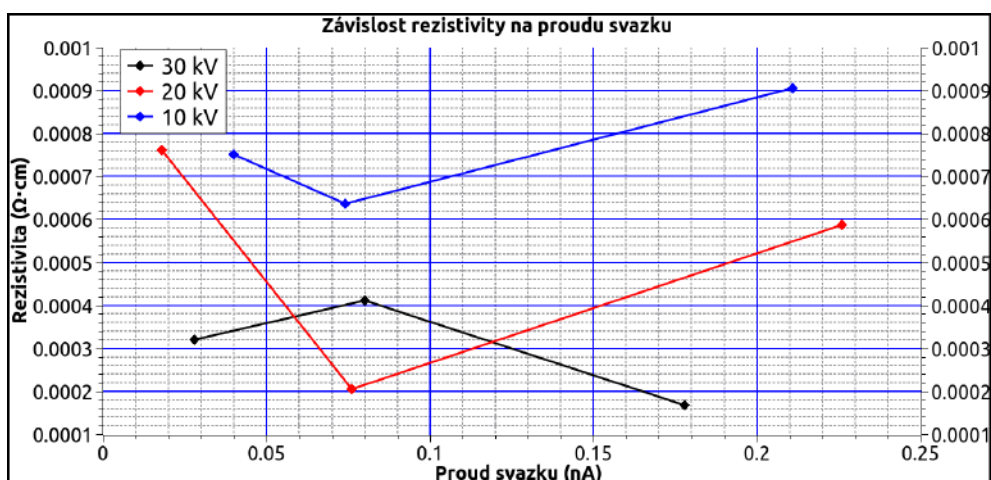
Obrázek 2.16: Závislost rezistivity EBD Pt na proudu svazku.

2.6.2 Iontově deponovaná platina

Pro iontově deponovanou platinu (IBD) byla změřena závislost rezistivity pro tři různá urychlovací napětí (10, 20, 30 kV) a pro tři hodnoty proudu.



Obrázek 2.17: Závislost rezistivity EBD Pt na době prodlevy.



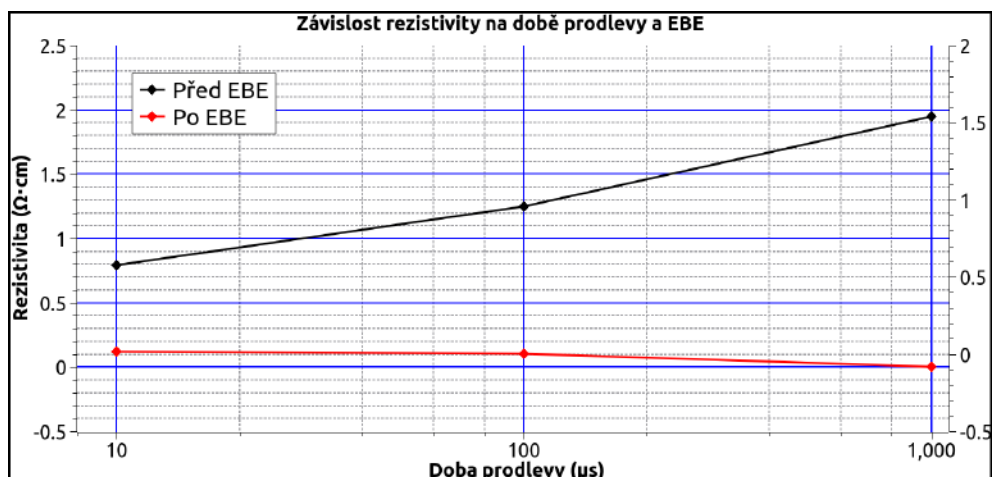
Obrázek 2.18: Závislost rezistivity IBD Pt na proudu svazku pro urychlovací napětí 10, 20, a 30 kV.

2.7 Čistění elektronovým svazkem

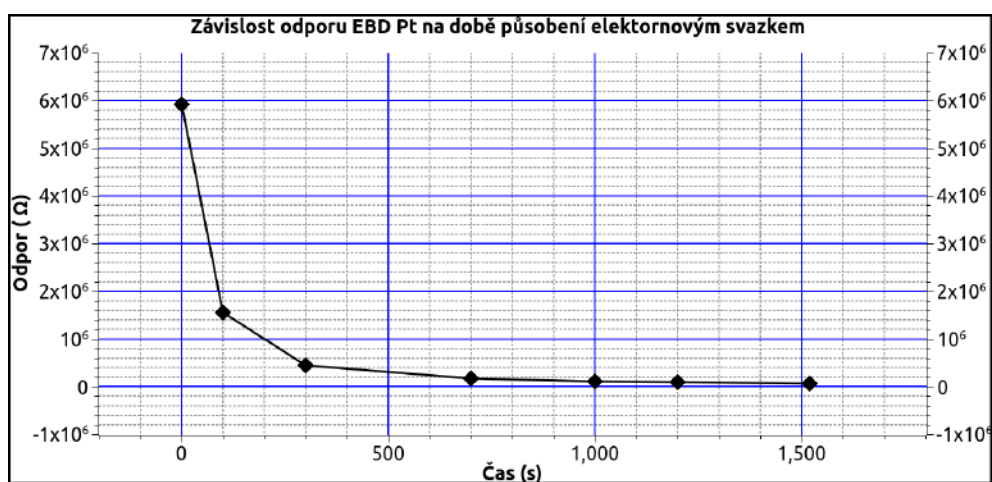
Působením elektronového svazku (Expozice elektronovým svazkem (EBE)) lze snížit odpor nadeponované platiny o několik řádů [22], a to i bez velkého vlivu na geometrii a homogenitu depozitu. Elektrická charakterizace depozitů probíhala stejně jako v (Kap. 2.6).

2.7.1 Elektronově deponovaná platina

V případě elektronově deponované platiny byla změřena změna rezistivity depozitů s různými dobami prodlevy (10, 100 a 1000 μs) při stejném proudu svazku 0.788 nA (EBE : urychlovací napětí 5 kV a proud svazku 0.545 nA, čas \approx 30 min.) a časový vývoj rezistivity (depozice : urychlovací napětí 5 kV a proud svazku 0.545 nA, EBE : urychlovací napětí 5 kV a proud svazku 0.545 nA).



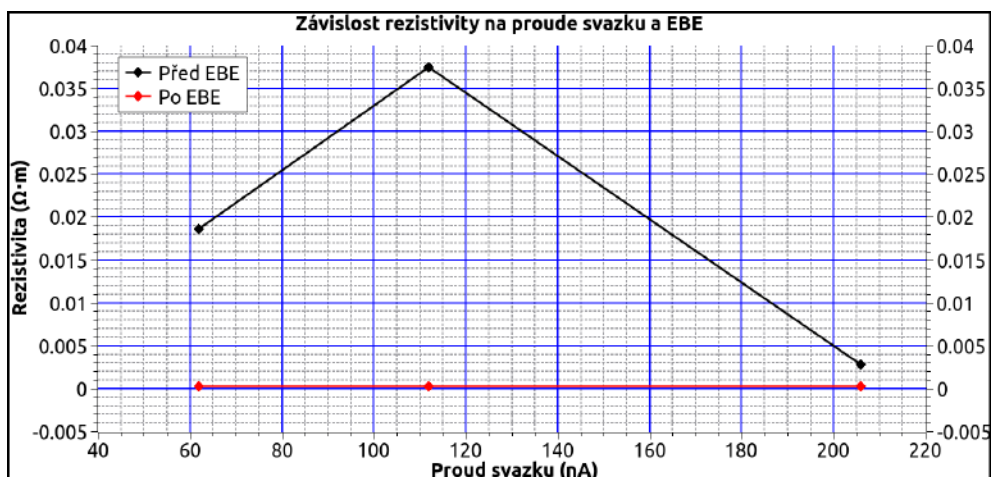
Obrázek 2.19: Závislost rezistivity EBD Pt na době prodlevy a čištění elektronovým svazkem.



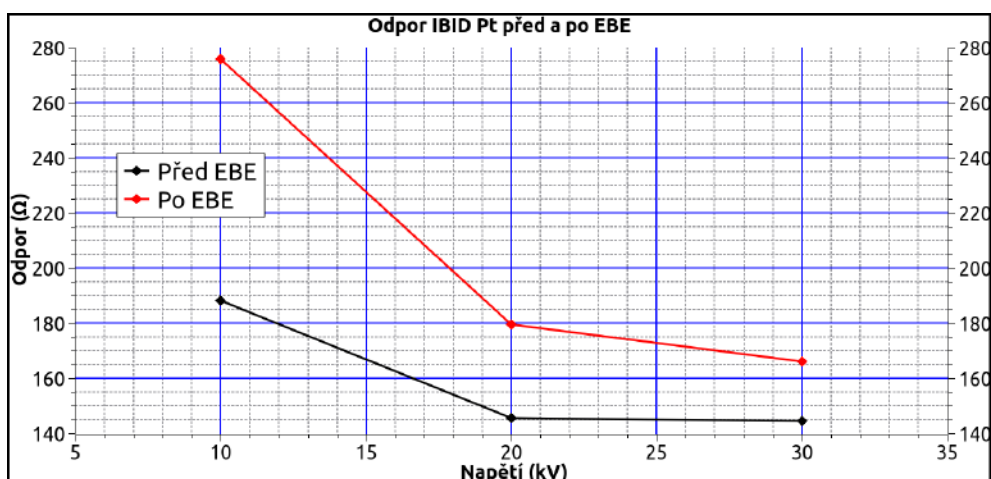
Obrázek 2.20: Závislost rezistivity na době působení elektronového svazku.

