

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA JADERNÁ
A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2023

**JAN
MACHÁČEK**

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA JADERNÁ
A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ**

Příprava periodických polí
nanotyček ZnO s kontrolovanou
morfologií

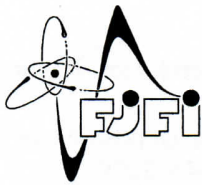
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jan Macháček

VEDOUcí PRÁCE: Ing. Jan Grym, Ph.D.

KONZULTANT: Doc. Ing. Ivan Richter, Dr.

ŠKOLNÍ ROK: 2022/2023



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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	Jan M a c h á ě k
<i>Studijní program:</i>	Fyzikální inženýrství
<i>Specializace:</i>	Laserová technika a fotonika
<i>Akademický rok:</i>	2022/2023
<i>Název práce: (česky)</i>	Příprava periodických polí nanotyček ZnO s kontrolovanou morfologií
<i>Název práce: (anglicky)</i>	Preparation of periodic arrays of ZnO nanorods with controlled morphology
<i>Jazyk práce:</i>	Čeština

Cíle práce:

Úkolem studenta je seznámit se s problematikou interakce fokusovaných iontových svazků s pevnou látkou a se základními fyzikálními a chemickými jevy při růstu nanostruktur ZnO z chemické lázně. Cílem práce je využít tyto znalosti pro přípravu nanostruktur ZnO s kontrolovanou morfologií, která je zásadní pro jejich uplatnění v nanoelektronice.

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou interakce fokusovaných iontových svazků s pevnou látkou.
2. Metodou iontové litografie připravte substráty pro růst periodických polí nanotyček ZnO.
3. Seznamte se se základními fyzikálními a chemickými jevy při růstu nanostruktur ZnO z chemické lázně.
4. Diskutujte vliv parametrů růstu na morfologii nanostruktur ZnO. Pokuste se s využitím reaktoru s kontinuálním průtokem připravit periodická pole nanostruktur ZnO s různou morfologií.

Doporučená literatura:

1. A. Janotti and C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics, 72(12). 2009.
2. K.M. McPeak and J.B. Baxter, ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor. Crystal Growth & Design, 9(10): p. 4538-4545. 2009.
3. S.A. Morin, M.J. Bierman, J. Tong and S. Jin, Mechanism and kinetics of spontaneous nanotube growth driven by screw dislocations. Science, 328(5977): p. 476-80. 2010.
4. S.A. Morin and S. Jin, Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates. Nano Lett, 10(9): p. 3459-63. 2010.
5. I. Utke, S. Moshkalev and P. Russell, Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications. 2012: Oxford University Press.
6. L. Bruchhaus, et al., Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: A review. Applied Physics Reviews, 4(1): p. 011302. 2017.
7. C. Jia, Z. Lin, Y. Huang and X. Duan, Nanowire Electronics: From Nanoscale to Macroscale. Chem Rev, 119(15): p. 9074-9135. 2019.
8. M. Kang and R.S. Goldman, Ion irradiation of III-V semiconductor surfaces: From self-assembled nanostructures to plasmonic crystals. Applied Physics Reviews, 6(4): p. 041307. 2019.
9. O. Černohorský, et al., Modeling of Solution Growth of ZnO Hexagonal Nanorod Arrays in Batch Reactors. Crystal Growth & Design, 20: p. 3347-3357. 2020.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jan Grym, Ph.D.

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

Jména a pracoviště konzultanta:

doc. Dr. Ing. Ivan Richter

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

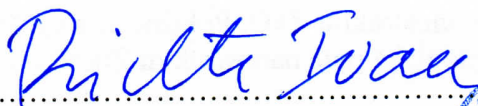
Datum zadání bakalářské práce: 13. říjen 2022

Termín odevzdání bakalářské práce: 2. srpen 2023

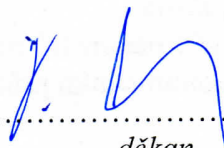
Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
garant oboru



.....
vedoucí katedry



.....
děkan

V Praze dne 13. 10. 2022

Název práce:

Příprava periodických polí nanotyček ZnO s kontrolovanou morfologií

Autor: Jan Macháček

Studijní program: Fyzikální inženýrství

Specializace: Laserová technika a fotonika

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.
Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i.

Konzultant: prof. Ing. Ivan Richter, Dr.
Katedra fyzikální elektroniky,
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

Abstrakt: Tato práce se zabývá problémem přípravy ZnO nanotyček v periodických polích za použití fokusovaného iontového svazku a ovlivněním jejich morfologie nastavením parametrů při růstu z chemické lázně v průtokovém reaktoru. Nanotyčky ZnO mají mnoho význačných vlastností, které z nich činí perspektivní materiál zejména pro použití v opto-elektronice, fotovoltaike nebo například pro detektory plynů. V teoretické části popisují růst krystalů z chemické lázně, procesy doprovázející tento růst a základní jevy, ke kterým dochází při interakci fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou. Experimentální část je věnována samotné přípravě nanotyček ZnO v periodických polích při různých podmínkách růstu a následné diskuzi, jak tyto podmínky ovlivňují morfologii nanotyček.

Klíčová slova: nanotyčky oxidu zinočnatého, průtokový reaktor, depozice z chemické lázně, fokusovaný iontový svazek, iontová litografie

Title:

Preparation of periodic arrays of ZnO nanorods with controlled morphology

Author: Jan Macháček

Abstract: This work deals with the problem of preparing ZnO nanorods in periodic arrays using focused ion beam lithography and influencing their morphology by adjusting the parameters of growth from chemical bath in continuous flow reactor. ZnO nanorods have many outstanding properties that make them a promising material especially for applications in opto-electronics, photovoltaics or, for example, gas detectors. In the theoretical part, I describe the growth of crystals from a chemical bath, the processes accompanying this growth and the basic phenomena that occur when a focused ion beam interacts with a solid material. The experimental part is devoted to the actual preparation of ZnO nanorods in periodic arrays under various growth conditions and a subsequent discussion of how these conditions affect the morphology of the nanodots.

Key words: zinc oxide nanorods, flow reactor, chemical bath deposition, focused ion beam, ion beam lithography

Prohlášení

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

V Praze dne 30. 7. 2023

Macháček

Jan Macháček

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Janu Grymovi, PhD. a také Ing. Ondřeji Černoorskému, PhD. za jejich cenné rady a konzultaci, které vedly k prohloubení mých znalostí a zájmu v tomto oboru.

Také bych chtěl poděkovat Ing. Marii Hamplové za pomoc při přípravě vzorků a konzultantovi prof. Ing. Ivanovi Richterovi, Dr. za možnost provedení této práce na ÚFE.

Na závěr bych chtěl poděkovat svým blízkým, především Kláře Gregové, kteří mě při studiu a psaní práce podporovali.

Obsah

1 Úvod	3
2 Růst nanostruktur z chemické lázně	5
2.1 Krystalizace	5
2.1.1 Přesycení	5
2.1.2 Nukleace	5
2.2 Mechanismy růstu	6
2.2.1 Normální růst	7
2.2.2 Laterální růst	8
2.2.3 Růst umožněný šroubovými dislokacemi	9
2.2.4 Srovnání rychlosti růstu	10
2.2.5 Růst z chemické lázně	10
2.3 Chemická kinetika	11
2.3.1 Rychlost reakce	11
2.3.2 Kinetická rovnice	12
2.4 Transportní jevy	12
2.4.1 1. Fickův zákon	12
2.4.2 2. Fickův zákon	13
2.4.3 Ochuzená oblast	13
2.5 Typy reaktorů	14
2.5.1 Vsádkový reaktor	14
2.5.2 Průtokový reaktor	15
2.5.3 Mikro-reaktor	15
3 Vlastnosti a využití ZnO	16
3.1 Krystalografie	16
3.2 Optické a elektrické vlastnosti	16
3.3 Příprava ZnO nanočástic metodou CBD	17
4 Interakce fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou.	18
4.1 Procesy při dopadu	18
4.1.1 Odprašování	18
4.1.2 Zpětné odprašování	19
4.1.3 Redepozice	19
4.1.4 Amorfizace	20
4.2 Dosah iontů	20

4.3	Nejčastěji užívané ionty: He, Ne, Ga	20
4.4	Iontová dávka	21
4.5	Skenovací metody	22
4.6	Iontová litografie	23
5	Experimentální sestava a postup	24
5.1	Použité přístroje	24
5.1.1	Spincoater Laurell	24
5.1.2	Elektronový mikroskop s iontovým svazkem Tescan Lyra 3	24
5.1.3	Průtokový mikro-reaktor	24
5.2	Experimentální postup	26
5.2.1	Příprava substrátů	26
5.2.2	Růst periodických polí nanotyček	27
5.2.3	Měření výšky nanotyček	28
6	Výsledky a diskuze	29
6.1	Rozdíly mezi vsádkovým a průtokovým reaktorem	29
6.2	Reprodukovatelnost	31
6.3	Parametry ovlivňující růst v průtokovém reaktoru	31
6.3.1	Poloha v reaktoru a rychlost průtoku	31
6.3.2	Teplota	32
6.3.3	Čas	36
6.3.4	Ostatní parametry	37
6.4	Budoucí výzkum	39
7	Závěr	40
8	Použitá literatura	41

1 Úvod

Cílem této práce je seznámení se současným stavem poznání a metodami v oblasti přípravy polovodičových nanostruktur a to zejména užitím iontových svazků. Problematika přípravy polovodičových struktur je v současnosti velmi aktuální. Prakticky celý moderní svět stojí na elektronice, jejíž chod umožňují právě polovodičové struktury.

Hlavním materiálem užitým při přípravě nanostruktur v této práci je oxid zinečnatý (ZnO). ZnO má mnoho význačných vlastností, jež z něj činí zajímavý prvek ve využití. Jedním z těchto potenciálních využití je například ve fotovoltaice a transparentní elektronice, neboť šířka zakázaného pásu ZnO je v blízké UV oblasti. Další potenciální využití jsou v senzorech vzhledem k citlivosti vodivosti ZnO na přítomnost plynů a nanopiezogenerátorech vzhledem k vysokým piezoelektrickým konstantám. Pro takové aplikace je zcela stěžejní schopnost připravit ZnO nanostruktury s požadovanými vlastnostmi jako jsou například jejich morfologie nebo elektrická vodivost. Odhalení mechanismů růstu těchto struktur a identifikování parametrů, které růst ovlivňují, je tedy nutnou podmínkou pro praktické využití tohoto perspektivního materiálu. Kompletní popis těchto procesů je ovšem velmi komplikovaný a nad rámec této bakalářské práce. Účelem mého snažení je skrze experimenty lépe porozumět tomuto tématu a pokusit se vysvětlit výsledky těchto experimentů.

Existuje mnoho publikací zabývajících se jevy, ke kterým při růstu ZnO z chemické lázně dochází. Růst z chemické lázně ovšem v drtivé většině těchto prací probíhal ve vsádkovém reaktoru. Já se v této práci budu zabývat růstem v průtokovém reaktoru, který zatím příliš prozkoumán není.

Konkrétním cílem práce, kromě seznámení s danou problematikou, je příprava periodických polí nanotyček ZnO s různou morfologií. Nanotyčkou (nanorod) rozumíme krystalickou nanostrukturu, která ve dvou směrech dosahuje rozměrů do 100 nm a ve třetím rozměru má typicky délku několika μm . Nanotyčky, popřípadě nanodráty (nanowires), jsou základním stavebním kamenem pro výrobu nanostrukturních elektronických součástí metodou tzv. bottom-up, při které jsou součástky vytvářeny přímo z těchto základních stavebních kamenů.

Narozdíl od tradiční metody, tzv. top-down, při které jsou jednotlivé součástky vyráběny z velkého objemu surového materiálu, otevírá metoda bottom-up nové možnosti při výrobě např. polovodičových heterostruktur.

Pro přípravu těchto polí byla použita metoda tzv. iontové litografie. Tato metoda spočívá v užití soustředěného iontového svazku k tvorbě přesně daných vzorů

na zárodečné vrstvě, které umožňují přesně kontrolovat pozice a počet narostlých nanotyček ZnO. Iontovou litografií jsem připravil hexagonální pole na GaN pro růst ZnO nanotyček. Samotný růst byl proveden pomocí metody depozice z chemické lázně (CBD) v průtokovém reaktoru. Různých morfologií nanotyček, zejména tvaru a délky, bylo dosaženo různými podmínkami při růstu, především různou teplotou a dobou růstu.

2 Růst nanostruktur z chemické lázně

Způsobů přípravy polovodičových nanostruktur ve formě nanotyček a tenkých vrstev je v dnešní době mnoho, například depozice z chemických par, epitaxe z molekulárních svazků, tepelné napařování nebo právě depozice z chemické lázně (CBD - chemical bath deposition). Podstatou depozice z chemické lázně je růst krystalů ve vodném roztoku. Výhodou metody CBD je, že oproti metodám depozice z plynné fáze je relativně nenáročná na experimentální vybavení a vynaložené finanční prostředky a má tak velký potenciál transferu do průmyslového prostředí. Teploty, kterých je nutno dosáhnout, se standardně pohybují pod bodem varu daného roztoku a navíc může růst CBD metodou probíhat za atmosférického tlaku [1]. V následující kapitole si popíšeme procesy probíhající v chemické lázni při růstu nanokrystalů, parametry ovlivňující růst, možnosti realizace této metody a základ chemické kinetiky.

2.1 Krystalizace

Krystaly obecně rostou zabudováváním růstových jednotek (atomů, molekul, iontů...) do krystalové mřížky. Součástí krystalizačního procesu je vznik nových krystalických zárodků (nukleace) a následný růst těchto zárodků. Pro nukleaci i samotný růst je klíčový pojem přesycení.

2.1.1 Přesycení

Přesycení je úměrné podílu rovnovážné koncentrace a aktuální koncentrace.

$$\Delta\mu \approx \frac{c}{c_{eq}}, \quad (1)$$

kde c je aktuální koncentrace růstových jednotek v daném roztoku a c_{eq} je rovnovážná koncentrace růstových jednotek v daném roztoku. Rovnovážná koncentrace obecně může být závislá na teplotě a pH. Míra přesycení bude mít zásadní vliv nejen na nukleaci, ale i na rychlost a mechanismy růstu, jak za okamžik uvidíme.

