

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická

Katedra elektroenergetiky

Diplomová práce

Petr Fořt

PRAHA 2016

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická

Katedra elektroenergetiky

Diplomová práce

Příprava a charakterizace uspořádaných polí nanotyčinek
ZnO na substrátech upravených elektronovou litografií

Autor práce: Bc. Petr Fořt

Vedoucí práce: Ing. Jan Grym, Ph.D.

Konzultant: Ing. Jan Vaniš, Ph.D.

Školní rok: 2015/2016

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

katedra elektroenergetiky

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Petr Fořt**

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management
Obor: Elektroenergetika

Název tématu: **Příprava a charakterizace uspořádaných polí nanotyčinek ZnO na substrátech upravených elektronovou litografií.**

Pokyny pro vypracování:


1. Seznamte se s problematikou jednodimenzionálních polovodičových nanostruktur, jejich vlastnostmi, způsoby přípravy a potenciálními aplikacemi.
2. Seznamte se s nanodiagnostickým a nanotechnologickým přístrojem FIB-SEM-SIMS-GIS, který je k dispozici na pracovišti školitele.
3. Připravte vertikální pole nanotyčinek ZnO z vodných roztoků na substrátech paternovaných elektronovou litografií.
4. Charakterizujte elektrické a optické vlastnosti polí nanotyčinek ZnO. Popište vliv geometrie kontaktu a způsobu jeho depozice na elektrické transportní jevy na rozhraní kov-polovodič.

Seznam odborné literatury:


- [1] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho and H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4): p. 041301. 2005.
- [2] Z.L. Wang and J.H. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312(5771): p. 242-246. 2006.
- [3] H. Morkoc and U. Ozgur, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009: Wiley. 488 pages.

Vedoucí: Ing. Jan Grym, Ph.D.

Platnost zadání: do konce zimního semestru 2017/2018


doc. Ing. Zdeněk Müller, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 18. 4. 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne.....

Petr Fořt.....

Abstrakt

Cílem této práce bylo navrhnout ideální parametry pro tvorbu paternů pro růst uspořádaných polí ZnO nanotyčinek pomocí elektronové litografie, na těchto paternech vypěstovat ZnO struktury a stručně charakterizovat jejich optické a elektrické vlastnosti. Práce shrnuje problematiku přípravy paternů pomocí elektronové litografie na substráty vhodné k růstu ZnO. Nastihuje měření těchto struktur pomocí mikroskopu atomárních sil. Práce uvádí výsledky růstů ZnO nanotyčinek na paternovaných substrátech na epitaxní vrstvě ZnO a GaN v dávkovém reaktoru a reaktoru s kontinuálním průtokem. V experimentální části jsou uvedeny výsledky dosažené pomocí elektronové litografie, dále výsledky růstu ZnO struktur na mikro a nano paternech a výsledky měření fotoluminiscenčních spekter a elektrických vlastností struktur ZnO vypěstovaných na substrátech paternovaných elektronovou litografií.

Klíčová slova

Elektronová litografie, nanotyčinky ZnO, dávkový reaktor, mikroreaktor s kontinuálním průtokem, fotoluminiscenční spektrum

Abstract

Main goal of this thesis was to design the ideal parameters for creating patterns for the growth of ZnO nanorods arranged in arrays using electron beam lithography, grow of ZnO on these patterns and characterize their optical and electrical properties. This work summarizes the issues of preparation of patterns by using electron beam lithography on a substrate suitable for the growth of ZnO and outlines the measurement of these structures using atomic force microscope. The thesis presents results of the growth of ZnO nanorods on patterned substrates of the epitaxial layer of GaN and ZnO in a batch reactor and a continuous flow microreaktor. In the experimental section it presents the results made by electron beam lithography, the achievements of the growth of ZnO structures at the micro and nano patterns and results of photoluminescence spectra and electrical properties of ZnO structures grewed on substrates patterned by electron beam lithography.