2.7.2 Iontově deponovaná platina

V případě IBD byly naměřeny změny rezistivity (odporu) pro dvě tloušťky depositů $\approx 1 \mu\text{m}$ a $\approx 300 \text{ nm}$. V případě depositů s tloušťkou $\approx 1 \mu\text{m}$ byla změřena i závislost na proudu svazku (pro konstantní urychlovací napětí 30 kV) a pro deposity s tloušťkou $\approx 300 \text{ nm}$ byla naměřena závislost pro různá napětí (při konstantním proudu svazku 40 pA).



Obrázek 2.21: Vliv elektronového svazku na IBD Pt a závislost na proudu pro struktury vysoké $\approx 1 \mu\text{m}$.



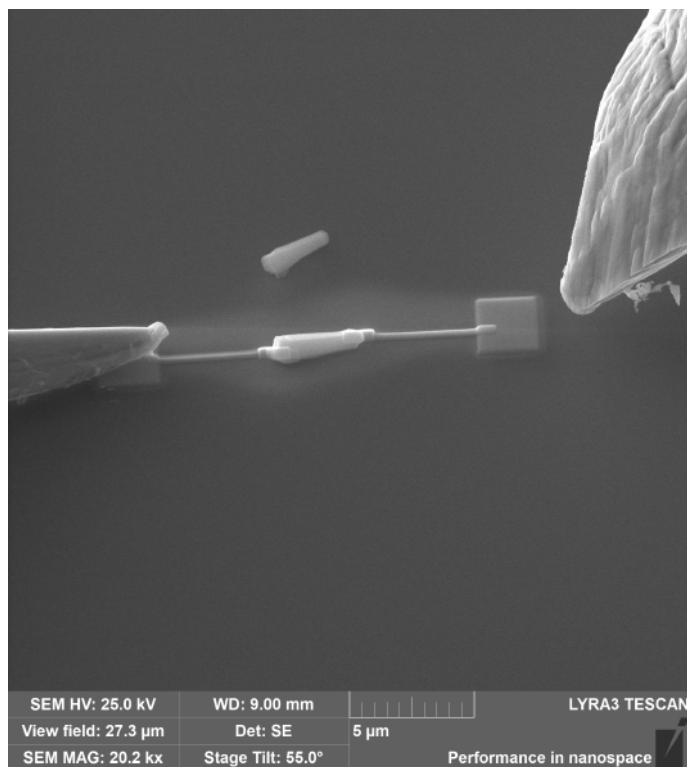
Obrázek 2.22: Vliv elektronového svazku na IBD Pt a závislost na proudu pro struktury vysoké $\approx 300 \text{ nm}$.

2.8 Kontaktování nanotyček

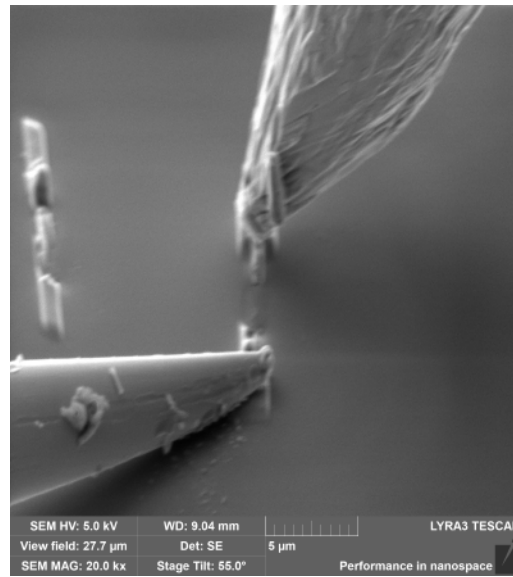
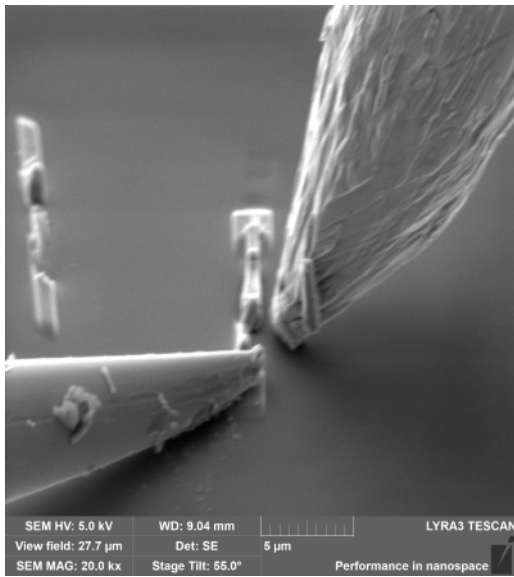
Nanotyčky (délka $2\text{--}3 \mu\text{m}$) byly přeneseny z růstového substrátu na substrát s napařenou nevodivou vrstvou SiO_2 (300 nm), nebo na substrát s napařenou nevodivou vrstvou SiO_2 (200 nm) a předpřipravenými zlatými elektrodami, za použití nanomanipulátoru (kap. 1.4.2). Po přenosu nanotyčky byly na obou koncích vytvořeny elektrody depozicí elektronovým (iontovým) svazkem o šířce $0.5 \mu\text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) a délce $4 \mu\text{m}$ ($6 \mu\text{m}$), na jejichž koncích byly vytvořeny kontakty pro nanomanipulátory o velikosti $2 \times 2 \mu\text{m}$ (Obr. (2.24), (Obr. 2.25), (Obr. 2.23)). V případě přenosu na substrát se zlatými elektrodami, byla nanotyčka položena tak, aby byla mezi rameny elektrod (2.29), a následně byl vytvořen vodivý kontakt mezi elektrodami a nanotyčkou pomocí EBD nebo IBD.

V obou případech byly elektrody, vytvořené depozicí platiny nebo předpřipravené zlaté elektrody, kontaktovány a byly naměřeny I-V charakteristiky. Vodivost těchto

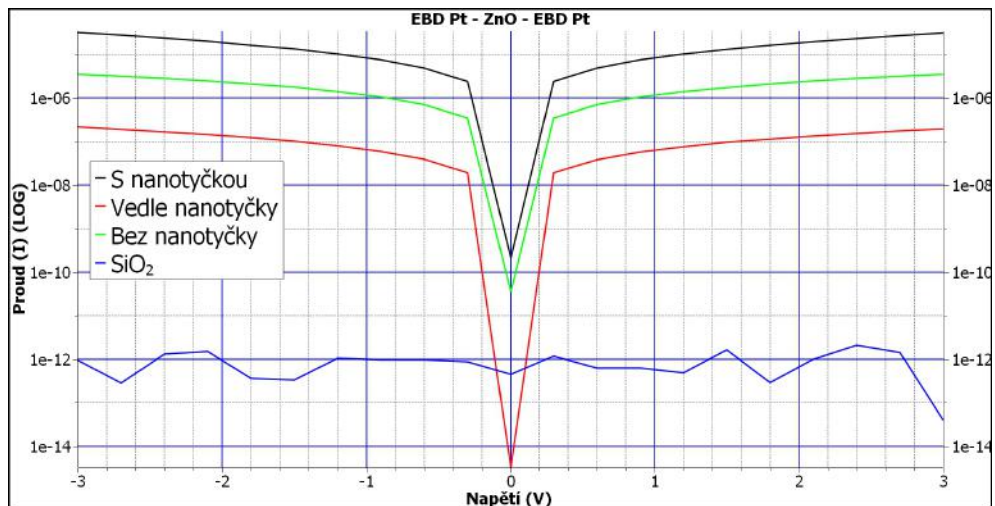
konfigurací (deponová platina - ZnO - deponová platina) byla výrazně nižší než samotná deponová platina. Nicméně ve všech případech bohužel po odstranění nanotyčky z konfigurace byla změna I-V křivky minimální a okolí měřené konfigurace bylo elektricky vodivé. Měření okolí a konfigurace bez nanotyčky je na (Obr. 2.24) a (Obr. 2.25) a naměřené výsledky na (Obr. 2.26). Podobné výsledky jsou jak pro kontakty vytvořené elektronou depozicí (Obr. 2.27) a kontakty vytvořené iontovou depozicí (Obr. 2.26), tak i pro konfiguraci se zlatými elektrodami (Obr. 2.30).



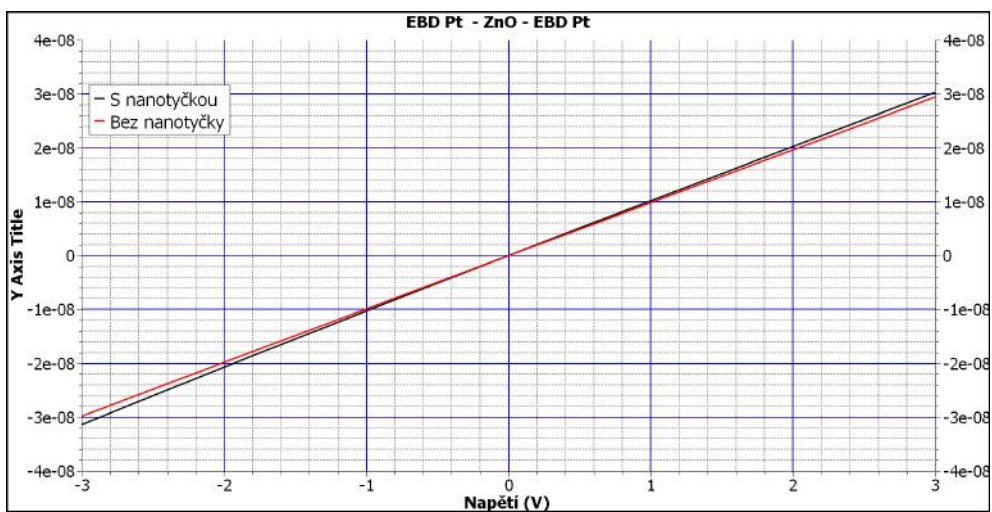
Obrázek 2.23: ZnO nanotyčka s EBD Pt elektrodami a kontaktovaná nanomanipulátorem.