2.1.2 Nukleace

Nukleace je vznik krystalizačních jader a předchází samotnému růstu krystalu. V roztoku dochází neustále k tepelnému (chaotickému) pohybu částic. Není neobvyklé, že vlivem tohoto pohybu dojde ke srážce dvou růstových jednotek

a vznikne mezi nimi vazba. Takto svázané jednotky se mohou srazit s další růstovou jednotkou a tak dále, čímž dojde ke vzniku krystalizačního jádra. Takový proces nazýváme homogenní nukleací.

K nukleaci ovšem může dojít i na nečistotách, stěnách nádoby nebo substrátech umístěných do vzorku. Nukleaci, která obecně probíhá na cizích objektech v roztoku, nazýváme heterogenní nukleací. Ukazuje se, že heterogenní nukleace je energeticky výhodnější než homogenní.

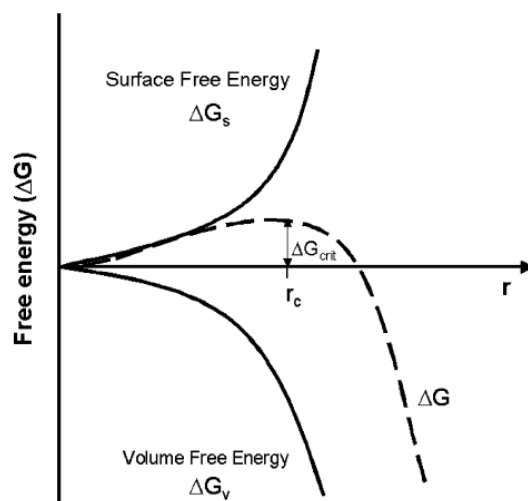
Pokud je $\Delta\mu < 1$ nachází se roztok v podsyceném stavu a nedochází k tvorbě zárodků ani k následnému růstu krystalů, respektive takto vzniklé útvary jsou nestabilní a ihned po vzniku se rozpadnou. Pokud je $\Delta\mu > 1$ nachází se roztok v přesyceném stavu a může dojít k tomu, že tato krystalizační jádra rostou až dosáhnou určité kritické velikosti, kterou když překonají, stanou se stabilními.

K vysvětlení pojmu kritické velikosti budeme uvažovat, že volná energie nanočástic je tvořena dvěma složkami, povrchovou a objemovou energií. Obecná snaha všech systémů je minimalizovat svou energii. Povrchová energie roste s druhou mocninou velikosti nanočástice, zatímco objemová klesá s třetí mocninou. Malé zárodky dosahují minimalizace celkové energie tím, že se zmenší až se rozpadnou na samostatné růstové jednotky. U větších zárodků však pokles objemové energie převáží zisk povrchové energie a naopak je celková energie systému minimalizována zvětšením zárodku, což vede ke stabilizaci a dalšímu růstu. Tento proces je ilustrován na Obr.1. Velikost při které převáží pokles objemové části energie nad ziskem povrchové se nazývá kritická velikost [2].

2.2 Mechanismy růstu

V předešlé sekci bylo řečeno, že krystal roste zabudováváním růstových jednotek do krystalové mřížky. Při zabudování růstové jednotky musí dojít ke vzniku vazby mezi růstovou jednotkou a ostatními atomy (respektive molekulami, ionty atd...) v mřížce. Aby mohlo ke vzniku vazby dojít musí to být pro růstovou jednotku a krystal energeticky výhodné.

Představme si model jedné ze stěn krystalu jako na Obr.2. Uvažujme, že růstové jednotky budou krychle, které se do této stěny zabudovávají a tím stěna roste. Z obrázku je zřejmé, že například růstová jednotka zabudovávající se na pozici (1), kterou budeme nazývat k-poloha (anglicky kink position), si bude muset vytvořit jiný počet vazeb než růstová jednotka na pozici (3). Energetická výhodnost procesu zabudování dané růstové jednotky tedy bude záviset na pozici, na kterou se růstová jednotka chce zabudovat. Pozice, ve kterých růstová jednotka sdílí větší



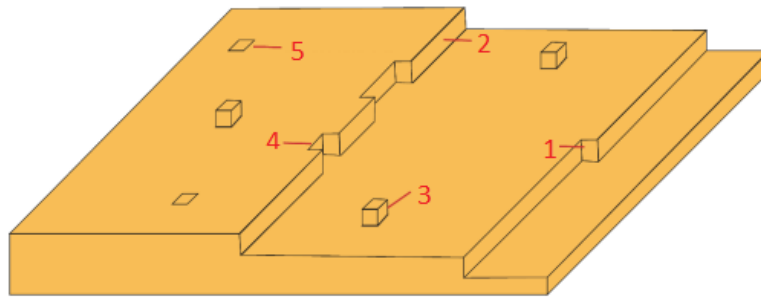
Obr. 1: Graf celkové volné energie a její povrchové a objemové části v závislosti na velikosti zárodku. Převzato z [3].

počet vazeb (stěn), např. pozice (1), (4) nebo (5), budou energeticky výhodnější než pozice, ve kterých sdílí růstová jednotka s krystalem pouze jednu nebo dvě stěny, jako je tomu např. na pozicích (2) a (3).

Růst krystalu je tedy značně ovlivněn mírou hrubosti povrchu krystalu (tj. počtem potenciálních míst pro zabudování růstových jednotek). Na dokonale hladkém povrchu bude růst probíhat s většími obtížemi a dokonce i jiným mechanismem, než na velmi hrubém povrchu. Rozlišujeme proto dva základní typy růstu. Růst normální a laterální.

2.2.1 Normální růst

Pokud je povrch krystalu velmi hrubý, existuje na něm velké množství k-poloh a hranových a povrchových pozic, do kterých se růstové jednotky snadno zabudovávají. Přesycení bude proto po celém povrchu zhruba stejné a rychlost růstu krystalu bude lineárně záviset na míře přesycení. Protože navíc k-polohy jsou téměř všude, může růst probíhat ve směru normálovém k lokální orientaci povrchu. Vzhledem k mechanismu zabudování se normální růst také někdy v literatuře uvádí pod názvem přímé zabudování růstových jednotek [4].



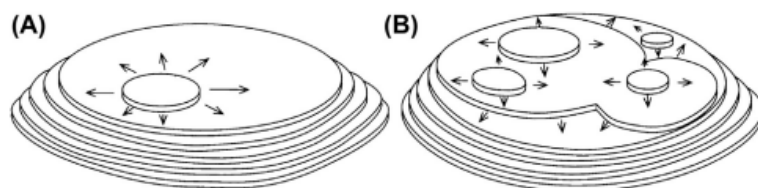
Obr. 2: Model stěny krystalu při růstu. Růst představuje zabudovávání růstových jednotek (krychlí) na stěnu krystalu v různých pozicích. (1)-k-poloha (kink position), jednotka sdílí s krystalem tři stěny. (2) - schod (step position), jednotka sdílí s krystalem dvě stěny. (3) - jednotka adsorbovaná na stěnu krystalu, sdílí s krystalem jednu stěnu. (4)- hranová poloha, jednotka sdílí s krystalem čtyři stěny. (5) - povrchová poloha, jednotka sdílí s krystalem pět stěn. Převzato a upraveno z [4].

2.2.2 Laterální růst

Pokud je ovšem povrch krystalu velmi hladký, hustota k-poloh, hranových a povrchových pozic je velmi malá a růst tedy nemůže probíhat výše popsaným způsobem. Pro to, aby na ideálně hladkém povrchu mohl probíhat růst, je nejprve třeba vzniku 2D "ostrůvku pomocí 2D nukleace. Tato nukleace je obdobou 3D nukleace, ke které dochází při tvorbě krystalizačních zárodků. Dochází k ní ale na povrchu krystalu a vytvořené krystalizační zárodky jsou vázané na povrch krystalu.

Pokud je přesycení nízké, poblíž rovnovážného bodu ($\Delta\mu \approx 1$), ostrůvky jsou nestabilní a rychle zanikají. Pokud je ovšem míra přesycení vyšší, ostrůvky se mohou dostat nad kritickou velikost a při dalším růstu se stabilizují podobně jako krystalizační jádra při výše popsané nukleaci v roztoku. Na hraně takového ostrůvku je velké množství schodů a rohů, do kterých se růstové jednotky snadněji zabudovávají. Ostrůvek se tak zvětšuje, až zaplní celou plochu a celý proces může začít znovu. Z tohoto důvodu se občas tento typ růstu označuje růst vrstvy po vrstvě (anglicky layer by layer).

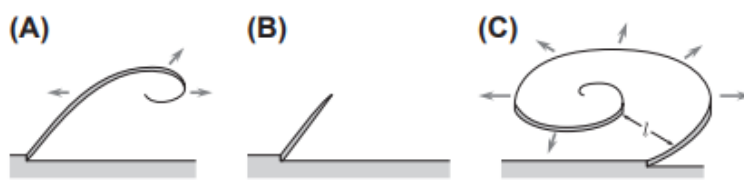
V závislosti na počtu ostrůvků na jedné stěně lze definovat jedno-nukleační (na jedné stěně je pouze jeden ostrov) a multi-nukleační růst (na každé stěně může být ostrovů více), viz Obr.3.



Obr. 3: Ilustrace jedno-nukleačního (A) a multi-nukleačního (B) laterárního růstu. Převzato z [5].

2.2.3 Růst umožněný šroubovými dislokacemi

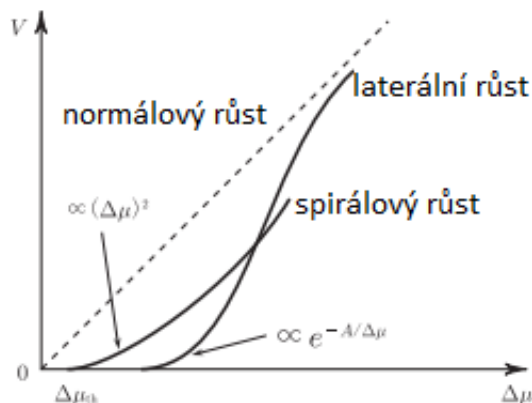
Bylo ukázáno, že při velmi nízkém přesycení, které je nižší než přesycení potřebné ke vzniku 2D zárodku, není růst na hladké stěně krystalu možný. Přesto byl však růst krystalické plochy při nízkém přesycení pozorován. Řešením této hádanky je přítomnost defektů, konkrétně pak šroubových dislokací, na hladkém povrchu krystalu. Šroubová dislokace je topologická porucha krystalové mřížky, která se projeví hromadným posunem větší či menší skupiny částic oproti jejich poloze v dokonalém krystalu. Na hladkém povrchu vlivem šroubové dislokace vznikne schod, který může posloužit jako pozice vhodná pro zaplnění růstovými jednotkami. V závislosti na velikosti $\Delta\mu$ se tento schod buď částečně zahladí, nebo rozšíří, viz. Obr.4. V případě rozšíření dojde ke vzniku struktury tvaru spirály, protože konec šroubové dislokace je pevně umístěn na hraně stěny. Růst, který je takto umožněn šroubovou dislokací, se označuje jako spirálový růst nebo růst po šroubovici [6].



Obr. 4: Ilustrace šroubové dislokace (A), jejího částečného zahlazení při $\Delta\mu < 1$ (B) a spirálního růstu při $\Delta\mu > 1$ (C). Převzato z [5].

2.2.4 Srovnání rychlosti růstu

Všechny výše popsané způsoby růstu probíhají v závislosti na míře přesycení různou rychlostí. Při normálním růstu je lokální přesycení všude téměř stejné a rychlost růstu je lineární. Laterální růst při nízkém přesycení není prakticky možný, protože přesycení nutné pro vznik 2D zárodků a jejich následný růst není dostatečné. Spirálový růst nastává při přesycením větším než určitá hranice $\Delta\mu > \Delta\mu_{th}$ a rychlost tohoto růstu je úměrná $(\Delta\mu)^2$. Při zvyšujícím se přesycení započne laterální růst, který probíhá paralelně se spirálovým a s dále se zvyšujícím přesycením bude rychlost laterálního růstu vyšší než rychlost spirálového růstu. Při ještě vyšší hodnotě přesycení se na dříve plochém povrchu objevuje čím dál tím větší množství 2D ostrůvků, až je tento povrch prakticky nerozeznatelný od hrubého povrchu a laterální růst tak přejde v normální. Tento jev se nazývá kinetické hrubnutí (anglicky kinetic roughening).



Obr. 5: Změna rychlosti růstu krystalu V v závislosti na míře přesycení pro různé typy růstu. Převzato a upraveno z [5].

2.2.5 Růst z chemické lázně

Výše popsané mechanismy růstu platí pro růst krystalů obecně tj. růst z taveniny, plynné fáze atp. Růst z chemické lázně (tj. z roztoku) je navíc specifický tím, že růstové jednotky musí překonat vazby, které je vážou k rozpouštědлу. Tím se energetická bariéra, ještě zvyšuje o tzv. aktivační energii desolvatačního procesu a růst z roztoku je z tohoto důvodu výrazně pomalejší [4, 5].

2.3 Chemická kinetika

Na rychlost růstu krystalů z chemické lázně má kromě výše uvedených faktorů vliv ještě reakční kinetika probíhajících chemických reakcí. Jde vlastně o rychlost, s jakou se reaktanty přeměňují na produkty. Takové rychlosti se říká rychlost reakce.