Key words

Electron beam lithography, ZnO nanorods, batch reactor, microreaktor with continuous flow photoluminescence spectrum

Obsah

1. Úvod	11
2. Vypracování	12
2.1. Seznámení s přístrojem Tescan Lyra3	12
2.1.1. Elektronový mikroskop	12
2.1.2. Fokuzovaný iontový svazek - FIB	15
2.1.3. Systém vstřikování plynů - GIS	15
2.1.4. Nanomanipulátor	15
2.2. Elektronová litografie	16
2.2.1. Druhy rezistu a jeho nanášení	19
2.3. Vlastnosti ZnO	20
2.3.1. Oblasti využití ZnO	21
2.3.2. Metody získávání ZnO	23
2.3.3. Kontaktování polovodiče	25
2.4. Experimentální část	30
2.4.1. Nanášení rezistu	30
2.4.2. Pracovní prostředí přístroje Lyra3	30
2.4.3. Příprava grafiky	31
2.4.4. První vzorek – základní parametry	32
2.4.5. Druhá testovací grafika	35
2.4.6. Měření výsledků druhé grafiky	35
2.4.7. Navazování polí	36
2.4.8. Nanášení PMMA na GaN	41
2.4.9. Návrh grafiky pro testy v mikroreaktoru	42
2.4.10. Zjednodušená grafika	44
2.4.11. Grafika pro růst v dávkovém roztoku, lámání Si desek	46
2.4.12. Růst v dávkovém reaktoru	47
2.4.13. Růst v mikroreaktoru	53
2.4.14. Měření fotoluminiscenčního spektra	55
2.4.15. Měření elektrických vlastností ZnO struktur	60
2.4.16. Shrnutí zásadních výsledků	62
3. Výhled	65
4. Závěr	66
5. Literatura	67

1. Úvod

Cílem této práce je vytvořit pole nanotyčinek ZnO na substrátu paternovaném elektronovou litografií. Práce je součástí rozsáhlého projektu základního výzkumu nanotyčinek realizovaného na Ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd ČR (UFE AV).

Tato práce se v převážné většině zaměřuje na problematiku vytvoření vhodného paternu (vzoru) na substrátu, ve kterém by bylo možné nechat narůst pole nanotyčinek. Ve své teoretické části pojednává o problematice elektronové litografie, způsobech měření nanostruktur pomocí elektronového mikroskopu a mikroskopu atomárních sil (AFM). Dále se věnuje způsobům růstu struktur ZnO a oblastem jejich využití. V části experimentální se práce zabývá samotnou přípravou matice otvorů pro růst nanotyčinek. Růstem nanotyček z roztoků v dávkovém reaktoru a mikroreaktoru s kontinuálním průtokem. V poslední části se věnuje kvalitativnímu měření těchto polí elektronovým mikroskopem a měření elektrických a optických vlastností polí nanotyčinek.

2. Vypracování

2.1. Seznámení s přístrojem Tescan Lyra3

Přístroj Lyra3 od firmy Tescan je multifunkční přístrojová platforma schopná být osazena různými nanodiagnostickými a nanotechnologickými přístroji. Základem přístroje je rastrovací elektronový mikroskop.

Přístroj, který je k dispozici na UFE, je tedy osazen dvojicí detektorů sekundárních elektronů. Dále je přístroj osazen In-beam detektorem odražených elektronů, systémem na injektáž plynů GIS, fokusovaným iontovým svazkem FIB. A následně i detektorem SIMS umožňující hmotnostní spektroskopii, nanomanipulátorem pro práci se vzorky v mikroskopu. Disponuje také beam blankerem, který je schopen zaclonit elektronový svazek, a vakuovou propustí (load lockem), což je předávací komora pro stolek se vzorky.