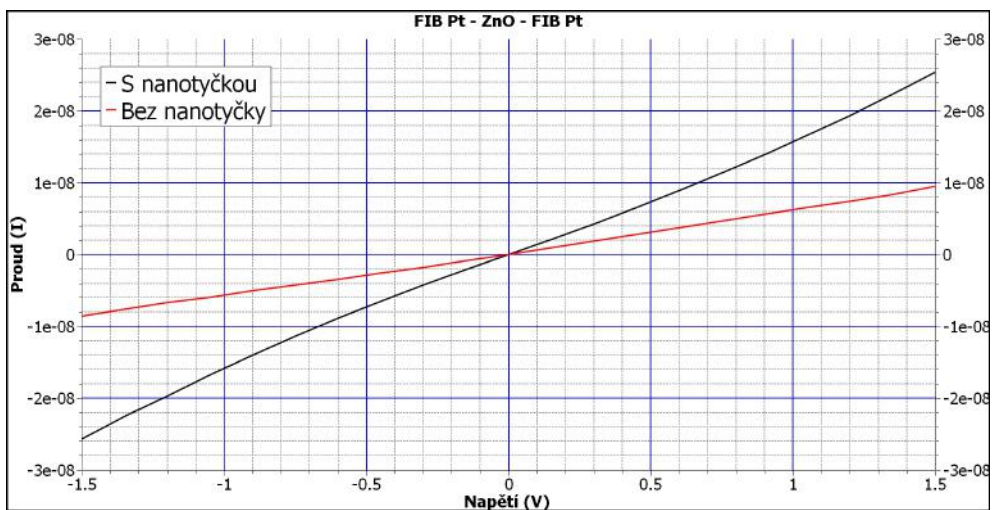
Obrázek 2.24: ZnO nanotyčka BED Pt
 Obrázek 2.25: ZnO nanotyčka BED Pt kontakty (NM vedle, Obr. 2.26). kontakty (bez nanotyčky Obr. 2.26).



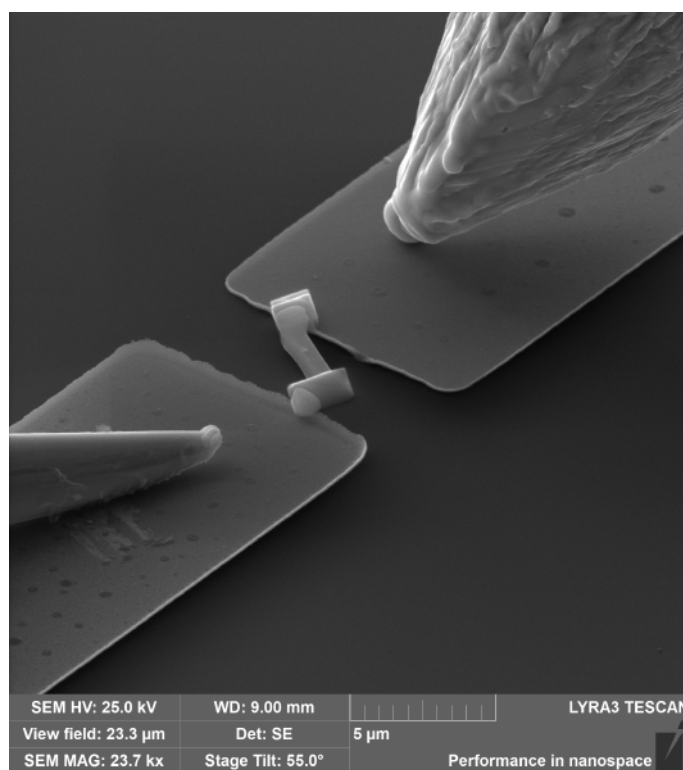
Obrázek 2.26: Naměřené I-V křivky pro EBD Pt - ZnO - EBD Pt strukturu s nanotyčkou, bez nanotyčky, okolí struktury a substrát před depozicí (Log).



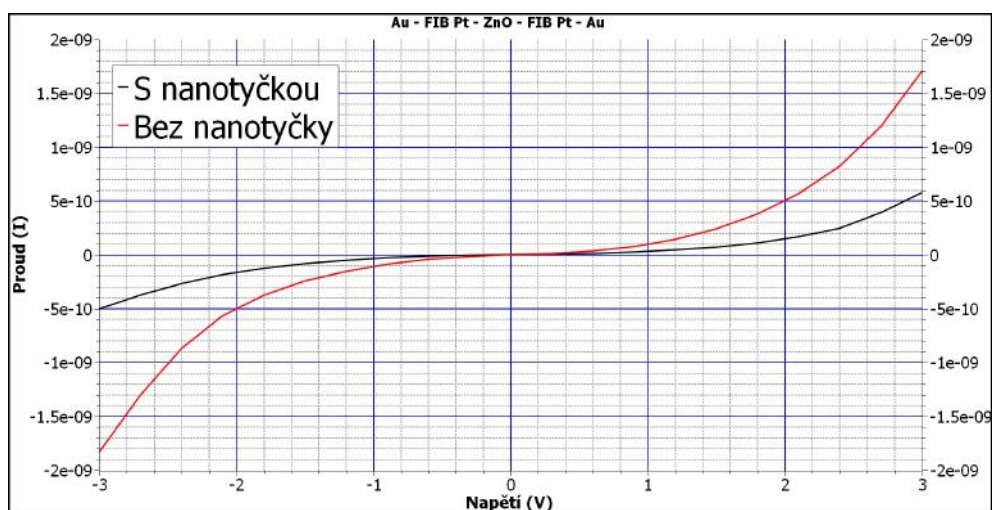
Obrázek 2.27: I-V křivky pro strukturu EBD Pt - ZnO - EBD Pt před a po odstranění ZnO nanotyčky.



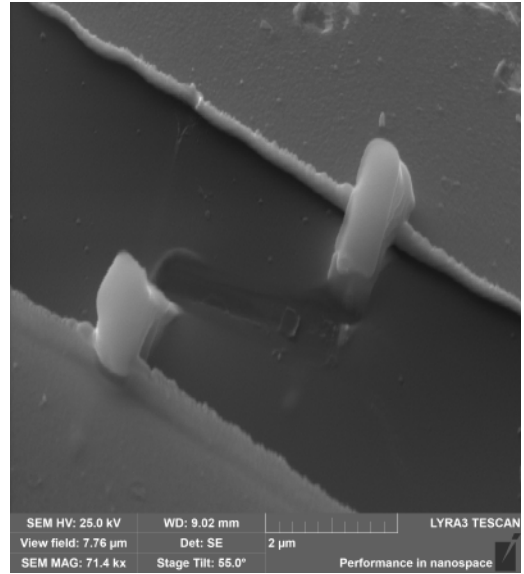
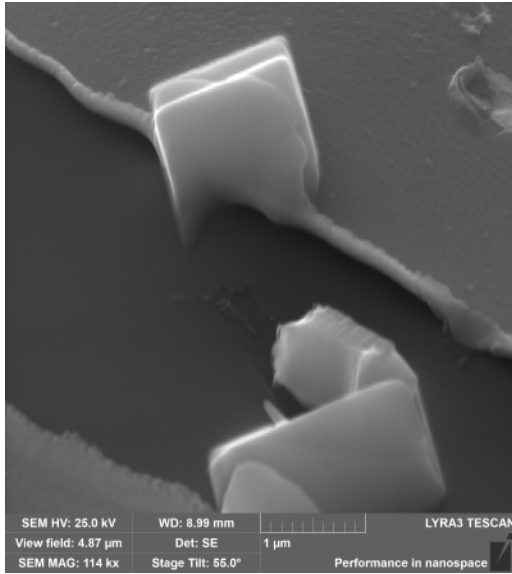
Obrázek 2.28: I-V křivky pro strukturu IBD Pt - ZnO - IBD Pt před a po odstranění ZnO nanotyčky.



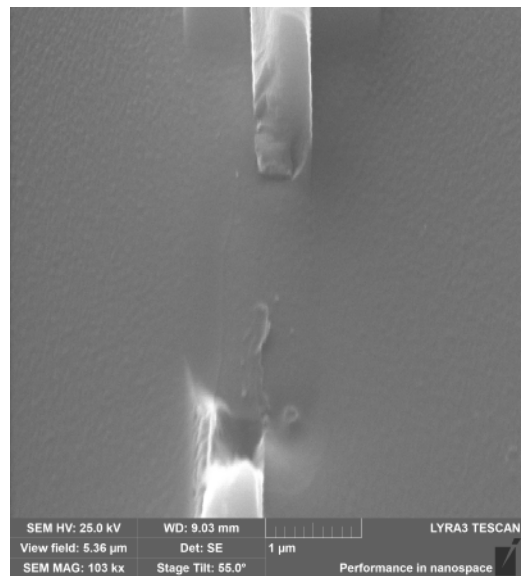
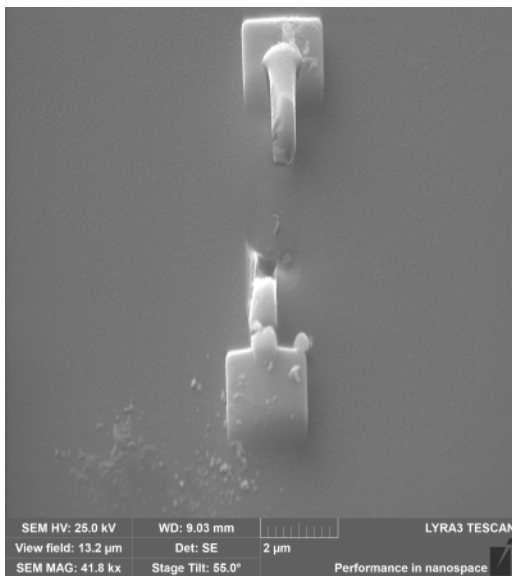
Obrázek 2.29: ZnO naotyčka mezi zlatými elektrodami kontaktovaná EBD Pt.