2.3.1 Rychlost reakce

Mějme jako reaktanty látky A a B, které se slučují a vytváří produkt C. Tento proces se dá popsat chemickou rovnicí



Rychlost přibývání produktů a úbytku reaktantů je definována jako

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad r_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt}, \quad (3)$$

kde V je objem systému a $n_{A,B,C}$ je látkové množství dané látky. Pokud budeme předpokládat, že objem systému se nemění, bude platit $\frac{n_i}{V} = c_i$, kde c_i je koncentrace dané látky. Výše uvedené vztahy pak přejdou na

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad r_B = -\frac{dc_B}{dt} \quad r_C = \frac{dc_C}{dt}. \quad (4)$$

Rychlost úbytku/přibývání je ovšem stále závislá na daném reaktantu/produktu. Abychom se této závislosti zbavili, definujeme rychlost reakce následovně

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (5)$$

kde v_i je stechiometrický koeficient příslušící látce s koncentrací c_i . Je vidět, že takto definovaná rychlost reakce nezávisí na volbě látky vystupující v reakční rovnici. Závisí ovšem na zápisu chemické rovnice, např. pokud bychom zapsali reakci 2 následujícím způsobem: $2A + 2B \rightarrow 2C$, byla by reakční rychlost dvojnásobná. Je tedy třeba k rychlosti reakce dodat i její stechiometrický zápis. Mimo zápisu reakce je reakční rychlost závislá obecně na koncentraci všech látek podílejících se na reakci a na teplotě.

2.3.2 Kinetická rovnice

Na základě výše sepsaných definic, můžeme napsat kinetickou (někdy nazývanou též rychlostní) rovnici, která má obvykle následující tvar

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k(T)c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (6)$$

Na pravé straně vystupují mocniny koncentrací všech výchozích látek a rychlostní konstanta k . Exponenty u koncentrací se nazývají dílčí řády reakce a stanovují se experimentálně. Většinou jsou to celá čísla a jejich součet se označuje jako řád reakce. Obecně je k popisu chemické reakce třeba řešit soustavu kinetických rovnic. V některých případech však k přesnému popisu stačí kinetická rovnice jedna. Takovým reakcím se říká jednoduché.

Rychlostní konstanta k je lehce zavádějící název. Jak je vidět již z kinetické rovnice, je závislá na teplotě, takže vlastně není konstantní. Jeden ze způsobů vystižení této závislosti je tzv. Arrheniova rovnice

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

kde A je multiplikační konstanta, T je teplota, R je univerzální plynová konstanta a E je aktivační energie, která je různá pro různé reakce.

S rychlostní konstantou nastává ještě jeden problém a tím je její fyzikální rozměr. Rychlost úbytku má rozměr mol m^{-3} . Na pravé straně rovnice se mezi sebou ovšem násobí mocniny koncentrací výchozích látek a počet těchto látek je pro různé reakce různý.

Rozměr rychlostní konstanty tedy závisí na řádu reakce a je $(\text{mol m}^{-3})^{(1-n)}\text{s}^{-1}$ [7].

2.4 Transportní jevy

Další procesy, kterými je růst krystalů ovlivněn, jsou tzv. transportními jevy tj. jakým způsobem a jak rychle se růstové jednotky dostanou ke krystalu, aby se do něj mohli zabudovat. Nejvýznamnějším transportním jevem je difuze, kterou je možné popsat Fickovými zákony.

2.4.1 1. Fickův zákon

První Fickův zákon se nejčastěji vyskytuje v následující podobě

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i, \quad (8)$$

kde \vec{J}_i je tok i -té látky, D_i je difuzní koeficient i -té látky a c_i je její koncentrace. Intuitivně je možno 1. Fickův zákon slovně vyjádřit tak, že látky proudí z oblasti vyšší koncentrace do oblasti nižší koncentrace. Difuzní koeficient D_i má rozměr $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ a číselně je roven látkovému množství, které projde jednotkovou plochou za jednotku času. Obecně může být tento koeficient závislý na teplotě, tlaku, velikosti částic a viskozitě roztoku. Z pohybu makroskopické koule lze odvodit Einstein-Stokesovu rovnici pro difuzní koeficient, která má tvar

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}, \quad (9)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota roztoku, η je dynamická viskozita roztoku a r_i je poloměr částice. Ačkoliv je tato rovnice odvozená pro pohyb makroskopické koule, s dostatečnou přesností platí i pro molekuly a hydratované ionty v kapalině. Difuzní koeficient v kapalinách pro malé a střední molekuly se většinou pohybuje v řádech $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.4.2 2. Fickův zákon

Druhý Fickův zákon lze odvodit z prvního Fickova zákona a rovnice kontinuity, pokud budeme uvažovat, že D_i nezávisí na prostorové souřadnici. Po odvození bychom dostali následující tvar

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_i \nabla^2 c_i, \quad (10)$$

kde ∇^2 označuje Laplaceův operátor. Druhý Fickův zákon vyjadřuje, jakým způsobem se v čase mění koncentrace [7]. Tyto dvě rovnice popisují, průběh transportu růstových jednotek v roztoku a jejich řešením je možné získat časově proměnné rozložení koncentrace jednotlivých reaktantů v okolí rozhraní krystalické látky a roztoku, které jej obklopuje.

2.4.3 Ochuzená oblast

Ochuzenou oblastí nazýváme prostor v roztoku nad vzorkem, kde vzniká význačný koncentrační gradient a pohyb růstových jednotek je tedy podřízen difuzi. Ochuzená oblast vzniká tím, jak krystal svým růstem pojímá růstové jednotky ze svého okolí. Tloušťka této ochuzené oblasti se typicky značí písmenem δ .

2.5 Typy reaktorů

V předešlých sekcích byly popsány procesy při růstu, způsoby, jakými krystal roste, popis rychlosti a typu chemických reakcí a transportní jevy, které růstové jednotky dopraví ke krystalu. Nyní je načase představit si praktické způsoby provedení samotného růstu. Jak již bylo řečeno, růst nanotyček bude probíhat pomocí depozice z chemické lázně. Už z názvu vyplývá, že růst při této metodě probíhá v chemické lázni. Chemickou lázeň představuje reaktor, nějaká nádoba, ve které je umístěn roztok, ze kterého nanotyčky rostou. Způsoby realizace takového reaktoru jsou v podstatě dva. Vsádkový a průtokový reaktor. V následující sekci budou popsána specifika obou typů.

2.5.1 Vsádkový reaktor

Vsádkový reaktor (anglicky batch reactor) je nejjednodušší způsob, jakým lze reaktor realizovat. Jedná se o libovolnou nádobu (typicky laboratorní baňku), která se naplní roztokem a poté se umístí na topnou desku. Výhodami takového reaktoru je jednoduché provedení a snadná škálovatelnost. Pokud bychom chtěli zvýšit vyprodukované množství nanotyček, stačí zvětšit reaktor, čili použít větší baňku a více roztoku.

K tomu se ovšem váže několik nevýhod. První z nich je nízká efektivita využití reaktantů. V roztoku totiž dochází k nukleaci nejen na substrátu, nýbrž i na stěnách reaktoru a také v samotném objemu roztoku. Takováto nukleace a následný růst je samozřejmě nežádoucí a způsobuje vznik velkého množství odpadního materiálu. Roztok by měl být navíc v ideálním případě dobře promíchaný a homogenně zahříváný, což je v případě velkého objemu roztoku problematické. Je tedy klíčové navrhnout správnou geometrii, aby došlo k minimalizaci odpadního roztoku. K tomuto problému se vyjádřím na konci této podkapitoly.

Dalším problémem je proměnlivá koncentrace v čase. Růstové jednotky v roztoku se totiž spotřebovávají na růst krystalu a protože se roztok neobnovuje, jejich koncentrace s rostoucím časem ubývá. Tento problém se stává ještě významnějším, pokud chceme zkoumat mechanismy růstu. Při nestálém složení chemické lázně je totiž velmi složité přímo propojit reakční podmínky s mechanismy růstu a materiálovými vlastnostmi. Řešením je kontinuálně obnovovat roztok v reaktoru a tím zajistit konstantní přísun reaktantů k rostoucímu krystalu. Takovému reaktoru se říká průtokový (anglicky flow reactor).

2.5.2 Průtokový reaktor

Jak již bylo řečeno, průtokový reaktor je takový reaktor, kde se roztok kontinuálně obnovuje. Toho je docíleno tím, že reaktor má přívod a vývod. Roztok vstupuje do reaktoru skrze přívod, protéká celým reaktorem a následně ho opouští skrze vývod. Koncentrace už je v čase konstantní, protože roztok je neustále obnovován. Růstové jednotky se nicméně stále vyčerpávají a dochází k tomu, že koncentrace u vstupu do reaktoru (kde přichází nový roztok) je vyšší než u výstupu (kde je už je velké množství růstových jednotek spotřebováno). Koncentrace se tak místo na čase stává závislou na pozici v reaktoru. Míru této závislosti přitom můžeme ovlivňovat rychlostí průtoku roztoku. Při nízkém průtoku bude tato závislost patrnější než při vysokém. Pokud by byl průtok nulový, nastávají stejné podmínky jako ve vsádkovém reaktoru.

Nicméně stále platí, že při velkém objemu reaktoru dochází k tvorbě velkého množství odpadního roztoku a ke komplikacím s ohřevem a mícháním. Způsob řešením těchto problémů představuje radikální zmenšení reaktoru tzv. mikro-reaktor.

2.5.3 Mikro-reaktor

Mikro-reaktor je reaktor (obecně může být průtokový i vsádkový), který je oproti klasickému reaktoru značně zmenšený. Poměr objemu reaktoru ku velikosti substrátu se tedy velmi zmenší, čímž dojde ke snížení homogenní nukleace a nižšímu podílu odpadního roztoku. Navíc odpadávaají problémy s ohříváním roztoku, protože malý objem je jednoduše zahřát (alespoň přibližně) homogenně [1].

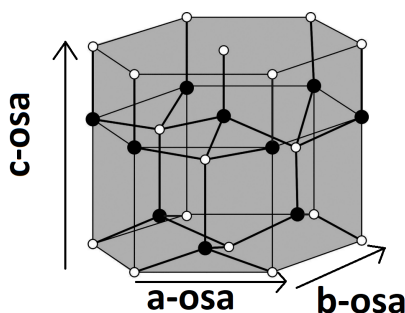
3 Vlastnosti a využití ZnO

V předešlé kapitole byly nastíněny fyzikální a chemické mechanismy, které řídí a ovlivňují růst nanostruktur. Tyto poznatky platí obecně o nanostrukturách připravovaných CBD metodou. Nyní se pojďme blíže podívat na vlastnosti a specifika oxidu zinečnatého, které jsem nastínil v úvodu.

3.1 Krystalografie

Krystalický ZnO tvoří wurtzitovou krystalickou mřížku. Základní buňka wurtzitové mřížky má hexagonální symetrii a je tvořena dvěma těsně uspořádanými (anglicky close-packed) hexagony, kterou jsou navzájem posunuty podél směru [0001] v literatuře nazývaného c-osa, viz. Obr.6. Jednotlivé atomy jsou uspořádány do čtyřstěnnů. Toto uspořádání způsobuje, že wurtzitová struktura nemá inverzní symetrii, což umožňuje například piezoelektrické nebo pyroelektrické vlastnosti. Je dobré zmínit, že nanotyčky přirozeně rostou právě podél c-osy.

Co se týče parametrů mřížky, mřížková konstanta podél c-osy je $c = 5,207 \text{ \AA}$ a strana šestiúhelníku, který tvoří základní buňku je $a = b = 3,249 \text{ \AA}$. Tyto mřížkové parametry jsou ve velmi dobré shodě s mřížkovými parametry GaN, dalším významným materiálem v opto-elektronice, $a = 3,190 \text{ \AA}$ a $c = 5,189 \text{ \AA}$. ZnO je tedy velmi výhodným materiálem pro tvorbu hetero přechodů s GaN [8, 9].



Obr. 6: Schéma wurtzitového krystalu. Převzato a upraveno z [8].

3.2 Optické a elektrické vlastnosti

Jak bylo naznačeno, díky absenci inverzní symetrie wurtzitové mřížky, vykazuje ZnO silné piezoelektrické vlastnosti. Piezoelektrické materiály se projevují tak, že

přiložení elektrického napětí vytváří v krystalu deformace a naopak. Takové materiály se nejčastěji využívají jako snímače, senzory a akční členy.

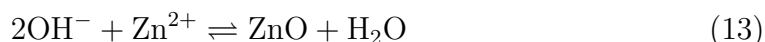
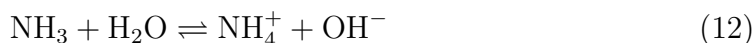
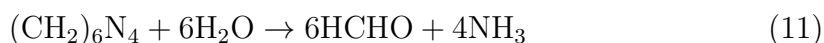
Další zajímavou vlastností ZnO je široký a přímý zakázaný pás. Šířka zakázaného pásu je přibližně 3,37 eV při pokojové teplotě, což odpovídá blízké ultrafialové části spektra. Takováto šířka umožňuje využití ZnO v optoelektronice například v modrých a UV diodách.

Co se luminiscence týče, ZnO nanostruktury mají velmi úzký excitonový pík na 3,36 eV (přibližně 370 nm). Tento pík je způsobený vázaným stavem elektronu a díry, nazývaném exciton a velmi přesně odpovídá šířce zakázaného pásu ZnO. V luminiscenčním spektru se objevují další píky ve viditelné oblasti, spojené s hlubokými hladinami, defekty a cizími atomy v mřížce, které jsou předmětem intenzivního výzkumu. Z některých výzkumů vyplývá, že tato spektra jsou ovlivněny i způsobem přípravy a žíháním nanostruktur [10].

Povrchová vodivost tenkých vrstev ZnO je velmi citlivá na vystavení povrchu různým plynům. Tato citlivost umožňuje využití v detektorech plynů [11–13].

3.3 Příprava ZnO nanočástic metodou CBD

Nejčastějšími reaktanty při přípravě ZnO nanočástic CBD metodou jsou $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a HMTA (hexamethylentetramin), jehož chemický vzorec je $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Sled reakcí, během kterých ZnO vzniká je následující



Nejprve se HMTA ve vodě po zahřátí rozloží na amoniak a formaldehyd (reakce 11). Poté se amoniak ve vodě disociuje na amonný kationt a OH aniont (reakce 12), který spolu se zinečnatým kationtem vytváří molekulu ZnO (reakce 13). Poslední reakce může probíhat také s hydroxidem zinečnatým ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) jako meziproduktem. Tento proces ovšem nastává až v pozdějších fázích růstu, kdy dojde ke snížení koncentrace zinečnatých iontů a zvýšení pH roztoku [14].