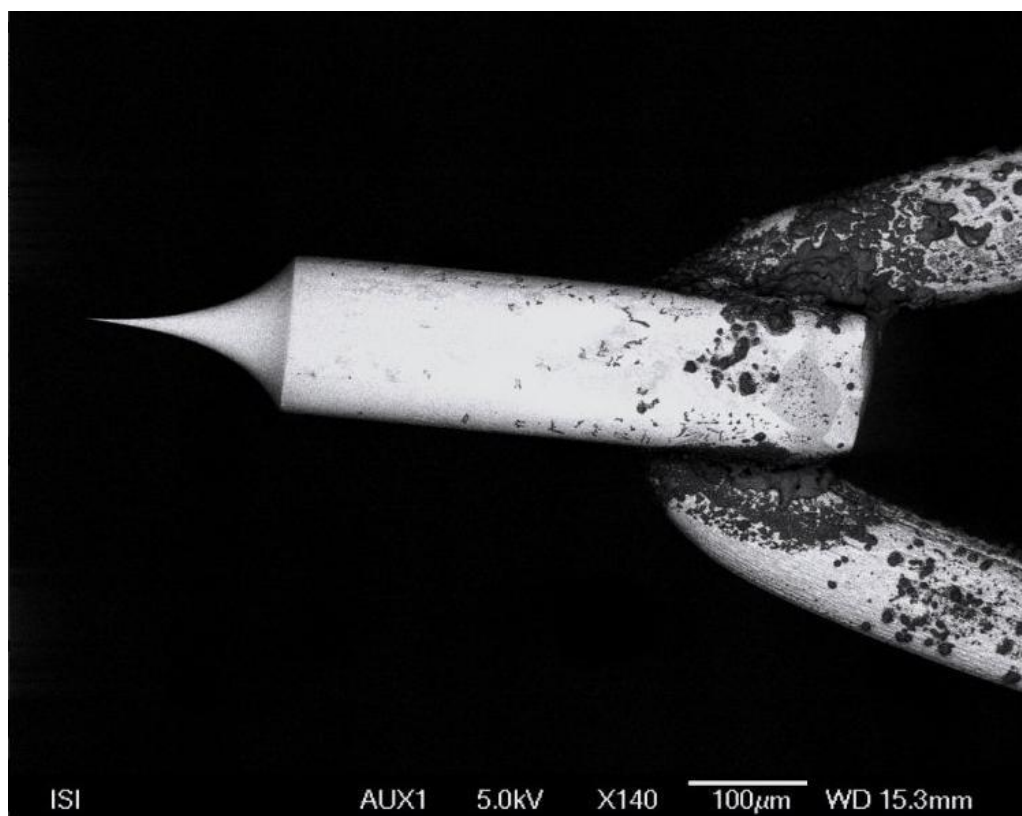
2.1.1. Elektronový mikroskop

Počátky elektronové mikroskopie sahají do třicátých až čtyřicátých let 20. století, kdy byly sestaveny první prototypy obou druhů elektronových mikroskopů - transmisní a rastrovací. Přístroj Lyra3 je vyroben firmou Tescan, která je pokračovatelem tradice výroby elektronových mikroskopů firmy Tesla.

Elektronový mikroskop je v principu složen z několika částí totožných svojí funkcí pro všechny elektronové mikroskopy. První nejdůležitější částí je katoda emitující elektrony. Dále je to tubus vedoucí od katody, ve kterém se nachází systém cívek fungujících analogicky jako optické čočky umožňující ostření a změnu průměru svazku. Dále bude tento systém značen jako čočky. Tubus spojuje katodu s tělem mikroskopu, nazývaným komorou, případně kotlem. V tomto kotli se nachází stolek pro upevnění vzorku, který umožňuje manipulaci se vzorkem. Jelikož je elektronový mikroskop vakuové zařízení, je prostor, kde se nachází elektroda, tubus i kotel, osazen systémem vývěv.

Lyra3 je, jak je uvedeno výše, rastrovací elektronový mikroskop. Obraz tedy zaznamenává pomocí jednoho ze čtyř detektorů elektronů tak, že postupně řádek po řádku rastruje vzorek. Pokud rozebereme vlastnosti mikroskopu Lyra3 podle výše uvedeného dělení mikroskopu, dostaneme následující výčet vlastností jeho součástí.

Katoda emitující elektrony je v tomto přístroji Schottkyho katoda, která je schopná pracovat s urychlovacím napětím 200 V až 30 kV a v celém tomto rozsahu je mikroskop schopný poskytovat kvalitní obraz s nízkým šumem. Ukázka katody používané v elektronových mikroskopech je na obrázku 1.



Obrázek 1: Ukázka katody používané v elektronovém mikroskopu [3]

Systém čoček je v tomto přístroji složen z následujících komponent - kondensor, centrovací cívkou, stigmátor, vychylovací cívkou, objektiv a mezičočky IML (intermediate lens). Průběh elektronového svazku mikroskopem je na obrázku 2.