Obrázek 2.30: I-V křivky pro strukturu EBD Pt - ZnO - EBD Pt, měřených pomocí zlatých kontaktů, před a po odstranění ZnO nanotyčky.



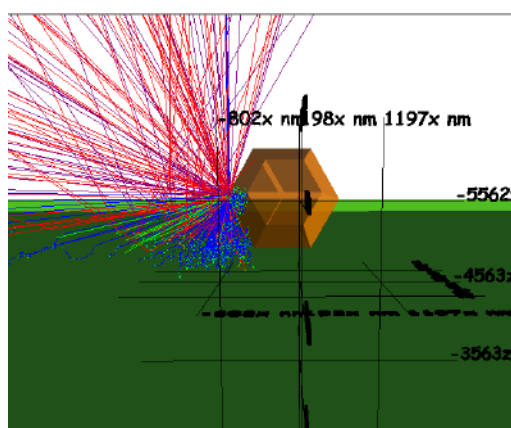
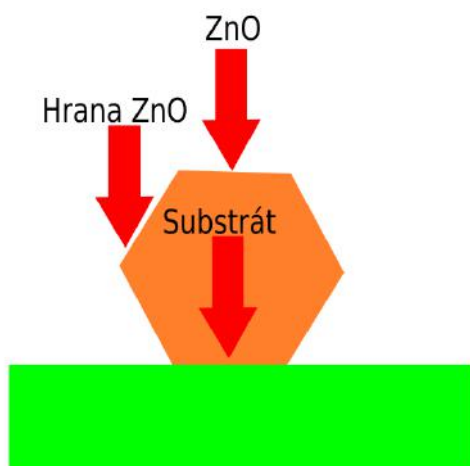
Obrázek 2.31: Konfigurace Au - EBD Pt - ZnO - EBD Pt - Au bez nanotyčky. Obrázek 2.32: Konfigurace Au - IBD Pt - ZnO - IBD Pt - Au bez nanotyčky.



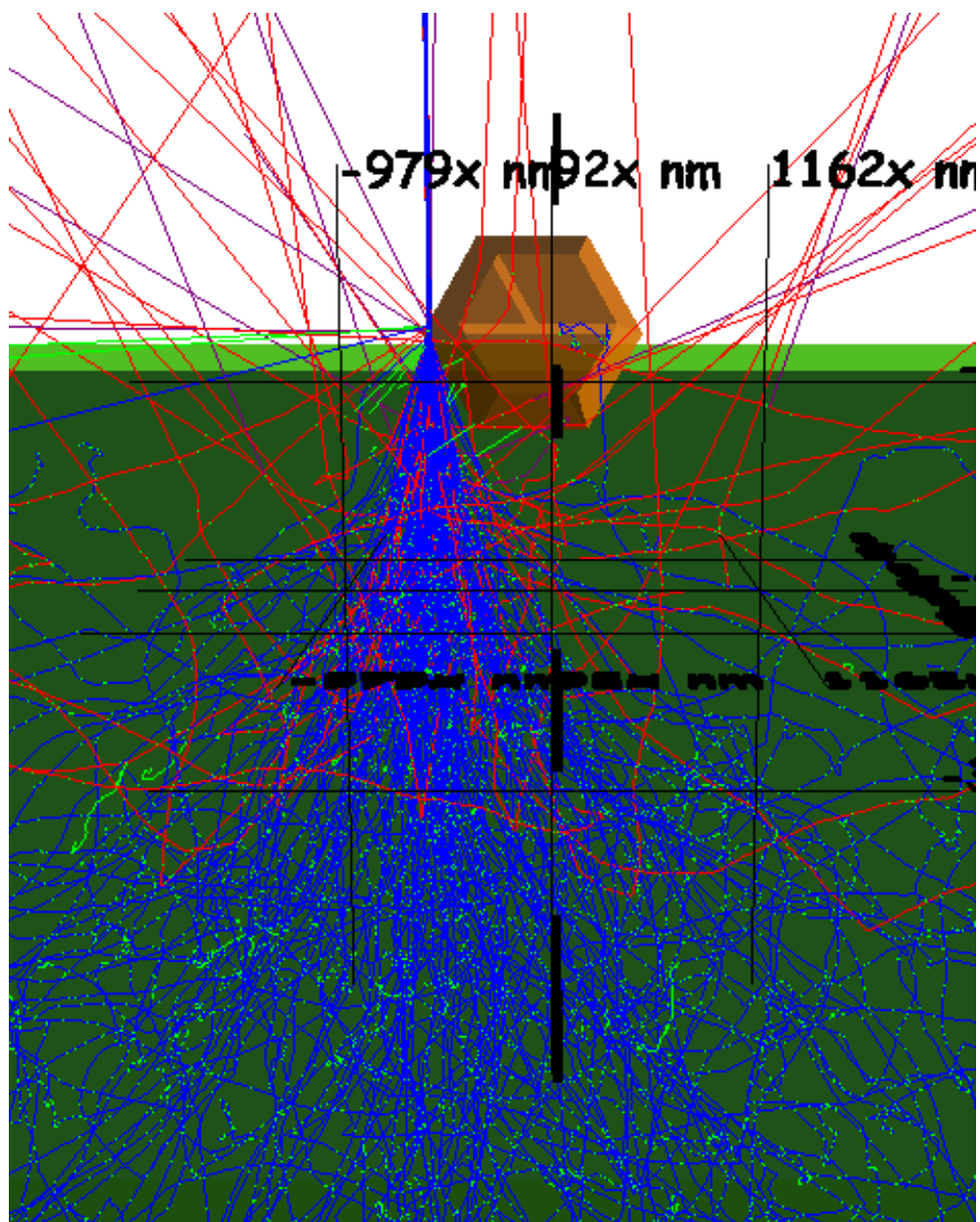
Obrázek 2.33: Konfigurace EBD Pt - ZnO - EBD Pt bez nanotyčky. Obrázek 2.34: Konfigurace EBD Pt - ZnO - EBD Pt bez nanotyčky.

2.9 Simulace

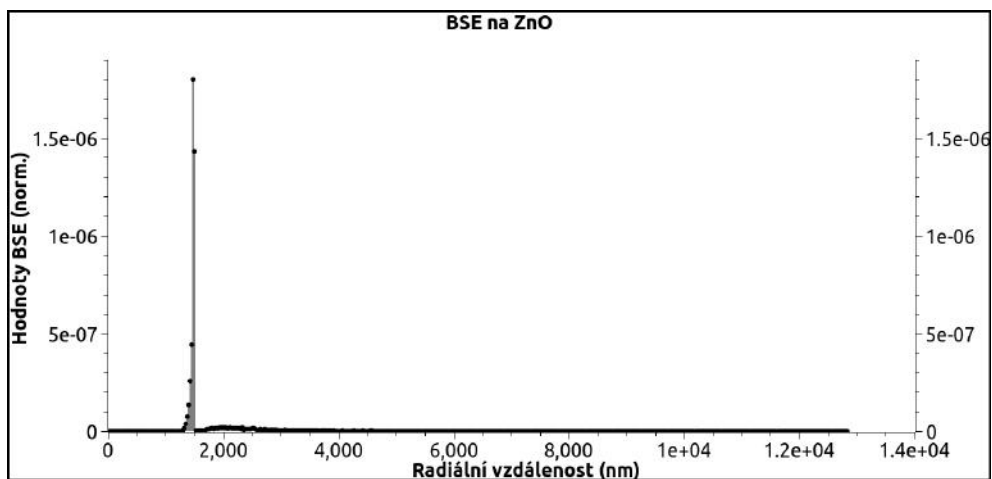
Hlavní roli v depozici platiny z prekursoru $MeCpPtMe_3$ hrají sekundární a zpětně odražené elektrony, které vznikají při interakci elektronového svazku se substrátem. Vzhledem ke komplikovanému procesu srážek primárních elektronů s atomy substrátu, není generace sekundárních a zpětně odražených elektronů omezena pouze na místo dopadu primárních elektronů ale mohou vznikat i v podstatné vzdálenosti od místa interakce. Tím dochází k depozici materiálu i mimo oblast interakce primárního svazku a materiálu. Kromě energie elektronů a materiálového složení substrátu je generace sekundárních a zpětně odražených elektronů závislá i na geometrii. Software CASINO umožňuje simulovat interakci elektronů s 3D objekty, pro různá nastavení elektronového svazku a substrátu, a nasimulovat radiální vzdálenost a četnost zpětně odražených elektronů (BSE). Pro pochopení výsledků z (Kap. 2.8) a určení limitů metody kontaktování ZnO nanotyček depozicí elektronovým svazkem pro elektrickou charakterizaci, byly provedeny simulace interakce elektronového svazku pro tři oblasti uvedené na (Obr. 2.35), svazek dopadající na nanotyčku, svazek dopadající na hranu nanotyčky a svazek dopadající na substrát před nanotyčkou. Simulace byly provedeny pro dvě urychlovací napětí, 5 a 30 kV a počet elektronů odpovídající proudu svazku 0.545 nA. Výsledky znázorňují radiální závislost generace BSE (od místa dopadu primárního svazku).