4 Interakce fokusovaného iontového svazku s pevnou látkou.

Mikroskopy využívající nabité částice (charged particle microscopes-CPM) hrají významnou roli v aplikacích, které vyžadují vysoké rozlišení. Tyto mikroskopy jsou schopné poskytnout mnohem vyšší rozlišení, než je možné dosáhnout tradičními optickými mikroskopy využívajícími světla. CPM můžeme rozlišovat z hlediska povahy nabitých částic na elektronové (například skenovací nebo transmisní elektronový mikroskop - SEM, TEM) a na mikroskopy využívající fokusovaný iontový svazek (focused ion beam-FIB). Mezi SEM a FIB jsou z důvodů rozdílných vlastností elektronů a iontů četné rozdíly a typicky je FIB namontován se SEM na jedno zařízení, kde se mohou navzájem doplňovat. V následující kapitole si popíšeme základní procesy a jevy, které nastávají při dopadu iontového svazku na pevnou látku, jak jsou tyto procesy ovlivněny druhem iontů a dále některá možná využití iontového svazku.

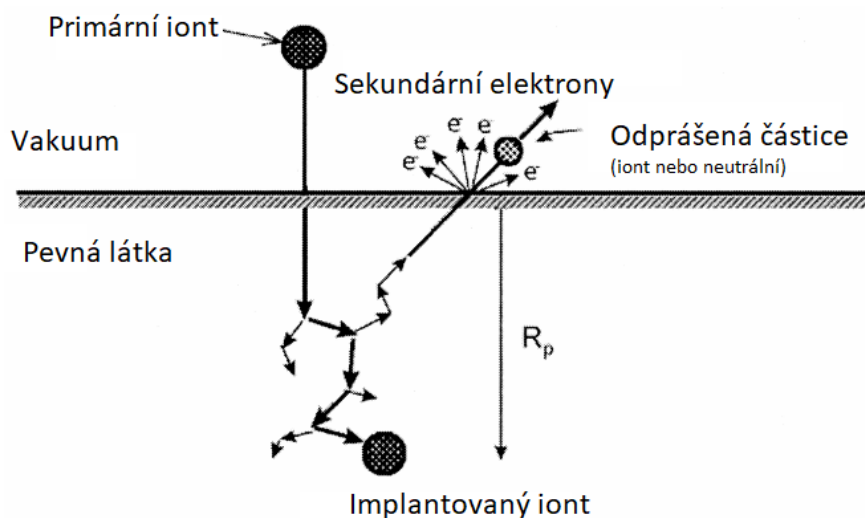
4.1 Procesy při dopadu

Zásadní rozdíl mezi elektronovým a iontovým svazkem představuje hmotnost nabitých částic. Zatímco relativně lehké elektrony se elasticky rozptylují na jádrech atomů mřížky i na elektronech kroužících kolem těchto jader, podstatně těžší ionty jsou kolizemi s elektrony ovlivněny velmi málo a rozptylují se převážně na jádrech atomů. Protože mají navíc dopadající ionty srovnatelnou hmotnost s atomovými jádry, mohou tato jádra vychýlit z jejich rovnovážné pozice nebo je přímo vytrhnout z krystalové mřížky. Nepružné srážky s elektrony způsobují tvorbu fononů a plasmonů (v kovech) a sekundárních elektronů [15, 16]. V následujících několika podkapitolách si představíme nejdůležitější jevy, které při dopadu iontového svazku na pevnou látku nastávají.

4.1.1 Odprašování

Odprašování (anglicky sputtering) je proces, při kterém je atom blízko povrchu materiálu vytržen z mřížky. K tomuto jevu dochází skrze sérii elastických srážek dopadajícího iontu s atomy mřížky, viz. Obr.7. Díky tomuto odprašování je možné iontovým svazkem opracovávat (odmílat, anglicky milling) vzorek a vytvářet na jeho povrchu předem definované struktury. Definujeme odprašovací zisk Y jako počet odprašených částic na jeden dopadající iont. Pro typické energie iontového

svazku se Y pohybuje mezi hodnotami 0,1 až 100 v závislosti na materiálu a úhlu dopadu. Odprášené částice mají běžně energie 2 až 5 eV a obecně se pro kolmý dopad řídí kosinovou distribucí. Při zvyšujícím se úhlu dopadu dochází k odklonu maxima odprášených částic od dopadajícího paprsku.



Obr. 7: Schématický diagram procesu odprašování při interakci iontů s pevnou látkou. Převzato a upraveno z [15].

4.1.2 Zpětné odprašování

Ke zpětnému odprašování (anglicky backspattering) dochází, když je dopadající iont odražen buď přímo, nebo po několika dílčích kolizích ven z materiálu. Tento proces je analogický zpětnému odražení při interakcích elektronů s pevnou látkou (backscattering). Zisk zpětného odprašování vzrůstá s rostoucím poměrem hmotnosti atomů pevné látky ku hmotnosti dopadajících iontů. Obecně platí, že materiály s vyšším odprašovacím ziskem budou mít také vyšší zisk zpětného odprašování.

4.1.3 Redepozice

Při odprašování je možné, že se odprášená částice opět srazí s povrchem materiálu a znovu se do něj zabuduje. Tomuto procesu se říká redepozice. FIB je často využíván pro tvorbu struktur s velkým poměrem stran (hluboké a úzké kanálky, díry atp.). U takových struktur je redepozice nejvýraznější, což lze ilustrovat na

příkladu díry vymleté pomocí FIB. Taková díra bývá nejširší u povrchu a se zvyšující se hloubkou se zužuje do tvaru písmene V. S přibývajícím hloubkou se totiž, mimo jiné, zvyšuje míra redepozice až nakonec vyrovná míru odmílení [15].

Kromě výše zmíněné geometrie povrchu je redepozice funkcí mnoha fyzikálních a chemických proměnných jako je třeba kinetická energie částice opouštějící povrch, adsorpční koeficient, nebo odprašovací zisk materiálu.

4.1.4 Amorfizace

Při dopadu iontu a jeho následné implantaci může docházet k vytvoření povrchové amorfní fáze. Amorfní vrstva, která je takto způsobená dopadem iontů, je typicky metastabilní a její rozměr závisí na složitosti základní buňky krystalové mřížky. Čím bude buňka složitější, tím tlustší bude amorfní vrstva, protože rekrystalizace (obnovení krystalické fáze) vyžaduje koordinovaný pohyb atomů mřížky [15]. Obdobně materiály s malou a jednoduchou základní buňkou bude těžké tímto způsobem amorfizovat.

4.2 Dosah iontů

Dopadající iont po dopadu pronikne do určité hloubky materiálu. Při dopadu celého svazku tak vzniká interakční objem tj. objem materiálu, se kterým iontový svazek interaguje. Pokud mluvíme o dosahu iontů, je třeba definovat, co tímto termínem máme na mysli. Takovýchto definic existuje hned několik. Níže jsou některé z nich popsány a na Obr.8 jsou znázorněny.

R nazýváme dosah a definujeme ho jako dráhu, kterou iont v materiálu urazil než se do materiálu implantoval.

R_r nazýváme radiální dosah, který je definován jako vzdálenost implantovaného iontu od místa vstupu do materiálu.

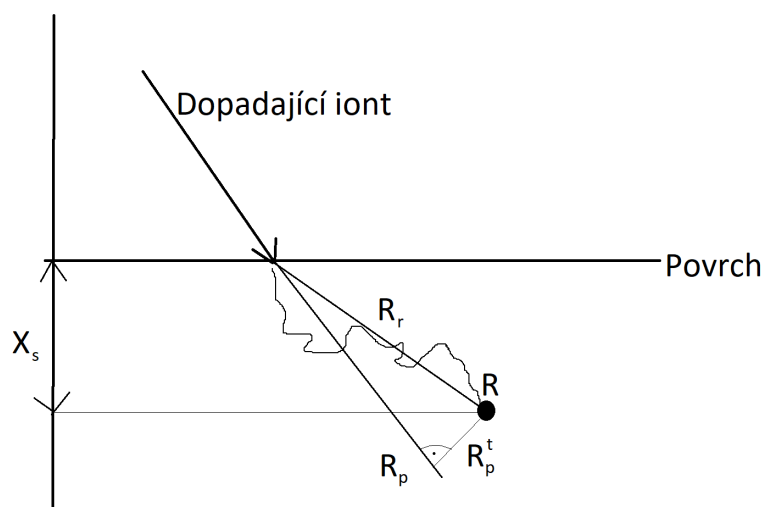
R_p označuje projektovaný dosah definovaný jako projekce R_r na vektor dopadu.

R_p^t se nazývá transverzní projektovaný dosah, který je definován jako délka spojnice R_p a R_r .

X označuje projekci dosahu R na směr kolmý k povrchu materiálu. V případě, že iontový svazek dopadá na materiál kolmo, platí $X = R_r$ [15].

4.3 Nejčastěji užívané ionty: He, Ne, Ga

Jak již bylo řečeno, elektronový a iontový svazek se při interakcích s pevnou látkou každý chová jinak, protože ionty mají mnohem větší hmotnost než elektrony.



Obr. 8: Znázornění dosahu iontu vstupujícího do pevné látky.

I ionty mezi sebou však mohou mít podstatné hmotnostní rozdíly, což vede k tomu, že různé ionty se budou chovat různě. Běžně používané jsou ionty helia, neonu a galia. Tab.1 ukazuje, že rozdílná hmotnost dopadajících iontů vede k různému zisku odprašování a zpětného odprašování. Příímý následek těchto rozdílů je i rozdíl v jemnosti, s jakou je možné vzorek jednotlivými ionty opracovávat. Protože ionty galia mají největší výtěžek, je i odprašování těmito ionty nejmohutnější. Pokud tedy chceme opracovávat velký objem, nebo vytvářet jednoduché větší struktury, hodí se využít galiový svazek. Pro jemnější detaily je vhodnější využít ionty helia nebo neonu.

Různá hmotnost má také za následek různou rychlost po urychlení (urychlení je prováděno Lorentzovou silou při urychlovacím napětí 30 kV). Lehčí ionty se budou na jádrech rozptylovat až poté, co ztratí většinu své energie a pohybují se pomaleji. Héliové ionty mají tak při stejném urychlovacím napětí větší dosah než ionty neonu a galia, a pronikají hlouběji do materiálu [17].

4.4 Iontová dávka

Výsledek interakce iontů s pevnou látkou ovlivňuje také iontová dávka. Iontová dávka (anglicky ion dose, značena písmenem D) je definována jako počet iontů dopadajících na plochu vzorku. V závislosti velikosti dávky lze rozlišit tři stupně: nízkou, střední a vysokou dávku, které mají své význačnosti.

Při nízké dávce ($10^{11} - 10^{15}$ iontů/cm²) dochází na prvních několika vrstvách

Tab. 1: Srovnání hmotností iontů m (v atomových hmotnostních jednotkách), jejich rychlosti v při urychlovacím napětí 30 kV a zisku odprašování a zpětného odprašování pro jednotlivé ionty při dopadu na zlatý a hliníkový vzorek. Hodnoty zisků byly získány numerickou simulací 10 000 dopadajících iontů. Data převzata z [17].

Iont	m [amu]	v [m/s]	Hliníkový vzorek		Zlatý vzorek	
			$Y_{sputter}$	Y_{back}	$Y_{sputter}$	Y_{back}
He	4,00	$1,20 \cdot 10^6$	0,06	0,0093	0,153	0,188
Ne	20,2	$5,35 \cdot 10^5$	1,78	0,0075	4,39	0,279
Ga	69,7	$2,88 \cdot 10^5$	3,90	<0,0001	17,4	0,134

materiálu k lokální amorfizaci. Profil koncentrace implantovaných iontů v závislosti na hloubce může být charakterizován Gaussovou distribucí kolem projektovaného dosahu R_p . Při nízkých dávkách nedochází k významnému odmílání vzorku, ale mohou nastávat ostatní jevy jako čištění povrchu či modifikace mřížky.

Při střední dávce ($10^{15} - 10^{17}$ iontů/cm²) se zvyšuje míra odmílání a začínají se tvořit kráterům podobné tvary. Při ještě vyšší dávce je možné modifikovat mřížku ve více rozměrech a vytvářet složité konfigurace.

Při vysoké dávce ($< 10^{17}$ iontů/cm²) jsou dominantní odmílání (odprašování) a redepozice.

Iontová dávka je úzce svázána s pojmem proud sondy, doba setrvání a velikost kroku. Proud sondy (anglicky probe current, obvykle značený I_p) je jednoduše elektrický proud iontového svazku, doba setrvání (anglicky point-dwell time, obvykle značený T_d) je doba, po kterou iontový paprsek setrvá na jednom místě a velikost kroku (anglicky step size, obvykle značený písmenem s) je vzdálenost mezi dvěma body v diskretním vzoru, který chceme iontovým svazkem vytvořit [16]. Tyto veličiny spolu s iontovou dávkou souvisí podle vztahu

$$D = \frac{I_p T_d}{s^2}. \quad (14)$$

4.5 Skenovací metody

Podobně jako v SEM se dají při využívání FIB, kromě opracovávání vzorku, detekovat sekundární elektrony k záznamu obrazu. Obecně se dá říci, že při dopadu jednoho iontu se uvolní 1 sekundární elektron, což je zhruba 10-1000krát více,

než kolik se uvolní sekundárních iontů na jeden dopadající iont. Přesto však lze i sekundární ionty využít k získání obrazu, a dokonce nám tento obraz se sekundárních iontů může často prozradit více než klasický obraz získaný ze sekundárních elektronů.