Kondensor je magnetická čočka umístěná nejbližší ke katodě a její úlohou je kontrolovat množství elektronů, které se dostane dále do tubusu. Nastavení kondensoru ovlivňuje nejmenší možnou velikost svazku (spot size) a jeho intenzitu (beam intensity – BI).

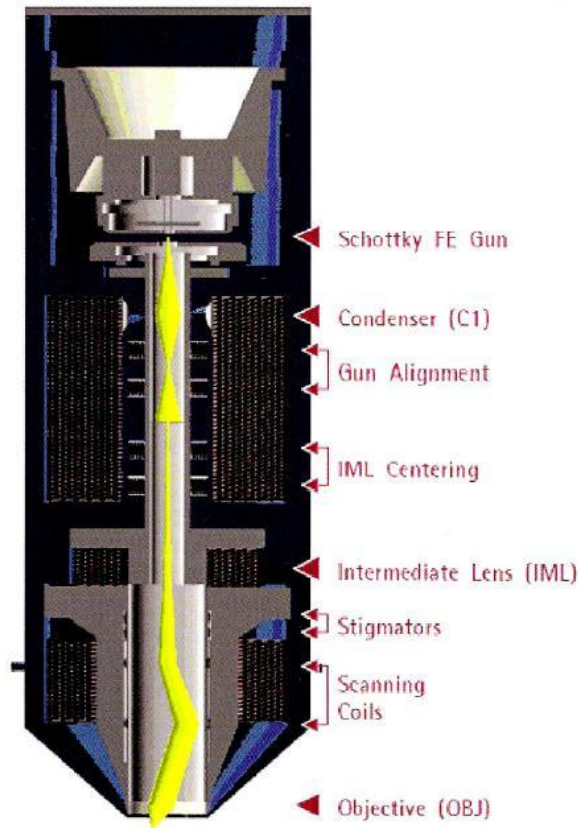
Centrovací cívkou se starají o to, aby svazek elektronů procházel středem tubusu. Pokud by svazek nebyl veden po optické ose tubusu, nebylo by možné využít plnohodnotně potenciál mikroskopu. Například by nebyly vůbec možné některé extrémní polohy vychýlení svazku, případně by mohla kolísat jeho intenzita v závislosti na vychýlení.

Stigmátor je magnetická čočka, které je navržena a používána ke kompenzaci astigmatismu.

Vychylovací cívkou jsou systémem magnetických čoček umožňujících vychylování elektronového paprsku do dvou směrů a tím jej posunovat po pomyslné matici skenovaných bodů.

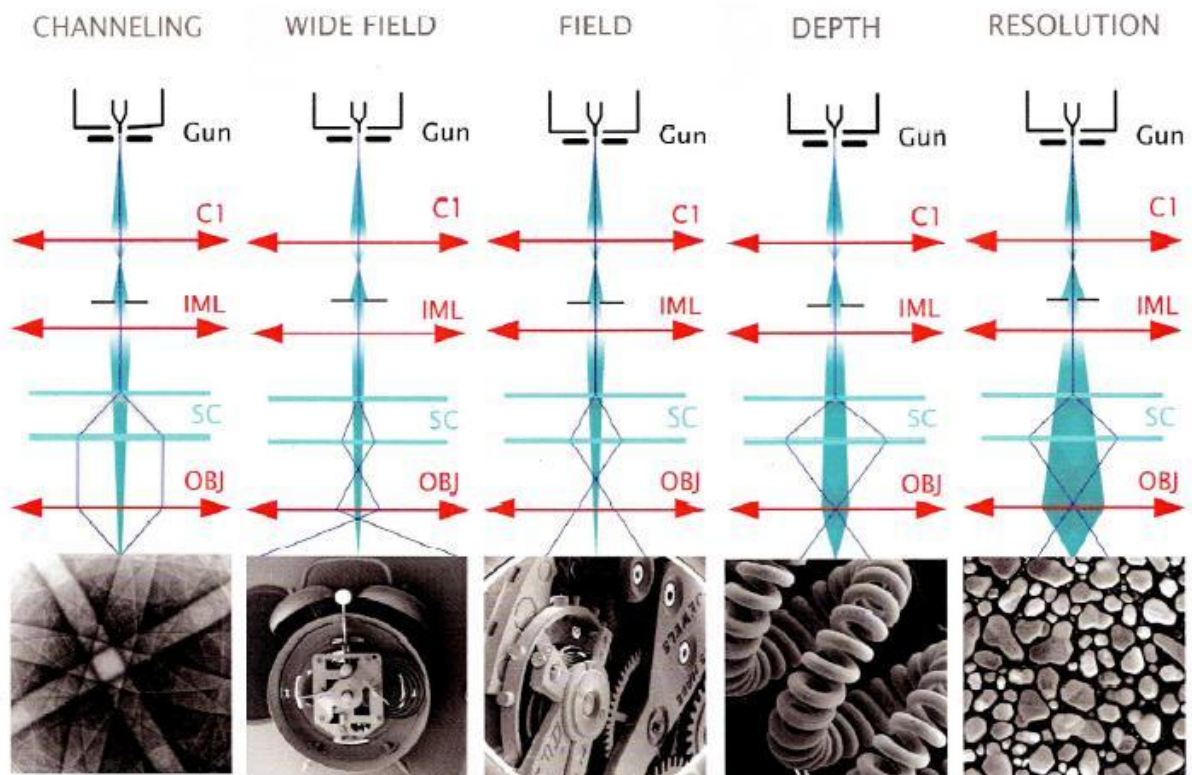
Objektiv je magnetická čočka, která se stará o formování výsledného elektronového paprsku, jeho nastavení závisí na pracovní vzdálenosti (WD).