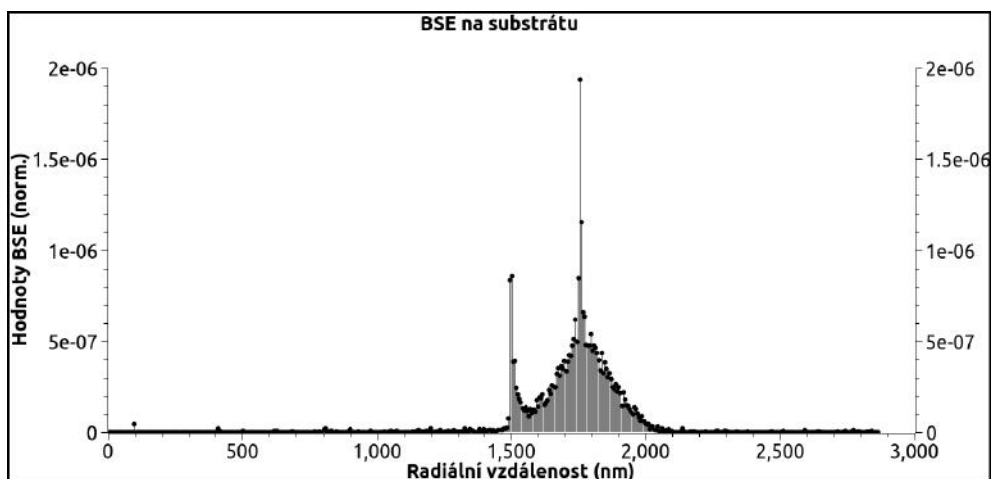
Obrázek 2.35: Místa dopadu elektronového svazku na ZnO nanotyčku, hranu ZnO (5 kV) a substrát před nanotyčkou. Obrázek 2.36: Interakce elektronů na hraně ZnO (5 kV).



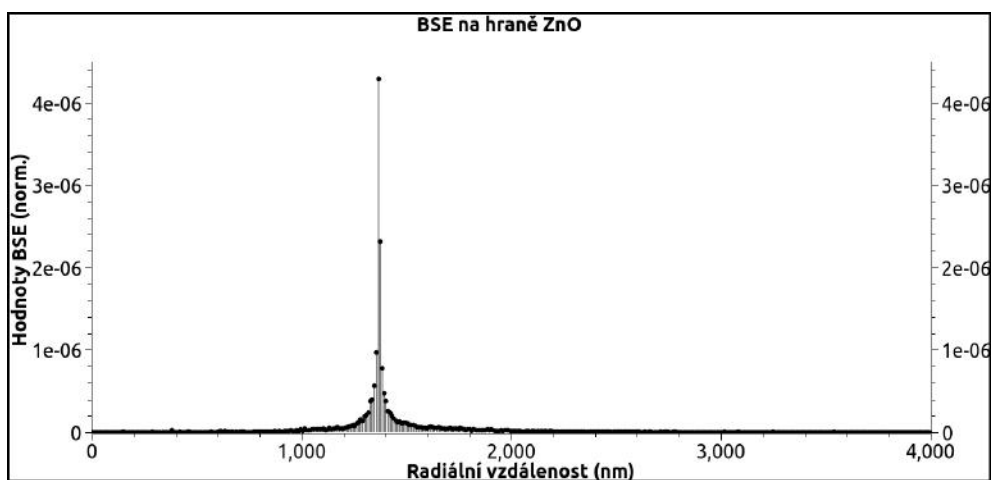
Obrázek 2.37: Interakce elektronů na hraně ZnO (30 kV).



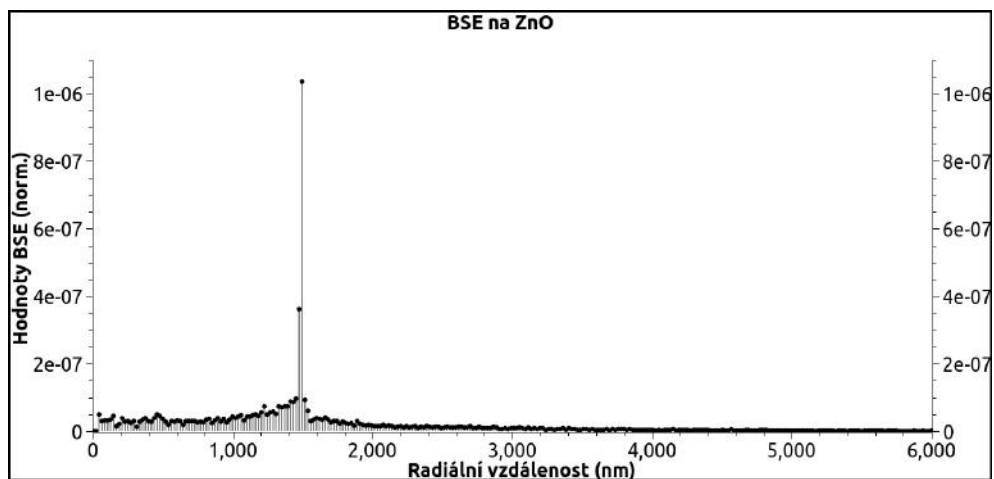
Obrázek 2.38: Radiální závislost generace BSE na ZnO (5 kV).



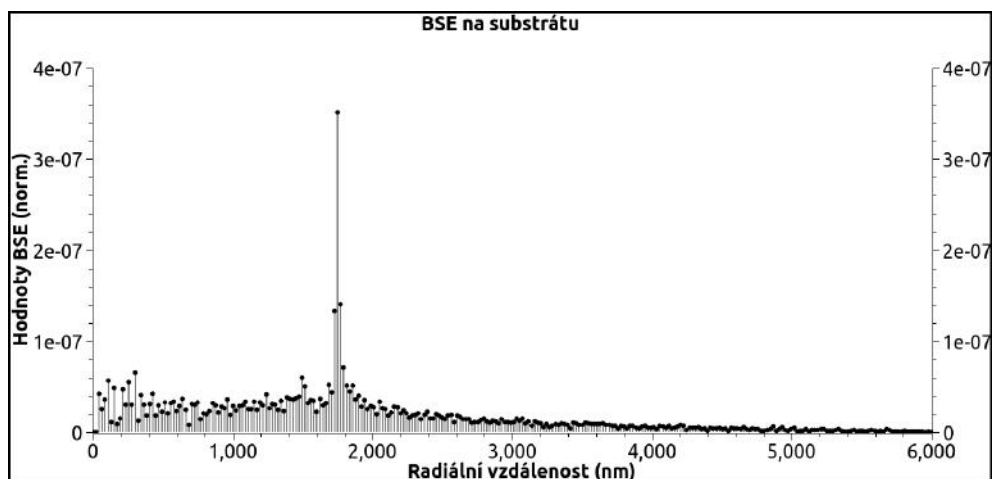
Obrázek 2.39: Radiální závislost generace BSE na substrátu (5 kV).



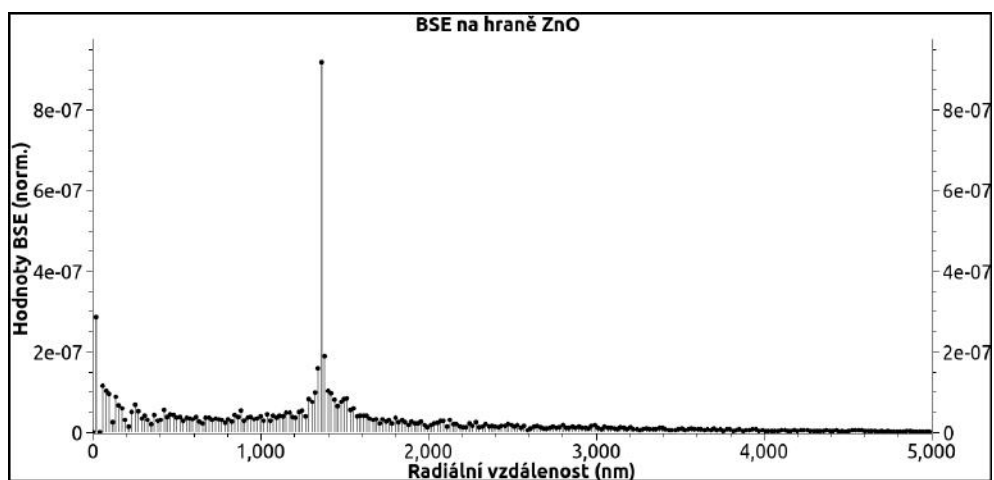
Obrázek 2.40: Radiální závislost generace BSE na hraně ZnO (5 kV).



Obrázek 2.41: Radiální závislost generace BSE na ZnO (30 kV).



Obrázek 2.42: Radiální závislost generace BSE na substrátu (30 kV).

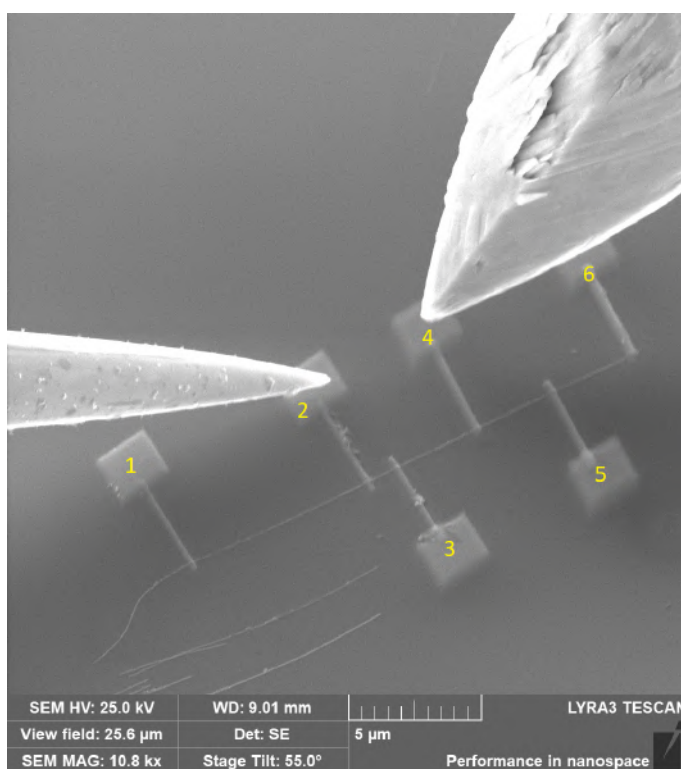


Obrázek 2.43: Radiální závislost generace BSE na hraně ZnO (30 kV).