Při opracovávání iontovým svazkem může docházet k tomu, že se v určité části vzorku nashromáždí deponované ionty a tato oblast získá pozitivní náboj. Tím je omezeno množství sekundárních elektronů, které z této oblasti unikají a výsledkem je, že se na obraze získaném ze sekundárních elektronů bude tato oblast jevit jako černá skvrna. Obraz získaný ze sekundárních iontů však tímto ovlivněn nebude, a může tedy poskytnout komplementární informace k obrazu získanému ze sekundárních elektronů [15].

4.6 Iontová litografie

Litografické metody jsou hojně využívané pro tvorbu struktur v nanometrovém měřítku. Podstatou litografických metod je pokrytí vzorku vrstvou rezistu a následné expozici tohoto rezistu podle předem daného vzoru. Tímto způsobem jsme schopni vytvářet na vzorku komplexní struktury až v nanometrovém měřítku. K expozici rezistu je možné používat optické záření (fotolitografie), elektrony (elektronová litografie) nebo právě ionty (iontová litografie).

Výhodou iontové litografie oproti elektronové je, že na expozici rezistu je nutné pouze 1-10% dávky, která by byla třeba použít při elektronové litografii. Typickým rezistem používaným pro iontovou litografii je PMMA (polymethylmetakrylát), který velmi dobře absorbuje většinu dopadajících iontů a minimalizuje tím škody napáchané na vzorku pod rezistem [18]. Kromě expozice rezistu je možné iontovým svazkem přímo rezist odemlít a vytvořit v něm díru, případně vytvořit díru i v substrátu pod rezistem. Takovéto využití iontového svazku pochopitelně vyžaduje větší iontovou dávku, ale umožňuje morfologickou úpravu substrátu pod rezistem v konkrétním místě, čehož elektronovou litografií nelze dosáhnout.

5 Experimentální sestava a postup

V předešlých kapitolách jsme si představili základní chemické a fyzikální děje podstatné pro růst nanotyček ZnO metodou CBD, význačné vlastnosti oxidu zinečnatého a jeho využití a také fyzikální jevy, odehrávající se při interakci soustředěného iontového svazku s materiálem. Následující dvě kapitoly budou zahrnovat představení použitých přístrojů a postupů při přípravě ZnO nanotyček v periodických polích a také diskuzi výsledků mnou provedených experimentů.

5.1 Použité přístroje

5.1.1 Spincoater Laurell

Spincoater je zařízení k nanášení tenkých vrstev pomocí metody zvané spin coating. Tato metoda slouží především k nanášení tenkých vrstev na rovné povrchy. Substrát se vakuově uchytí na držák a na střed substrátu se nanese dané množství materiálu, kterým chceme substrát pokrýt. Následně se substrát roztočí na vysoké otáčky (až deset tisíc otáček za minutu) a materiál se po substrátu vlivem odstředivé síly rovnoměrně rozlije. Výhodou této metody je, že je díky ní možné nanést velmi tenké vrstvy (v řádech stovek nanometrů) s vysoce uniformní tloušťkou [19]. Tloušťka vrstvy je pak řízena nastavením počtu otáček za minutu.

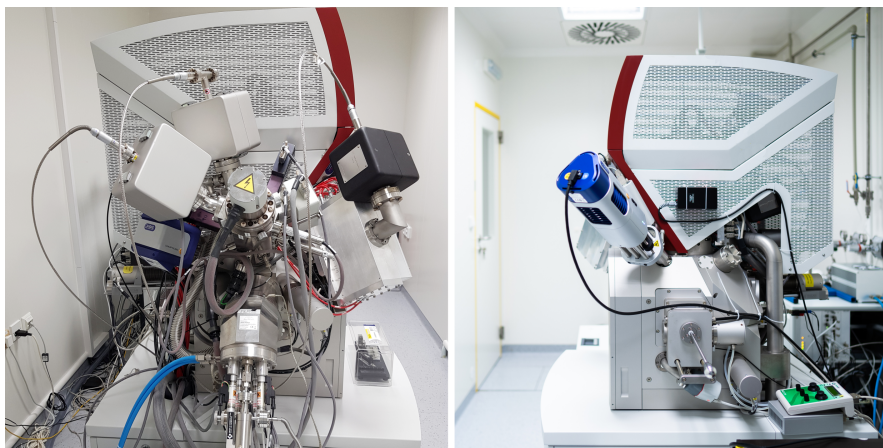
5.1.2 Elektronový mikroskop s iontovým svazkem Tescan Lyra 3

Princip fungování elektronového mikroskopu s iontovým svazkem už byl vysvětlen v kapitole 4. Dodám tedy pouze několik specifik. Kromě iontového svazku je mikroskop vybaven také nanomanipulátorem, energeticky-disperzním röntgenovým spektroskopem (anglicky Energy-dispersive X-ray spectroscope - EDX) a systémem injekce plynů (anglicky Gas injection system - GIS). Iontový svazek je oproti elektronovému pootočený o 55° , při iontové litografii je tedy třeba vzorek pod tímto úhlem natočit. Vybrané technické specifikace jsou uvedeny v Tab.2.

5.1.3 Průtokový mikro-reaktor

Průtokový mikro-reaktor, který jsem používal, byl sestaven přímo na Ústavu fotoniky a elektroniky studentem Michalem Vozárem v rámci jeho diplomové práce [20]. Celá aparatura je tvořena dvěma komerčně zakoupenými motory pro stlačování injekčních stříkaček a ovládání velikosti průtoku, komorou, kterou protéká roztok,

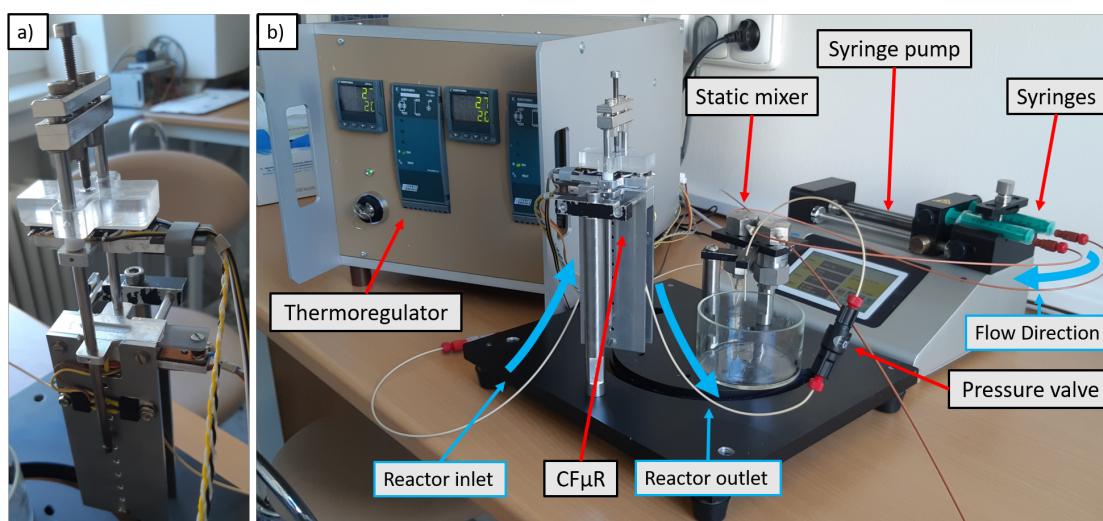
topnými tělesy zajišťujícími spodní a horní ohřev vzorku a jejich termoregulátorem. Komora, kterou protéká roztok, je shora uzavřena vzorkem, který je ke komoře přitlačen šroubem. Komora je vzorkem uzavřena shora, aby se zamezilo sedimentaci nečistot na povrch substrátu. Výška komory je 1 mm. Celková délka komory reaktoru je 24 mm a jeho šířka je 6 mm.



Obr. 9: Mikroskop Tescan Lyra 3 vybavený fokusovaným iontovým svazkem.

Tab. 2: Vybrané technické parametry elektronového mikroskopu Tescan Lyra 3. SE označuje detektor sekundárních elektronů, BSE detektor zpětně odražených sekundárních elektronů. LMIS je zkratka pro liquid metal ion source neboli zdroj iontů z kapalného kovu.

SEM	
Urychlovací napětí	200 V - 30 kV
Detektory	SE, BSE
Zdroj elektronů	Schottkyho katoda
FIB	
Urychlovací napětí	500 V - 30 kV
Proud sondou	1 pA - 40 nA
Zdroj iontů	Ga LMIS
SEM-FIB úhel	55 °



Obr. 10: (a) Průtokový mikro-reaktor ($CF\mu R$) s držákem v otevřené pozici, (b) celá aparatura pro syntézu ZnO nanotyček. Převzato z [20].

5.2 Experimentální postup

V následující podkapitole si projdeme postup, kterým jsem nanotyčky připravoval a jakým způsobem se měří jejich výška. Celkem jsem vytvořil pět vzorků s různou dobou růstu a reakční teplotou. Tyto vzorky spolu s parametry jsou uvedeny v Tab.3.

Tab. 3: Mnou provedené růsty nanotyček při různých reakčních teplotách (T) a různých dobách růstu (t). Další parametry růstu byl průtok $20 \mu l/min$ a roztok měl koncentraci $5mM$.

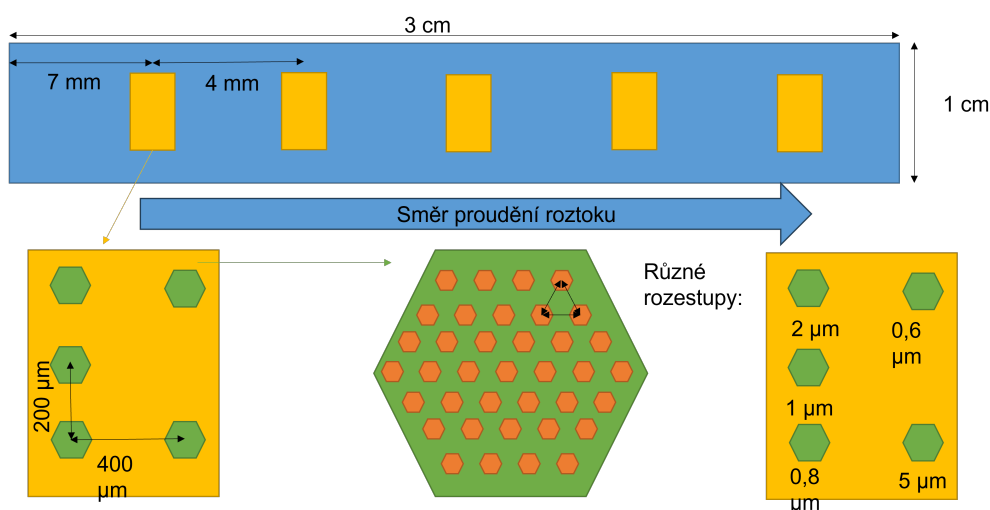
Experiment	T [$^{\circ}C$]	t [min]
F263	90	120
F267	70	120
F280	80	30
F273	80	60
F276	80	240

5.2.1 Příprava substrátů

Pro přípravu nanotyček ZnO jsme jako substrát využívali GaN, protože má stejnou krystalickou mřížku (wurtzitovou) s velmi blízkou mřížkovou konstantou.

Navíc je GaN oproti objemovému ZnO výrazně levnější. Pokud bychom ovšem umístili do reaktoru pouze GaN, vyrostly by nanotyčky chaoticky na celém vzorku. Pro růst nanotyček v periodických polích je tedy třeba substrát připravit.

Jako substrát jsem použil komerčně dostupnou vrstvu GaN na křemíku, kterou jsem pomocí spincoateru pokryl vrstvou PMMA. Takto pokrytý vzorek jsem umístil do elektronového mikroskopu a metodou iontové litografie jsem udělal do rezistu díry v hexagonálních uspořádáních. Dávka při iontové litografii byla 60 pC (odpovídá $\approx 10^{19}$ iontů/cm²) a byla záměrně zvolena dost vysoká na to, aby kromě díry do rezistu vytvořila ještě prohlubně v samotném GaN. Rozměry vzorku jsou zhruba 3x1 cm a celkem jsem na jeden vzorek udělal dvacet pět polí rozdělených do pěti pozic tak, že na každé pozici je pět polí s různými rozestupy děr od sebe viz. Obr.11.



Obr. 11: Schéma rozmístění hexagonálních polí na vzorku.

5.2.2 Růst periodických polí nanotyček

Vzorek, na kterém jsem vytvořil tuto strukturu, byl poté umístěn na 15 minut do vsádkového reaktoru na tzv. prenukleaci, aby došlo k tvorbě zárodečných jader krystalů. Prenukleace probíhala v 5mM roztoku HMTA a dusičnanu zinečnatého při reakční teplotě 90°C.

Následně byl umístěn do průtokového reaktoru, kde došlo k samotnému růstu opět v 5 mM roztoku při průtoku 20 μl/min a různých teplotách a dobách růstu. Roztok přitom proudil podél delší strany vzorku, takže pole na každé pozici rostly

při různých koncentracích.

5.2.3 Měření výšky nanotyček

Po skončení růstu jsem vzorek umístil opět do elektronového mikroskopu a následně vyfotil každé pole kolmo shora a poté i pod náklonem 55° s nastavenou geometrickou transformací 35° . Díky tomuto náklonu a transformaci bylo poté možné na fotce změřit výšku jednotlivých nanotyček. Výška byla změřena v programu ImageJ [21] a statistické vyhodnocení měření bylo provedeno v programu OriginLabs.

6 Výsledky a diskuze

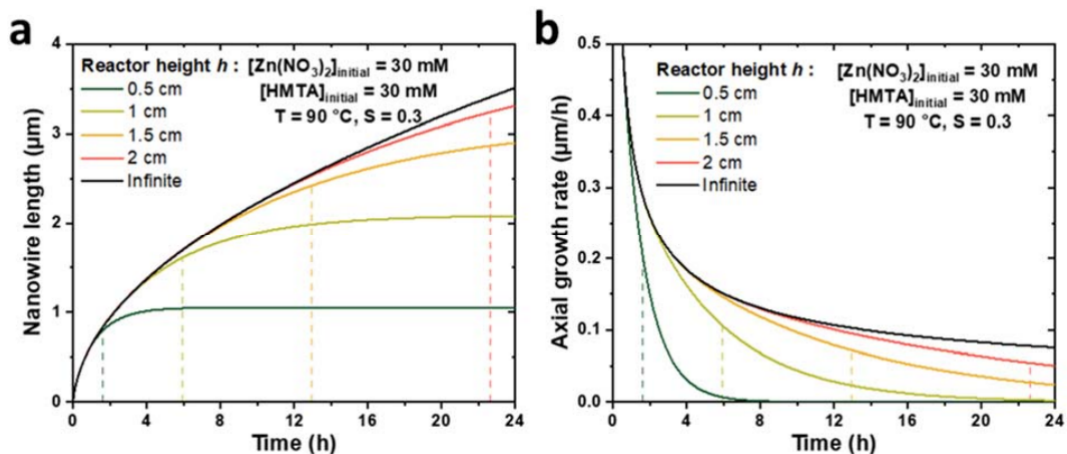
6.1 Rozdíly mezi vsádkovým a průtokovým reaktorem

Nejdříve je třeba zmínit rozdíly mezi růstem ve vsádkovém a průtokovém reaktoru. V sekci 2.5.2 bylo naznačeno, že při nulovém toku průtokovým reaktorem, bude růst probíhat stejným způsobem jako ve vsádkovém reaktoru. Minulé experimenty, které byly na ÚFE provedeny však ukazují, že při nulové hodnotě toku vyrostou nanotyčky v průtokovém reaktoru vždy nižší (nezávisle na jejich pozici na vzorku) než ve vsádkovém při stejné koncentraci, teplotě i čase jak je vidět na Obr.13. Tento rozdíl je způsobený rozdílným rozměrem reaktoru. Zatímco v průtokovém reaktoru je vzdálenost mezi vzorkem a dnem reaktoru (dále budu tento rozměr označovat jako výška reaktoru) ≈ 1 mm, ve vsádkovém reaktoru je to několik cm.

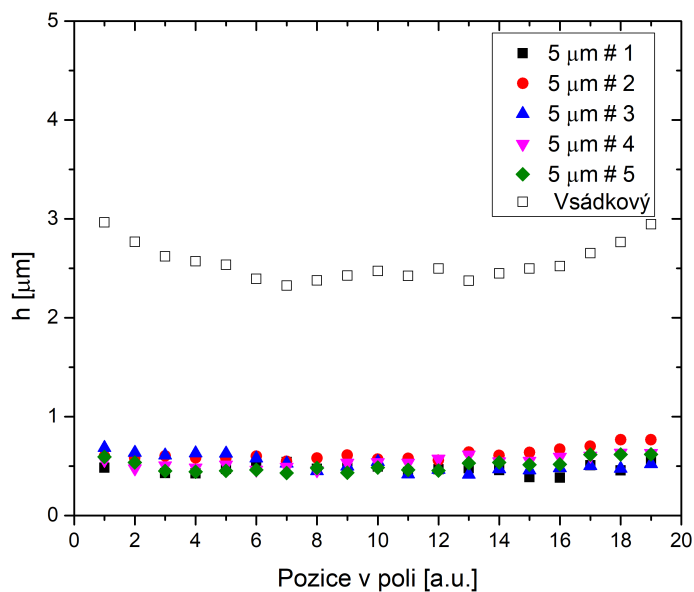
Jak bylo nastíněno v sekci 2.4.3, existuje v roztoku tzv. ochuzená oblast. Černohorský et al. odvodil, že rychlost růstu nanotyček je nepřímo úměrná pokrytí nanotyček (poměr obsahu pole, který zabírají nanotyčky k celému obsahu pole) a z této závislosti byl schopen určit, že tloušťka ochuzené oblasti se pohybuje v řádech jednotek milimetrů [22]. V průtokovém mikro-reaktoru tedy může šířka ochuzené oblasti převýšit výšku reaktoru, a tím pádem bude roztok v reaktoru o růstové jednotky vyčerpán a růst nanotyček mnohem pomalejší.

Dále Lausecker et al. analyticky vyřešil Fickovy rovnice pro vsádkový reaktor s nekonečnou i konečnou výškou. Došel při tom k závěru, že pro reaktor s výškou vyšší než 2 cm je pro rozumné doby růstu (< 12 hodin) průběh rychlosti růstu takřka stejný jako v reaktoru s nekonečnou výškou. Pro reaktory s výškou nižší než 0,5 cm radikálně klesá rychlost růstu už po dvou hodinách viz. Obr.12 [23, 24].

Je tedy patrné, že rozdíly mezi pozorovanou výškou nanotyček ve vsádkovém reaktoru a v průtokovém reaktoru při nulové hodnotě průtoku jsou způsobeny rozdílnou výškou reaktoru.



Obr. 12: Teoretický vývoj (a) délky a (b) rychlosti axiálního růstu v závislosti na efektivní době růstu ZnO nanotyček pro výšky vsádkového reaktoru v rozmezí 0,5 až 2 cm. Převzato z [24]



Obr. 13: Srovnání výšky jednotlivých nanotyček (h) ve vsádkovém reaktoru a průtokovém reaktoru při průtoku $0 \mu\text{l}/\text{min}$. Na x-ové ose je vyznačena poloha nanotyček v poli. Různé barvy označují různé pozice polí na vzorku.

6.2 Reprodukovatelnost

Před diskuzí parametrů a jak ovlivňují růst je velmi důležité se zmínit o reprodukovatelnosti experimentů. U většiny těchto experimentů je reprodukovatelnost poměrně velkou výzvou a zkoumané závislosti jsou velmi často něčím narušeny. S největší pravděpodobností se jedná o kombinaci několika faktorů. Jedním z nich mohou být nečistoty, které se přes veškerou snahu v roztoku mohou objevit a narušit proces růstu nanotyček. Dalším možným faktorem mohou být malé bubliny, které se vytváří na substrátu při růstu nanokrystalů. Jejich vznik je spjat s chemickými reakcemi při kterých se může uvolňovat plynný amoniak. Dalším problémem je pak vznik metastabilních fází během růstu (Zejména $\text{Zn}(\text{OH})_2$, popřípadě vrstevnaté struktury [14]), které se nestihnou během růstu přeměnit na krystalický ZnO.

Zde je příhodné zmínit se také o první pozici na vzorku. Ta je nejbližší k přívodu roztoku do reaktoru a ve většině experimentech (mnou provedených i těch, které byly na ÚFE provedeny v minulosti) vykazují pole na první pozici anomální chování. Možnou příčinou je, že roztok vstupuje do reaktoru za pokojové teploty a nemusí být tím pádem na první pozici ještě zahřátý na požadovanou teplotu. Případně je také možné, že zde nastávají nějaké jevy spojené s rychlou změnou teploty roztoku například rychlé přesycení a s tím spojená jiná nukleační kinetika.

Ještě je třeba zmínit, že ne vždy se podaří vycentrovat připravená hexagonální pole podél osy kanálku v reaktoru (ve směru toku), což může způsobit malé odchylky v přesycení nad jednotlivými růstovými pozicemi.

6.3 Parametry ovlivňující růst v průtokovém reaktoru

V této podkapitole probereme parametry ovlivňující růst, provedené experimenty a diskuzi k výsledkům příslušných experimentů. Hlavními parametry, které ovlivňují růst nanotyček je poloha v průtokovém reaktoru, rychlost průtoku, teplota a čas.

6.3.1 Poloha v reaktoru a rychlost průtoku

Poloha v reaktoru a rychlost průtoku již byla zkoumána kolegou na ústavu Kryštofem Synkem v jeho diplomové práci [25] a proto se k těmto parametrům vyjádřím pouze krátce.

Protože koncentrace podél reaktoru klesá (důvodem je postupné vyčerpávání růstových jednotek v důsledku homogenní i heterogenní nukleace a růstu), na-

notyčky rostoucí blízko u vstupu reaktoru (na 1. pozici) by měli být vyšší než nanotyčky u výstupu z reaktoru (na 5. pozici). V diplomové práci Kryštofa Synka se tato hypotéza potvrdila.

Závislost na rychlosti průtoku v reaktoru jsem nezkoumal vůbec, neboť všechny mé experimenty byly prováděny při stejném objemovém průtoku $20 \mu\text{l}/\text{min}$. Z výsledků Kryštofa Synka plyne, že výška nanotyček je přímo úměrná objemového toku roztoku reaktorem. Je to patrně způsobené tím, že se zvyšujícím se průtokem klesá šířka ochuzené oblasti.

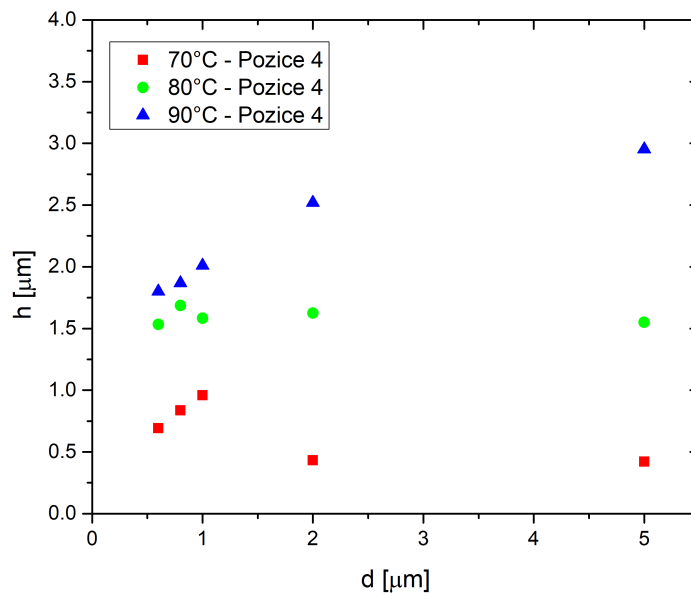
6.3.2 Teplota

Připravil jsem a nechal narůst dva vzorky při teplotách 90°C a 70°C (vzorek narostlý při 80°C byl již vytvořený dříve Kryštofem Synkem). Porovnáním výšky nanotyček na těchto třech vzorcích je vidět, že se zvyšující se teplotou výška nanotyček skutečně roste, viz. Obr.14.

Vyšší teplota znamená vyšší rychlostní konstantu pro chemické procesy jako jsou uvolňování OH^- iontů z HMTA, syntéza Zn^{2+} iontů s OH^- ionty vyjádřenými rovnicemi 11-13. Vyšší teplota také zpravidla znamená vyšší difuzní koeficient, tedy rychlejší přenos růstových jednotek, což také vede k vyšší rychlosti růstu. Navíc na teplotě závisí i přesycení přes rovnovážnou koncentraci. ZnO má tzv. inverzní rozpustnost, což znamená, že se při nižších teplotách rozpouští lépe než při vyšších. Rovnovážná koncentrace tím pádem se zvyšující se teplotou klesá. Při vyšších teplotách je tedy poměr $\frac{c}{c_{eq}}$ větší což má dle vzorce 1 za následek vyšší hodnotu přesycení a , jak je diskutováno v sekcích 2.2.1 a 2.2.2, vyšší hodnota přesycení odpovídá v důsledku vyšší rychlosti růstu.

Z Obr.14 je také vidět, jak různá teplota ovlivňuje závislost výšky nanotyček na jejich rozestupu. Rozestup nanotyček je nepřímo úměrný pokrytí a tedy podle modelu Boercker et al. se zvyšujícím se rozestupem měly být nanotyčky vyšší [26]. Tento předpoklad platí dobře pro nanotyčky narostlé při 90°C , avšak při 80°C a 70°C už tato závislost jasně není tak patrná. Při teplotě 70°C pozorujeme již obrácenou závislost výšky tyček na jejich rozestupu. Výška nanotyček narostlých při 70°C se snižuje se zvyšujícím se rozestupem (kromě prvních dvou rozestupů). Nejpravděpodobnějším vysvětlením je částečné rozpouštění nanotyček při nižší teplotě, které detailněji popíši níže.

Zajímavý je také profil pole nanotyček při různých teplotách (Obr.16). Při teplotě 90°C je zvláště u polí s malým rozestupem možné pozorovat, že krajní nanotyčky jsou vyšší než nanotyčky uprostřed pole. Tento jev je možné vysvětlit



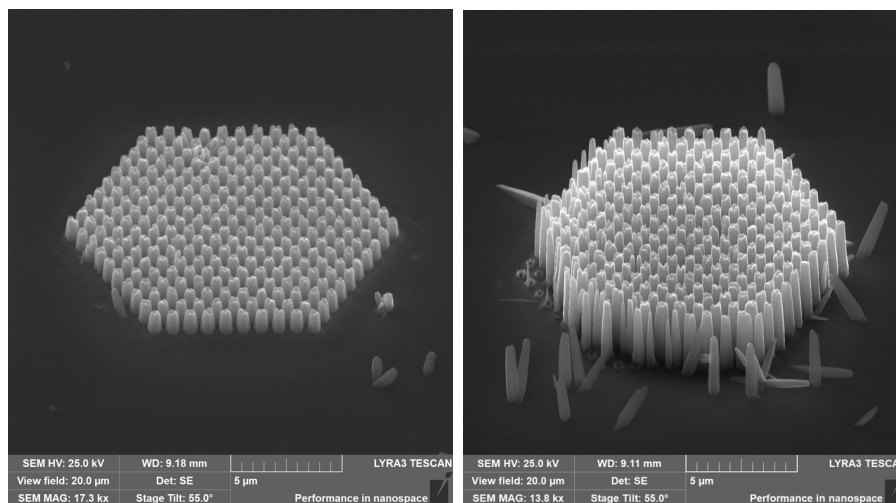
Obr. 14: Průměrná výška nanotyček na pozici 4 v závislosti na teplotě a rozestupu mezi nanotyčkami v poli (d).

pomocí difuze. Představme si, že každá nanotyčka má kolem sebe svou vlastní ochuzenou oblast, ze které se k ní difuzními procesy dostávají růstové jednotky. Pokud mají mezi sebou nanotyčky dostatečné rozestupy, jejich jednotlivé ochuzené oblasti mezi sebou nemají žádný průnik a každá nanotyčka tak má vlastní přísun růstových jednotek (reakčně limitovaný růst). Pokud jsou ovšem nanotyčky blízko u sebe, jejich ochuzené oblasti se překrývají a nanotyčky tak musí "soupeřit" o růstové jednotky v této oblasti a jsou odkázány na rychlost přísunu čerstvých reaktantů difuzí (difuzně limitovaný růst). Ochuzené oblasti nanotyček vyskytujících se uprostřed pole se překrývají s ochuzenými oblastmi všech sousedních nanotyček. Naproti tomu ochuzené oblasti nanotyček na kraji pole se překrývají s mnohem menším počtem ochuzených oblastí ostatních nanotyček, a tím pádem mají krajní nanotyčky k dispozici více růstových jednotek, což má za následek, že narostou do větší výšky.