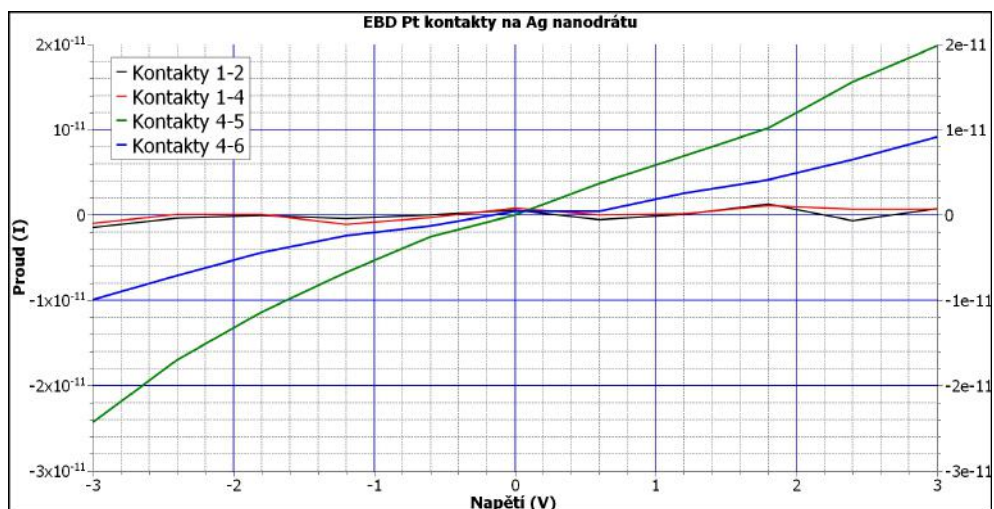
2.10 Kontaktování dlouhých nanotyček

Vzhledem k principu depozice elektronovým (ionotvým) svazkem se nepodařilo vytvořit vodivé kontakty, aniž by nedošlo ke zkratu elektrod vlivem halo efektu. Pro dostatečně dlouhé nanotyčky, a tedy dostatečně velké vzdálenosti elektrod by měl být vliv toho jevu minimalizován. Bohužel v průběhu této práce nebyly k dispozici dostatečně dlouhé nanotyčky ZnO, a tak byly použity stříbrné nanodráty (zakoupené komerčně).

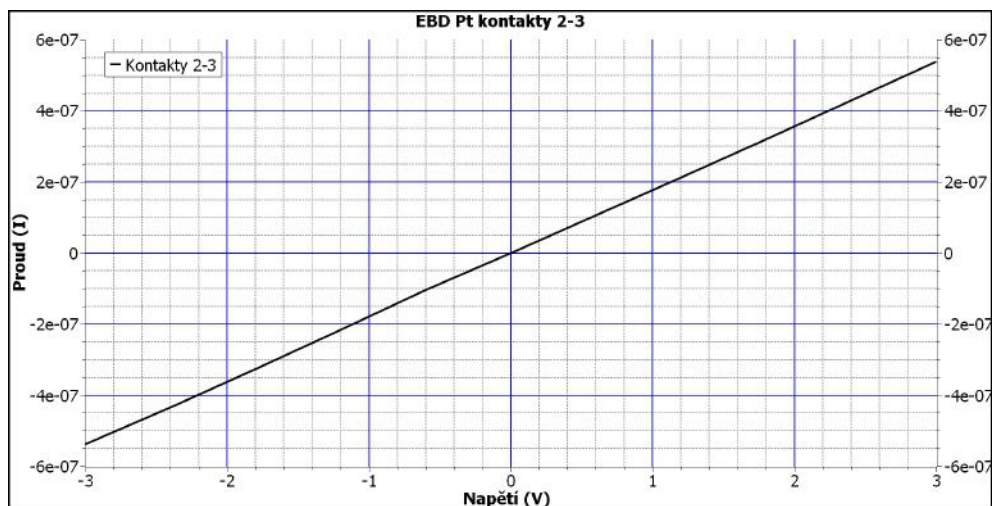
Stříbrné nanodráty, rozpuštěné ve vodě, byly přenesy na substrát pomocí metody náhodné disperze (Kap. 1.4.2). Délka stříbrných nanodrátů se pohybovala od jednotek do desítek mikrometrů a poloměr v řádu nanometrů. Na nanodrátu byly vytvořené kontakty a elektrody elektronovou depozicí (Obr. 2.44). Naměřené výsledky jsou na (Obr. 2.45) a (Obr. 2.46).



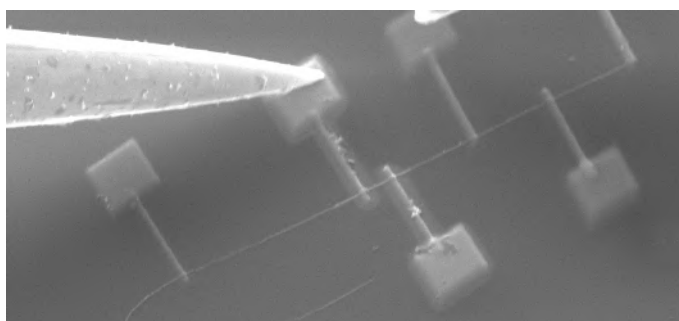
Obrázek 2.44: Stříbrný nanodrát s EBD Pt kontakty.



Obrázek 2.45: Naměřené I-V křivky na kontaktech 1-2, 1-4, 4-5 a 4-6.



Obrázek 2.46: Naměřená I-V křivka na kontaktech 2-3.



Obrázek 2.47: Kontakty 2-3.

Kapitola 3

Diskuze

3.1 Kalibrace

Kalibrace růstu elektronovu depozicí zahrnovala depozici kalibračního pásku s definovanou tloušťkou, který byl následně změřen na AFM. Po kalibraci byly nadeponovány další pásy s různými parametry depozice (proud svazku a doba prodlevy). Výsledné depozity se od sebe lišily v šířce a tloušce v řádech desítek nanometrů, a až 100 nanometrů pro délku. Pro předpoklad konstantní rezistivity materiálu je možné odvodit vliv relativní odchylky geometrie na odpor. Největší hodnota odchylky je kolem 30%. S touto odchylkou je třeba počítat při porovnávání elektrických vlastností depozitů.

V případě depozice iontovým svazkem nastávají výrazně větší rozdíly v realné geometrii depozitu (pro různé parametry depozice) oproti definovaným parametrům šířky, výšky a délky. To je dáno komplikovanější interakcí iontů se substrátem, a tím komplikovanějším procesem růstu. V případě depozice platiny iontovým svazkem je pravděpodobné, že tyto odchylky budou mít vliv na výsledný odpor daných depozitů.

3.2 Elektrická charakterizace deponované platiny

V případě elektronově deponované platiny byl zkoumán vliv proudu svazku a doby prodlevy na výsledné elektrické vlastnosti. Výsledky jsou vidět na (Obr. 2.16) a (Obr. 2.17). Z (Obr. 2.16) je vidět, že optimální nastavení proudu svazku se pohybuje kolem 0.788 nA. Pro vyšší proudy svazku nastává rychlý nárůst rezistivity. Podobná situace nastává v případě doby prodlevy, kdy nejmenší rezistiva nastává pro kratší časy (10 μs), a s delším časem prodlevy rezistivita depozitu roste. Tyto výsledky (vyšší odpor pro velké proudu svazku a dlouhé doby prodlevy) odpovídají režimu omezeného hmotového transportu (mass transport limited, MTL), kde množství elektronů schopných fragmentace značně převyšuje množství prekurzorových molekul.

V případě depozice platiny iontovým svazkem byl zkoumán vliv proudu svazku a urychlovacího napětí na výsledné elektrické vlastnosti. Výsledky jsou vidět na (Obr. 2.18). Rezistivita platiny deponované iontovým svazkem je obecně o několik řádů nižší než v případě depozice elektronovým svazkem, což je dáno efektivnějším procesem depozice a inkorporací galia z iontového svazku. Efektivnější proces depozice je dán tím, že urychlené těžké ionty jsou zastaveny v materiálu blízko povrchu, odkud pocházejí sekundární elektrony které hrají hlavní roli v procesu dekompozice molekul prekurzoru.

Optimální parametry iontového svazku není lehké určit. Obecně je ale z (Obr. 2.18) zřejmé, že nejnižší hodnoty rezistivity nastávají pro vyšší urychlovací napětí.

3.3 Čištění

Působením elektronovým svazkem (Expozice elektronovým svazkem (EBE)) lze snížit odpor nadeponované platiny o několik řádů, a to i bez velkého vlivu na geometrii a homogenitu depozitu. V případě depozice elektronovým svazkem byl naměřen vliv působení elektronového svazku na platinu deponovanou s různými dobami prodlevy a závislost rezistivity na době působení elektronovým svazkem (Obr. 2.19) a (Obr. 2.20). Působením elektronového svazku se snížila rezistivita pro všechny depozity (deponované s různou dobou prodlevy), o jeden až dva řády. Zajímavé je, že finální rezistivita je nejnižší pro depozit s nejdelší dobou prodlevy, ačkoliv před působením elektronového svazku byla rezistivita tohoto depozitu nejvyšší.