Při teplotě 70 °C je ovšem pozorovaný profil přesně obrácený. Uprostřed jsou nanotyčky nejvyšší a na krajích nejnižší. Příčinou tohoto pozorování je výše zmíněná inverzní rozpustnost. 70 °C je zřejmě již dostatečně nízká teplota, aby se rovnováha v reakci 13 posunula na levou stranu a dochází ke zpětnému rozpouštění

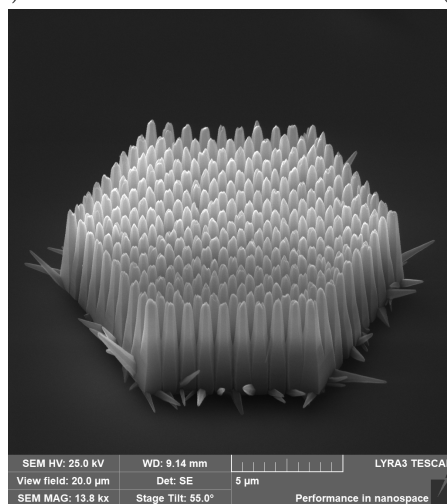
nanotyček. Protože krajní nanotyčky mají kolem sebe větší koncentrační gradient, probíhá jejich částečné rozpouštění rychleji než u nanotyček uprostřed pole. Na Obr.17 jsou reprezentativní pole pro znázornění.

Z Obr.16 je vidět, že při teplotě 80 °C nastává mezi těmito dvěma mechanismy rovnováha a nanotyčky v poli jsou všechny zhruba stejně vysoké.



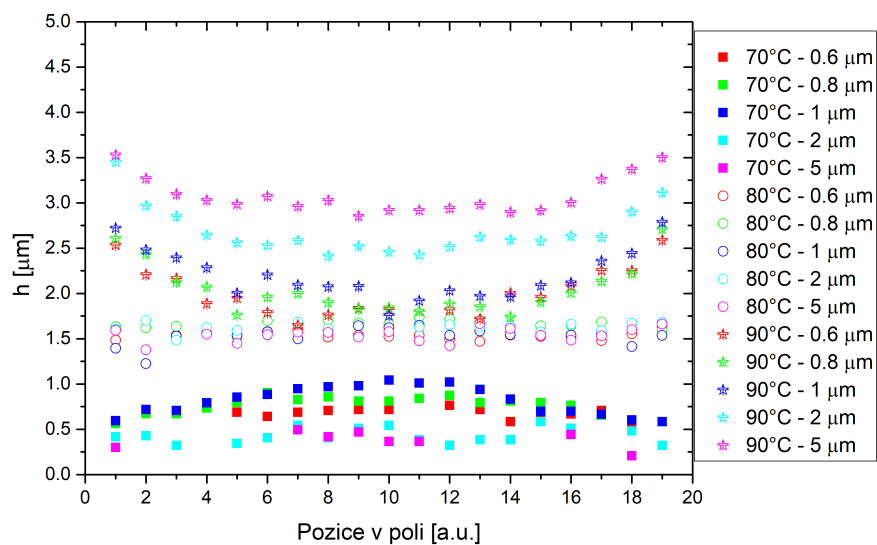
(a)

(b)

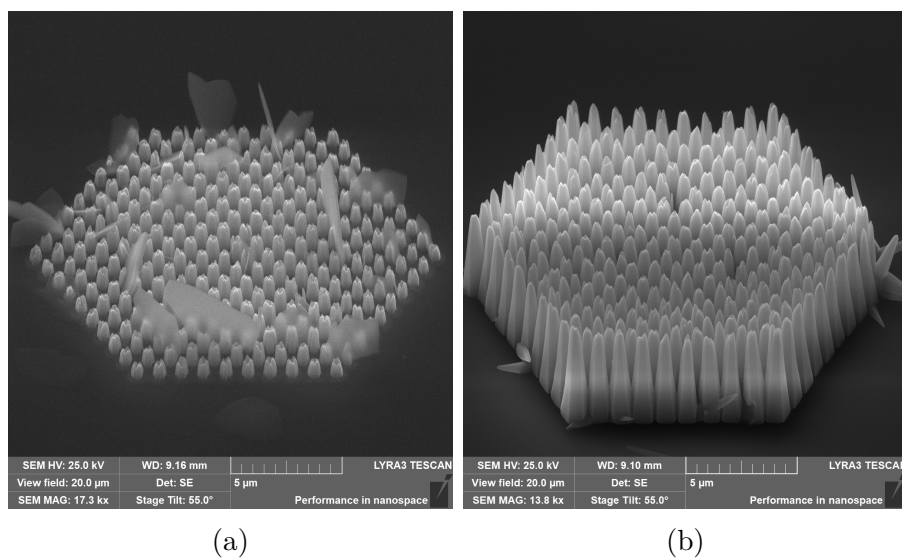


(c)

Obr. 15: Periodická pole nanotyček narostlé při třech různých teplotách: 70 °C (a), 80 °C (b) a 90 °C (c).



Obr. 16: Srovnání profilu výšky nanotyček v jednom poli (h) v závislosti na pozici v poli, teplotě a rozestupu. Bylo změřeno vždy 19 nanotyček napříč polem.

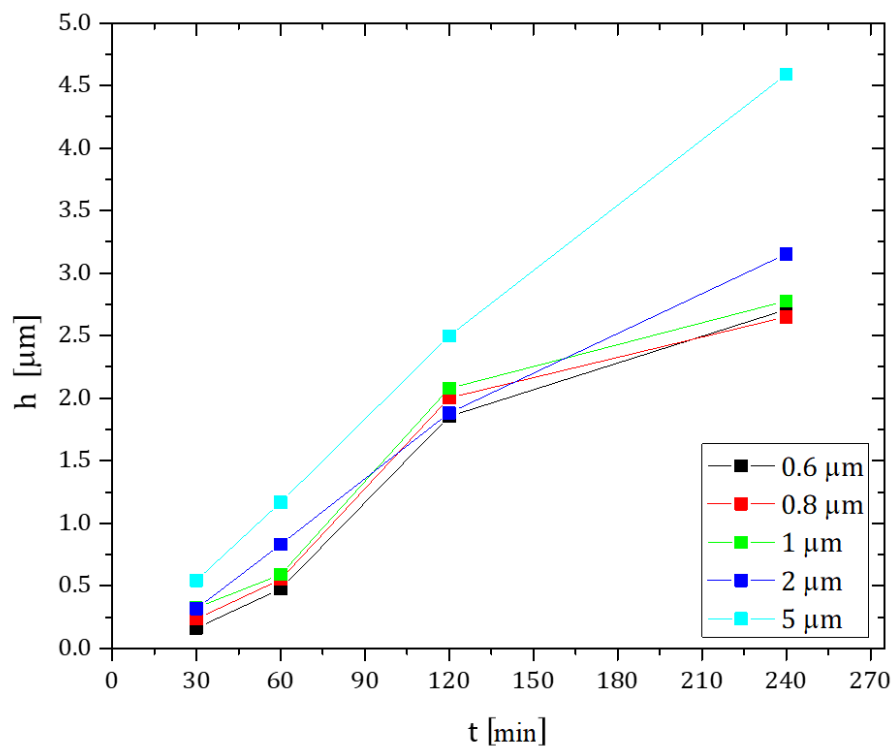


Obr. 17: Nanotyčky uprostřed pole narostlém při 70 °C (a) jsou vyšší než na kraji zatímco u pole narostlém při 90°C (b) je tomu obráceně.

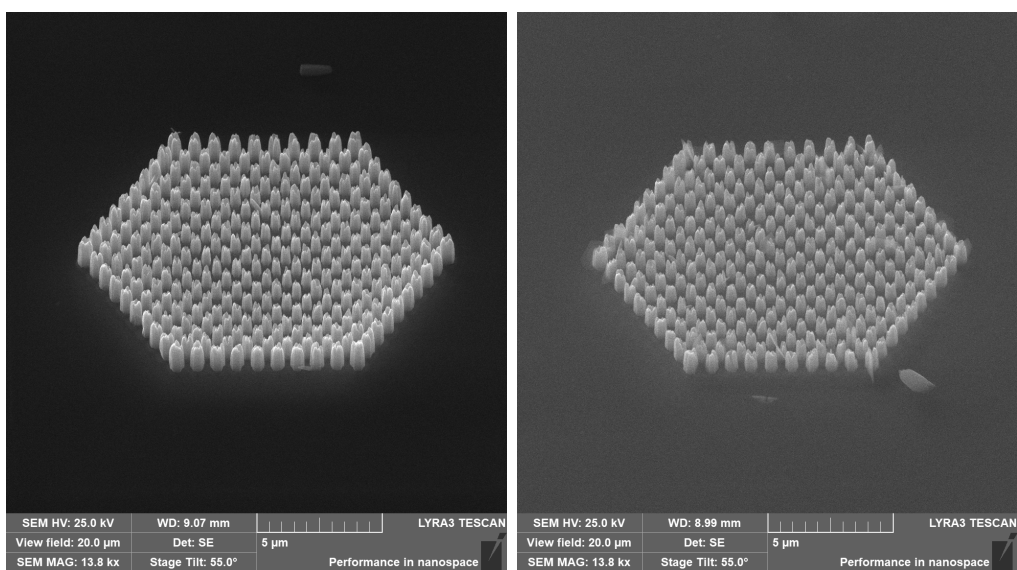
6.3.3 Čas

Celkem jsem nechal narůst tři vzorky s odlišnou dobou růstu 30 minut, 60 minut a 4 hodiny a také jsem pro porovnání použil vzorek připravený Kryštofem Synkem, který rostl 2 hodiny. Všechny vzorky byly narostlé při teplotě 80 °C. Se zvyšující se dobou růstu by se samozřejmě měla zvyšovat i výška narostlých nanotyček. Jak je vidět z Obr.19 a 18, platí tento předpoklad velmi dobře.

Opět zde také můžeme pozorovat vliv rozestupu nanotyček na jejich výšku. Nanotyčky s větším rozestupem by měly mít menší pokrytí a tím pádem by měly růst rychleji. Při nízkých dobách růstu to tak skutečně je, při dvouhodinovém růstu jsou však výšky nanotyček velmi podobné (s výjimkou těch s rozestupem 5 μm) a při čtyřhodinovém růstu je tato závislost opět patrná.

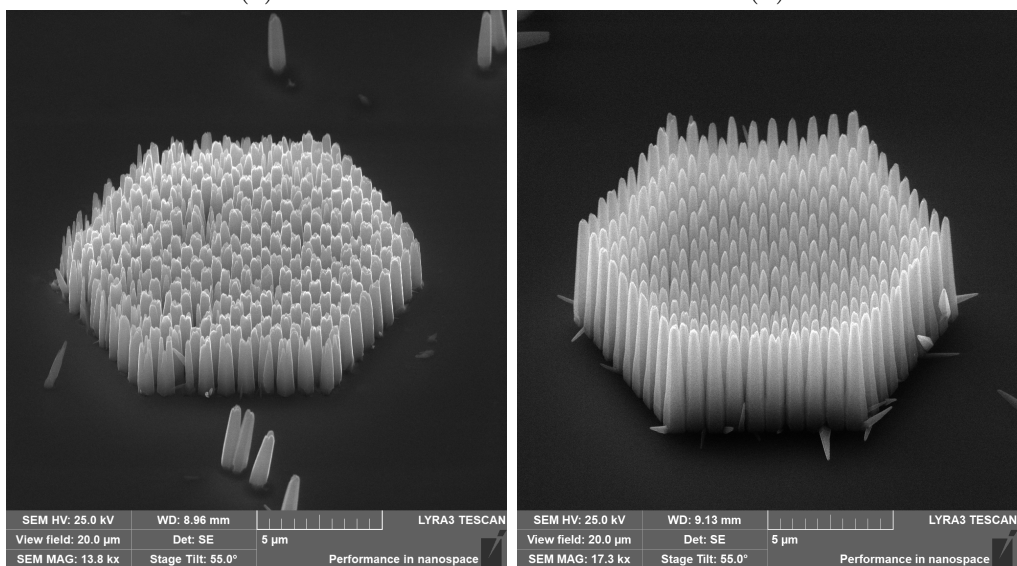


Obr. 18: Průměrná výška nanotyček v závislosti na rozestupech a době růstu.



(a)

(b)



(c)

(d)

Obr. 19: Periodická pole nanotyček narostlé při čtyřech různých dobách růstu: 30 min (a), 60 min (b), 120min (c) a 240 min (d).