Vývoj rezistivity elektronově deponované platiny na době působení elektronového svazku je na (Obr. 2.20). Je vidět rychlý pokles rezistivity v prvních několika minutách, následovaný postupným výrazně pomalejším poklesem pro delší časy. Rychlý pokles rezistivity v prvních minutách odpovídá pokračujícím disociačním procesům působením elektronového svazku, které vedou k tvorbě nových, malých Pt krystalů mezi již existujícími Pt krystaly, nebo mírnému růstu již existujících Pt krystalů [22]. Po vyčerpání neúplně disociovaných nebo nedisociovaných prekurzorových molekul v depozitu je vliv dalšího působení elektronového svazku výrazně menší. Nedochozí k další tvorbě nebo růstu Pt krystalů, ale elektronový svazek působí na uhlíkovou matici a další pokles rezistivity může být vysvětlen grafitizací uhlíkového depozitu.

Vliv elektronového svazku na platinu deponovanou iontovým svazkem je znázorněn na (Obr. 2.21) a (Obr. 2.22). Zajímavá je závislost na tloušce depozitu. Pro depozity s tloušťkou $\approx 1 \mu\text{m}$ je vliv podobný jako pro depozity deponované elektronovým svazkem. Pro všechny proudy svazku došlo ke snížení rezistivity až o dva řády, nehledě na původní rezistivitu. Pro depozity s tloušťkou $\approx 300 \text{ nm}$ je vliv elektronového svazku vidět na (Obr. 2.22). U depozitů s tloušťkou $\approx 300 \text{ nm}$ dochází působením elektronového svazku naopak k nárůstu rezistivity. Tento jev je nejspíš důsledkem složitější interakce iontového svazku s prekurzorem na 3D objektech. V průběhu růstu depozitu se mění růstový režim, protože difúze molekul prekurzoru je závislá na geometrii substrátu. Prekurzorové molekuly mohou mnohem snadněji difundovat do nového bodu depozice, když jsou okolní oblasti dokonale ploché ve srovnání se situací pásků s tloušťkou $\approx 1 \mu\text{m}$. V důsledku této změny růstového režimu, je prav-

děpodobné že dochází opět k inkorporaci neúplně disociovaných molekul ve vyšších strukturách, a tedy vliv elektronového svazku na platinu deponovanou iontým svazkem je stejný jako u elektronově deponovaných pásků. V případě nižší tloušťky, $\approx 300 \text{ nm}$, je růstový režim natolik efektivní, že nadeponovaný materiál neobsahuje velké množství nedisociovaných molekul a dalším působením elektronového svazku nedochází k dalším disociačním procesům, ale naopak k nánosu uhlovodíkových depozitů.

3.4 Přenos a kontaktování

Pro přenos nanotyček byla využita metoda přenosu pomocí nanomanipulátoru. Tato metoda umožňuje výběr konkrétní nanotyčky a přenos nanotyčky na konkrétní předem zvolené místo. To je obzvláště výhodné v případě elektrické charakterizace pomocí předpřipravených elektrod, kde je potřeba nanotyčku umístit mezi tyto elektrody. Další, často využívaná metoda přenosu spočívá ve vytvoření suspenze roztoku a nanotyček, nakapání suspenze na substrát a následné usychání. Výsledná poloha nanotyčky je náhodná a často je nutno tento proces opakovat.

Upevnit nanotyčku k manipulátoru je možné pomocí depozice platiny iontovým nebo elektronovým svazkem. Tím se vytvoří stabilní kontakt mezi nanotyčkou a nanomanipulátorem, který je vhodný pro přenos, ale komplikuje poslední fázi přenosu, protože pro umístění nanotyčky je potřeba tento kontakt odtrhnout třením nebo jej uříznou iontovým svazkem. Další variantou je využít přitažlivé síly přirozeně působící mezi nanoobjekty. Dvě nejvýraznější síly působící mezi částicemi s poloměrem od jednotek do tisíců nanometrů jsou Van der Waalsovy síly a elektrostatické síly. Gravitační a elektromagnetické síly jsou zanedbatelné u částic této velikosti. Při kontaktu nanomanipulátoru a nanotyčky dojde k vytvoření silné vazby, která umožňuje přenos nanotyčky i bez depozice materiálu. Kvantifikovat sílu této vazby je složité, ale pravděpodobnost úspěšného přenosu se zvýšila z cca 60% na prakticky 100% s použitím vyššího proudu svazku elektronů ($0.267 \text{ nA} \rightarrow 0.545 \text{ nA}$) při skenování, což podporuje teorii, že dominantní silou této vazby je síla elektrostatická.

Postup elektrické charakterizace nanotyček metodou depozice kontaktů:

- Změřit el. vlastnosti substrátu \rightarrow nevodivý
- Změřit el. vlastnosti samotných kontaktů \rightarrow vodivost větší než zkoumaná nanotyčka
- Vytvoření kontaktů
- Změření I-V charakteristiky kontaktů s nanotyčkou \rightarrow vodivost menší než samotné kontakty
- Předpoklad - snížení vodivosti je v důsledku měření el. vlastností nanotyčky

Nanotyčky byly přeneseny na substrát s nevodivou vrstvou SiO_2 . Na takto přenesených nanotyčkách byly vytvořeny kontakty depozicí, jak elektronovým, tak iontovým svazkem (Obr. 2.24), (Obr. 2.25), (Obr. 2.23). Některé nanotyčky byly přeneseny na substrát s nevodivou vrstvou SiO_2 a předpřipravenými zlatými elektrodami

(Obr. 2.29) a následně byl mezi nimi vytvořen vodivý kontakt depozicí platiny. V obou těchto konfiguracích byly naměřeny I-V charakteristiky daného systému, a ve všech případech došlo ke snížení vodivosti. Pokud by nedošlo k dalšímu měření, a to měření daného systému, ale bez nanotyčky, dalo by se předpokládat že snížení vodivosti je důsledek měření nanotyčky. Nicméně v případě elektrických kontaktů (obzvláště na krátkých nanotyčkách) vytvořených depozicí iontovým nebo elektronovým svazkem je tento předpoklad nultno ověřit. Jak bylo zmíněno v kapitole (1.5.1), dekompozice molekul prekursoru a výsledná depozice materiálu je řízena nízkoenergetickými SE a BSE, jejichž generace není omezená pouze na místo dopadu primárních elektronů ale mohou vzikat i v podstatné vzdálenosti od místa interakce. V důsledku toho nastává depozice i v okolí primárního depozitu. Tento nežádoucí jev se označuje jako "halo" a prakticky znemožňuje měření krátkých nanotyček, protože vytváří vodivou vrstvu, která zkratuje měřicí elektrody. Halo je vidět na (Obr. 2.32) jako nadeponovaná vrstva nebo na (Obr. 2.23), po kontakto-
vání nanomanipulátorem jako vodivá vrstva. Byly provedeny experimenty s různou výškou, šířkou a délkou depozitů, jak pro IBID, tak pro EBD ale bez úspěchu. Ve všech případech se po odstranění nanotyčky vodivost daného systému změnila minimálně, a okolí bylo elektricky vodivé. V tomto případě je použití předpokladu, že snížení vodivosti je v důsledku měření nanotyčky, chybné a vede ke špatným výsledkům. Zajímavá je I-V charakteristika na (Obr. ??), která je často naměřena právě na struktuře FIB Pt - ZnO - FIB Pt a bývá vysvětlována jako dvě Schottkyho bariéry na rozhraní ZnO a FIB Pt. Nicméně, tato symetrická a nelineární I-V charakteristika zůstává i po odstranění ZnO.

3.5 Simulace

Pro pochopení výsledků předešlé kapitoly a stanovení přibližných limitů na potřebnou délku nanotyčky pro elektrickou charakterizaci pomocí depozice kontaktů elektronovým svazkem, byly provedeny simulace v programu CASINO. Byla zkoumána interakce elektronů s hexagonální nanotyčkou ZnO o délce $2 \mu m$ na substrátu SiO_2 . Počet elektronů odpovídal svazku o proudu $0.545 nA$ a byly zkoumány dvě urychlovací napětí $5 kV$ a $30 kV$. Místa dopadu jsou znázorněna na (Obr. 2.35). Výsledky pro urychlovací napětí $5 kV$ jsou na (Obr. 2.38), (Obr. 2.39), (Obr. 2.40) a pro urychlovací napětí $30 kV$ jsou na (Obr. 2.41), (Obr. 2.42), (Obr. 2.43). Na všech grafech je vidět, že generace BSE není zdaleka omezená jen na místo dopadu a vzniká i mikrometry daleko. Maximální hodnoty BSE jsou ovlivněny geometrií konfigurace a nastávají pro vzdálenosti odpovídající délce a šířce nanotyčky. Generace BSE pro urychlovací napětí $5 kV$ se zdá být víc lokálně omezené než pro $30 kV$. Pro BSE pro urychlovací napětí $30 kV$ jsou vidět výrazně vyšší intenzity i mimo maximální hodnotu danou geometrií konfigurace, a to až do vzdálenosti $3-4 \mu m$. Dalším důležitým faktorem je výtežek sekundárních elektronů, který je výrazně vyšší pro urychlovací napětí $5 kV$ (v případě dopadu elektronů na hranu ZnO až 10x). Z toho vyplývá, že ačkoliv Halo kolem depozitů rostlých při urychlovacím napětí $5 kV$ bude nejspíš geometricky více omezené, jeho tloušťka bude vyšší a tím bude mít větší vliv na elektrické měření. Vzhledem k tomu, že kontakty je potřeba vytvořit na obou stra-

nách nanotyčky, minimální vzdálenost mezi nimi a tedy délka nanotyčky (s touto geometrií) by měla být 6-8 μm .

3.6 Kontaktování dlouhých nanotyček

V případě kontaktování krátkých nanotyček (se složitou geometrií) elektronovou (iontovou) depozicí, dochází ke zkratování elektrod vlivem halo efektu, což prakticky znemožňuje využití depozice pro elektrickou charakterizaci. Pro dlouhé nanotyčky (velké rozestupy mezi elektrodami) je tento jev minimalizován. Na obrázku (Obr. 2.44) jsou vidět nadeponované elektrody s různými rozestupy. Pro elektrody 1-2 vzdálené od sebe 7,5 μm byl naměřen pouze šum, stejně tak pro elektrody 1-4 (Obr. 2.45). V případě elektrod vzdálených od sebe kolem 3 μm (elektrody 4-5), se již začíná projevovat měřitelný signál v důsledku halo efektu. V případě elektrod od sebe vzdálených 1,2 μm (elektrody 2-3) je intenzita výsledného signálu na hodnotách platiny bez mezery (Obr. 2.46).

Závěr

Hlavním tématem této práce byla lokální depozice materiálů indukovaných působením fokusovaných elektronových (EBID) a iontových (IBID) svazků a jejich využití pro přípravu elektrických kontaktů na polovodičových strukturách. Teoretická část se zabývala základními elektrickými vlastnostmi polovodičových nanostruktur ZnO a hlavními metodami charakterizace nanomateriálů. Dále byly diskutovány metody elektrické charakterizace jednodimenzionálních nanostruktur, konkrétně metody přenosu a metody kontaktování. Důraz byl kladen na kontaktování nanostruktur depozicí materiálu elektronovým a iontovým svazkem, konkrétně depozici platiny z prekursoru trimethyl methylcyclopentadienyl platinium, fyzikální princip této metody, se zaměřením na interakce tohoto prekursoru s elektrony a procesy fragmentace. Zároveň byly porovnány metody čištění následných depozitů z tohoto prekursoru a celková optimalizace parametrů depozice pro jeho využití v kontaktování polovodičových nanostruktur.

V praktické části byl popsán proces přípravy a růstu nanotyček ZnO a příprava polovodičových elektrod. Další část se věnovala kalibraci růstu a geometrii platinových depozitů fokusovaným elektronovým a iontovým svazkem, pomocí AFM, pro následné kvalitativní porovnávání elektrických vlastností. Dále bylo zjištěno a porovnáno složení depozitů, deponovaných elektronovým a iontovým svazkem, pomocí EDS. Následně byla provedena elektrická charakterizace elektronově deponované platiny v závislosti na proudu elektronového svazku a době prodlevy, a iontově deponované platiny v závislosti na urychlovacím napětí a proudu svazku. Pro oba typy depozic byly nalezeny optimální parametry, s ohledem jejich využití pro elektrickou charakterizaci. Dále byl zkoumán vliv čištění depozitů, působením elektronového svazku, na jejich elektrické vlastnosti. Pro elektronově deponovanou platinu, byl zkoumán vliv čištění na depozity s různými časy prodlevy během depozice a vývoj odporu deponované platiny v závislosti na době působení svazku. V případě čištění platiny deponované iontovým svazkem, byla zjištěna a vysvětlena závislost na tloušťce depozitu. Další část se zabývala kontaktováním nanotyček ZnO pomocí depozice platiny iontovým a elektronovým svazkem. Vzhledem k principiálním limitům depozice materiálů svazky nabitých částic a délce nanotyček se nepodařilo tyto nanotyčky kontaktovat pro elektrickou charakterizaci, aniž by nedošlo ke zkratu vlivem halo efektu. Díky tomu byl odhalen fundamentální problém této metody, a vyvráceny výsledky předešlých prací (nejen autora práce). Na základě těchto výsledků byly zkoumány limity této metody kontaktování, mimo jiné pomocí simulací v programu CASINO. Na závěr se podařilo tuto metodu kontaktování úspěšně aplikovat na dlouhé stříbrné nanodráty, a zároveň tím potvrdit dané limity metody kontaktování depozicí svazky

nabitých částic.

Literatura

- [1] Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morko, “A comprehensive review of zno materials and devices,” pp. 1–103, 8 2005.
- [2] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of zno nanostructures,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, 2009.
- [3] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, and I. Hussain, “Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices,” *Materials*, vol. 3, pp. 2643–2667, 2010.
- [4] B. J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*. Elsevier Inc., 4 2016.
- [5] P. J. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [6] S. Hong, “Single frequency vertical piezoresponse force microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, 2 2021.
- [7] E. J. Yoo, I. K. Shin, T. S. Yoon, Y. J. Choi, and C. J. Kang, “Resistive switching characteristics of zno nanowires,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, pp. 9459–9464, 12 2014.
- [8] E. Schlenker, A. Bakin, B. Postels, A. C. Mofor, H. H. Wehmann, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, “Electrical characterization of zno nanorods,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 244, pp. 1473–1477, 5 2007.
- [9] I. Panžić, I. Capan, T. Brodar, A. Bafti, and V. Mandić, “Structural and electrical characterization of pure and al-doped zno nanorods,” *Materials*, vol. 14, 12 2021.
- [10] S. Tiagulskiy, R. Yatskiv, H. Faitová, Šárka Kučerová, D. Roesel, J. Vaniš, J. Grym, and J. Veselý, “Highly rectifying heterojunctions formed by annealed zno nanorods on gan substrates,” *Nanomaterials*, vol. 10, 3 2020.
- [11] A. Qurashi, J. H. Kim, and Y. B. Hahn, “Direct fabrication of zno nanorods array on-chip system in solution and their electrical properties,” *Electrochemistry Communications*, vol. 18, pp. 88–91, 2012.

- [12] W. J. Shen, K. W. Sun, and C. S. Lee, “Electrical characterization and raman spectroscopy of individual vanadium pentoxide nanowire,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 4929–4936, 10 2011.
- [13] L. Shi, C. Yu, and J. Zhou, “Thermal characterization and sensor applications of one-dimensional nanostructures employing microelectromechanical systems,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 22 102–22 111, 12 2005.
- [14] F. Hernández-Ramírez, A. Tarancón, O. Casals, J. Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, S. Barth, S. Mathur, T. Y. Choi, D. Poulikakos, V. Callegari, and P. M. Nellen, “Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 5577–5583, 11 2006.
- [15] B. Bercu, W. Geng, O. Simonetti, S. Kostcheev, C. Sartel, V. Sallet, G. Léron-del, M. Molinari, L. Giraudet, and C. Couteau, “Characterizations of ohmic and schottky-behaving contacts of a single zno nanowire,” *Nanotechnology*, vol. 24, 10 2013.
- [16] I. Utke, S. Moshkalev, and P. Russell, *Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications*. Oxford University Press, 2012.
- [17] S. Barth, M. Huth, and F. Jungwirth, “Precursors for direct-write nanofabrication with electrons,” pp. 15 884–15 919, 12 2020.
- [18] R. M. Thorman, T. P. R. Kumar, D. H. Fairbrother, and O. Ingólfsson, “The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: Four case studies of representative precursors,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 1904–1926, 2015.
- [19] J. Shen, K. Muthukumar, H. O. Jeschke, and R. Valenti, “Physisorption of an organometallic platinum complex on silica. an ab initio study,” 3 2012. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1203.4109><http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073040>
- [20] S. Engmann, M. Stano, Štefan Matejčík, and O. Ingólfsson, “Gas phase low energy electron induced decomposition of the focused electron beam induced deposition (febid) precursor trimethyl (methylcyclopentadienyl) platinum(iv) (mecpptme₃),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 14 611–14 618, 11 2012.
- [21] J. M. D. Teresa, R. Cárdoaba, A. Fernández-Pacheco, O. Montero, P. Strichovanec, and M. R. Ibarra, “Origin of the difference in the resistivity of as-grown focused-ion- and focused-electron-beam-induced pt nanodeposits,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2009, 2009.
- [22] H. Plank, T. Haber, C. Gspan, G. Kothleitner, and F. Hofer, “Chemical tuning of ptc nanostructures fabricated via focused electron beam induced deposition,” *Nanotechnology*, vol. 24, 5 2013.

- [23] H. Plank, G. Kothleitner, F. Hofer, S. G. Michelitsch, C. Gspan, A. Hohenau, and J. Krenn, "Optimization of postgrowth electron-beam curing for focused electron-beam-induced pt deposits," *Journal of Vacuum Science Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 29, p. 051801, 9 2011.
- [24] A. Botman, J. J. Mulders, R. Weemaes, and S. Mentink, "Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3779–3785, 8 2006.
- [25] B. Geier, C. Gspan, R. Winkler, R. Schmied, J. D. Fowlkes, H. Fitzek, S. Rauch, J. Rattenberger, P. D. Rack, and H. Plank, "Rapid and highly compact purification for focused electron beam induced deposits: A low temperature approach using electron stimulated h₂o reactions," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 14 009–14 016, 6 2014.
- [26] D. Drouin, A. R. E. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "Casino v2.42-a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users," pp. 92–101, 2007. [Online]. Available: www.gel.usherb.ca/casino.
- [27] H. Demers, N. Poirier-Demers, A. R. Couture, D. Joly, M. Guilmain, N. D. Jonge, and D. Drouin, "Three-dimensional electron microscopy simulation with the casino monte carlo software," *Scanning*, vol. 33, pp. 135–146, 5 2011.