6.3.4 Ostatní parametry

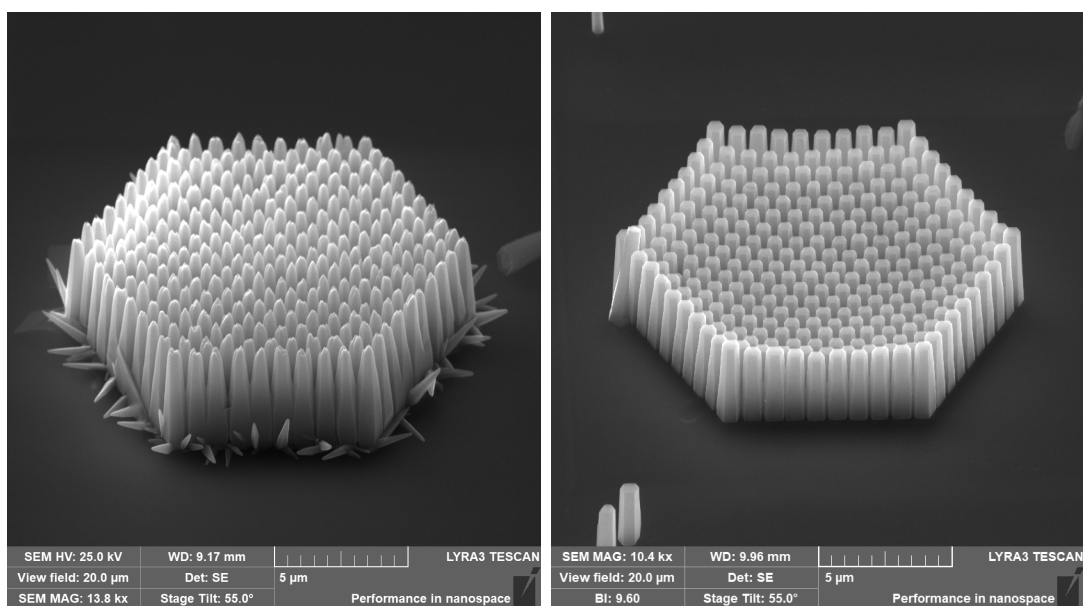
Mezi další parametry, které mohou růst ovlivnit, patří například teplotní gradient tj. rozdíl teplot na horní a spodní straně vzorku. Při všech mých experimentech

byl tento teplotní gradient $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, avšak experimenty provedené na ÚFE v dřívějších letech ukázaly, že teplotní gradient růst prakticky neovlivňuje.

Další parametr, který je možné měnit, je rychlost náběhu teploty tj. jak rychle se roztok ohřeje z pokojové teploty na teplotu požadovanou. Při většině experimentů byl náběh teploty $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, takže na výslednou teplotu se roztok zahřál zhruba po patnácti minutách. Při experimentu F263 byl však omylem nárůst teploty nastavený na vyšší hodnotu. Výsledkem bylo, že při srovnání s experimentem F259, který byl na ústavu proveden v minulosti a kromě jiného nárůstu teploty měl přesně stejné parametry, byly nanotyčky z experimentu 263 výrazně špičatější, než nanotyčky narostlé při pomalém nárůstu teploty viz. Obr.20. Důvod tohoto úkazu je zatím neznámý a je třeba ho potvrdit dalšími experimenty.

Nabízí se také otázka, jakým způsobem ovlivňuje růst koncentrace růstových jednotek. Koncentrace je přímo úměrná přesycení, jak je vidět ze vzorce 1, a vyšší přesycení znamená vyšší rychlost růstu nanotyček. Vyšší koncentrace růstových jednotek by navíc měla znamenat vyšší koncentrační gradient v ochuzené oblasti a tím pádem rychlejší transport růstových jednotek k nanotyčkám a tedy ještě rychlejší růst. Vliv koncentrace ve vsádkovém reaktoru již byl poměrně dobře zkoumán, např. [27], nicméně v průtokovém reaktoru zatím podrobně prozkoumán není.

Posledním parametrem, o kterém bych se chtěl zmínit, je pH roztoku. Průtokový mikro-reaktor na ÚFE má stěny vyrobené z hliníku a tedy vyšší pH by mohlo mít za následek leptání stěn a zanášení roztoku nečistotami. Zkoumat vliv pH na růst v průtokovém reaktoru tak není na současném reaktoru možné. Několik ostatních výzkumných skupin nicméně zjistilo, že změny v pH mohou mít při růstu ve vsádkovém reaktoru významný efekt na morfologii nanotyček. Abdulrahman et al. například popisuje, že při hodnotě $\text{pH} \approx 9$ nevznikají nanotyčky ale květinám podobné útvary [28].



(a)

(b)

Obr. 20: Nanotyčky narostlé s rychlým nárůstem teploty (a) jsou špičatější, než nanotyčky narostlé s pomalým nárůstem teploty (b).

6.4 Budoucí výzkum

V minulé části již bylo několik dalších možných zaměření na toto téma nastíněno. První z nich je potvrdit nebo vyvrátit vliv nárůstu teploty na tvar nanotyček. Dalším možným směrem je výzkum závislosti morfologie nanotyček na pH roztoku. Několik prací se již touto problematikou zabývalo, vždy ovšem pouze ve vsádkovém reaktoru. Z již zmíněných důvodů by však růst s vyšším pH nejspíše vyžadoval nový průtokový reaktor.

Zajímavým tématem je možnost kontroly přesycení při růstu v průtokovém reaktoru. Dvě pumpy u průtokového reaktoru umožňují skokově změnit koncentraci přímo během růstu. Tím by mohl být ovlivněn růst nanotyček nejen do axiálního směru, ale také do směru laterálního a dosáhnout tak kontroly nad morfologií vzrostlých nanotyček. Těmto tématům bych se případně věnoval ve svém budoucím výzkumném úkolu.

7 Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s problematikou interakce fokusovaných iontů svazků s pevnou látkou, základními chemickými a fyzikálními jevy při růstu nanostruktur ZnO metodou depozice z chemické lázně a následně tyto znalosti uplatnit při přípravě nanostruktur ZnO s kontrolovanou morfologií.

V první kapitole jsme se seznámili s jevy při růstu nanostruktur z chemické lázně, a to jak fyzikálními jako je nukleace, krystalizace nebo difuze, tak i těmi chemickými, zejména chemickou kinetikou. Poslední část první kapitoly byla věnována různým typům reaktorů, ve kterých může růst probíhat.

Druhá kapitola krátce shrnula poznatky o vlastnostech, zejména těch elektrických a optických, a představila konkrétní chemické reakce, ke kterým při růstu ZnO nanostruktur dochází.

Poslední kapitola teoretické části je věnována problematice interakce fokusovaných iontových svazků s pevnou látkou. Zde jsme si představili nejvýraznější jevy, ke kterým při interakci dochází, především odmílení a odprašování. Dále byly shrnuty základních fyzikální veličiny, kterými se tato interakce popisuje. Také zde byly představeny nejčastěji užívané ionty tj. He, Ne a Ga.

Po teoretické části, následuje část praktická, kde jsem získané poznatky zužitkoval při návrhu a provedení experimentů. První kapitola praktické části se zabývá popisem použitých přístrojů a metodiky přípravy substrátů, růstu nanotyčků a měření jejich výšky.

V poslední kapitole jsou představeny experimenty, které jsem provedl. Tyto experimenty se týkaly především vlivu teploty a doby růstu na výšku narostlých nanotyčků. Za tímto účelem jsem nechal vyrůst nanotyčky na několika vzorcích při různé teplotě a různě dlouhé době růstu. Dále jsou zde diskutovány vlivy těchto parametrů na růst nanotyčků a tyto úvahy jsou podpořené výsledky z provedených experimentů. Kromě těchto dvou hlavních parametrů se krátce vyjadřuji i ke vlivu jiných parametrů a experimentům provedeným jinými výzkumnými týmy.

Poslední část praktické části nastiňuje budoucí možné směry, kterými by se můj výzkum v tomto poli mohl zabírat. Nejslibnějším směrem se jeví závislost morfologie nanotyčků na koncentraci roztoku a jejích případných změnách při růstu.

S ohledem na výše uvedený obsah práce usuzuji, že jsem cíle práce splnil.

8 Použitá literatura

- [1] Kevin M McPeak. *Chemical Bath Deposition of Semiconductor Thin Films & Nanostructures in Novel*. PhD thesis, Drexel University, 2010.
- [2] Christo N. Nanev. 7 - theory of nucleation. In Tatau Nishinaga, editor, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, pages 315–358. Elsevier, Boston, second edition edition, 2015. ISBN 978-0-444-56369-9. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00007-1>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563699000071>.
- [3] Deniz Erdemir, Alfred Y. Lee, and Allan S. Myerson. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models. *Accounts of Chemical Research*, 42(5):621–629, 2009. doi: 10.1021/ar800217x. URL <https://doi.org/10.1021/ar800217x>. PMID: 19402623.
- [4] Xiaowei Wang, Kangli Li, Xueyou Qin, Mingxuan Li, Yanbo Liu, Yanlong An, Wulong Yang, Mingyang Chen, Jinbo Ouyang, and Junbo Gong. Research on mesoscale nucleation and growth processes in solution crystallization: A review. *Crystals*, 12(9), 2022. ISSN 2073-4352. doi: 10.3390/cryst12091234. URL <https://www.mdpi.com/2073-4352/12/9/1234>.
- [5] Makio Uwaha. 8 - growth kinetics: Basics of crystal growth mechanisms. In Tatau Nishinaga, editor, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, pages 359–399. Elsevier, Boston, second edition edition, 2015. ISBN 978-0-444-56369-9. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00008-3>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563699000083>.
- [6] Stephen A Morin and Song Jin. Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of zno nanowires seeded by dislocations in gan substrates. *Nano letters*, 10(9):3459–3463, 2010.
- [7] Novák Josef. Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz. 2008. URL <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.view.pdf>.
- [8] Joginder Singh Galsin. Chapter 1 - crystal structure of solids. In Joginder Singh Galsin, editor, *Solid State Physics*, pages 1–36. Academic Press, 2019. ISBN 978-0-12-817103-5. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817103-5.ch01>.

1016/B978-0-12-817103-5.00001-3. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128171035000013>.

- [9] Mohammad Vaseem, Ahmad Umar, and Yoon-Bong Hahn. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 5(1):10–20, 2010.
- [10] R. Yatskiv and J. Grym. Luminescence properties of hydrothermally grown ZnO nanorods. *Superlattices and Microstructures*, 99:214–220, 2016. ISSN 0749-6036. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.02.021>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603616300647>. 16th international conference on Defects, Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors.
- [11] Satyanarayana Talam, Srinivasa Rao Karumuri, and Nagarjuna Gunnam. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 2012.
- [12] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, oct 2009. doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501. URL <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [13] M Soosen Samuel, Lekshmi Bose, and KC George. Optical properties of ZnO nanoparticles. *Academic Review*, 16:57–65, 2009.
- [14] MNR Ashfold, RP Doherty, NG Ndifor-Angwafor, DJ Riley, and Y Sun. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films*, 515 (24):8679 – 8683, October 2007. ISSN 0040-6090. doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.122.
- [15] Lucille Giannuzzi and Frederick Stevie. *Introduction to Focused Ion Beams*. 12 2004. ISBN 9780387233130. doi: 10.1007/b101190.
- [16] a) Bruchhaus, Paul Mazarov, Lothar Bischoff, J. Gierak, and Andreas Wieck. Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: A review. *Applied Physics Reviews*, 4:11302, 01 2017.
- [17] John A. Notte. Charged particle microscopy: Why mass matters. *Microscopy Today*, 20(5):16–22, 2012. doi: 10.1017/S1551929512000715.

- [18] Sergio O. Martinez-Chapa, Arnaldo Salazar, and Marc J. Madou. Chapter 13.2 - two-photon polymerization as a component of desktop integrated manufacturing platforms. In Tommaso Baldacchini, editor, *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization*, Micro and Nano Technologies, pages 374–416. William Andrew Publishing, Oxford, 2016. ISBN 978-0-323-35321-2. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35321-2.00019-4>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323353212000194>.
- [19] Edward Cohen and E. J. Lightfoot. *Coating Processes*, pages 1–68. John Wiley Sons, Ltd, 2011. ISBN 9780471238966. doi: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921182203150805.a01.pub3>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.1921182203150805.a01.pub3>.
- [20] Vozár Michal. Charakterizace jednotlivých nanotyček zno. Master’s thesis, České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská., 2019.
- [21] ImageJ. URL <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>.
- [22] Ondřej Černohorský, Jan Grym, Hana Faitová, Nikola Bašinová, Šárka Kučerová, Roman Yatskiv, and Jozef Veselý. Modeling of solution growth of zno hexagonal nanorod arrays in batch reactors. *Crystal Growth & Design*, 20(5):3347–3357, 2020. doi: 10.1021/acs.cgd.0c00144. URL <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00144>.
- [23] Clément Lausecker, Bassem Salem, Xavier Baillin, and Vincent Consonni. Modeling the elongation of nanowires grown by chemical bath deposition using a predictive approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(48):29476–29483, 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08958. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08958>.
- [24] Clément Lausecker, Bassem Salem, Xavier Baillin, and Vincent Consonni. Implementing the reactor geometry in the modeling of chemical bath deposition of zno nanowires. *Nanomaterials*, 12(7), 2022. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano12071069. URL <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/7/1069>.
- [25] Synek Kryštof. Příprava nanotyček zno na substrátech modifikovaných fokusovaným iontovým svazkem. Master’s thesis, České vysoké učení technické v Praze. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská., 2022.

- [26] Janice E. Boercker, Jillian B. Schmidt, and Eray S. Aydil. Transport limited growth of zinc oxide nanowires. *Crystal Growth & Design*, 9(6):2783–2789, 2009. doi: 10.1021/cg900021u. URL <https://doi.org/10.1021/cg900021u>.
- [27] Clément Lausecker, Bassem Salem, Xavier Baillin, and Vincent Consonni. Effects of zinc nitrate and hmta on the formation mechanisms of zno nanowires on au seed layers. *Crystal Growth & Design*, 23(4):2941–2950, 2023. doi: 10.1021/acs.cgd.3c00068. URL <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00068>.
- [28] Ahmed F. Abdulrahman, Sabah M. Ahmed, Samir M. Hamad, Munirah A. Almessiere, Naser M. Ahmed, and S. Mohammad Sajadi. Effect of different ph values on growth solutions for the zno nanostructures. *Chinese Journal of Physics*, 71:175–189, 2021. ISSN 0577-9073. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.02.013>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0577907321000435>.