IML je soustava magnetických čoček, která umožňuje změnu apertury, kterou svazek vstupuje do objektivu. Díky tomu je mikroskop schopen aktivně měnit průměr svazku, se kterým dále pracuje. To umožňuje použití mikroskopu v několika zobrazovacích režimech.



Obrázek 2: Průběh elektronového svazku soustavou čoček, přístroj Lyra3 [2]

Režimy zobrazení jsou následující: **Resolution** je mód pro zobrazení v co nejvyšším rozlišení. **Depth** je mód, který má zvýšenou hloubku ostrosti. **Field** je mód, který má rozšířené zorné pole. Další je režim **wide field**, který zobrazuje v extrémně velkém zorném poli s velkou hloubkou ostrosti. Posledním režimem je mód **channeling**, který umožňuje zkoumání krystalografické orientace povrchu krystalu o minimálním rozměru 100 μm . Průběhy svazku v jednotlivých modech jsou zobrazeny na obrázku 3.



Obrázek 3: Ukázky průběhu svazku soustavou čoček pro jednotlivé zobrazovací módy [2]

2.1.2. Fokusovaný iontový svazek - FIB

Fokusovaný iontový svazek v tomto přístroji pracuje s ionty galia. Systém navigace svazku je podobný jako v případě elektronového svazku. Technologie FIB umožňuje přímé odstranění materiálů jeho odprašováním, nebo ve spojení s GIS je možné pomocí FIB nanášet tenké vrstvy platiny, wolframu a oxidu křemíku. Když iontový paprsek dopadne na substrát, dojde k přenosu kinetické energie z kolize iontů a atomů povrchu. Pokud je energie větší než vazebné energie povrchu, dochází k uvolnění atomů z povrchu.

2.1.3. Systém vstřikování plynů - GIS

Vstřikování plynů je využíváno k dopravení plynu k povrchu vzorku. V této práci, respektive v celém projektu výzkumu nanotyčinek ZnO, se tento systém využívá k dopravení organické sloučeniny nesoucí atomy platiny nad povrch vzorku. Interakcí FIB a plynu nesoucího platinu dojde k rozpadu organických molekul a depozici samotné platiny na povrch vzorku. V projektu se s touto technologií počítá pro vytváření kontaktů pro měření elektrických vlastností nanotyčinek.

2.1.4. Nanomanipulátor

Nanomanipulátor v přístroji Lyra3 dovoluje manipulaci se vzorkem mikrometrických rozměrů. V projektu tyčinek ZnO se bude nanomanipulátor využívat ve dvou hlavních aplikacích. V první z nich bude nanomanipulátor použit jako kontakt, kdy se přes koloidní grafit (grafitovou vločku) s jeho pomocí proměří elektrické vlastnosti pole nanotyčinek. Druhou aplikací bude po náhodném rozmístění nanotyčinek po substrátu

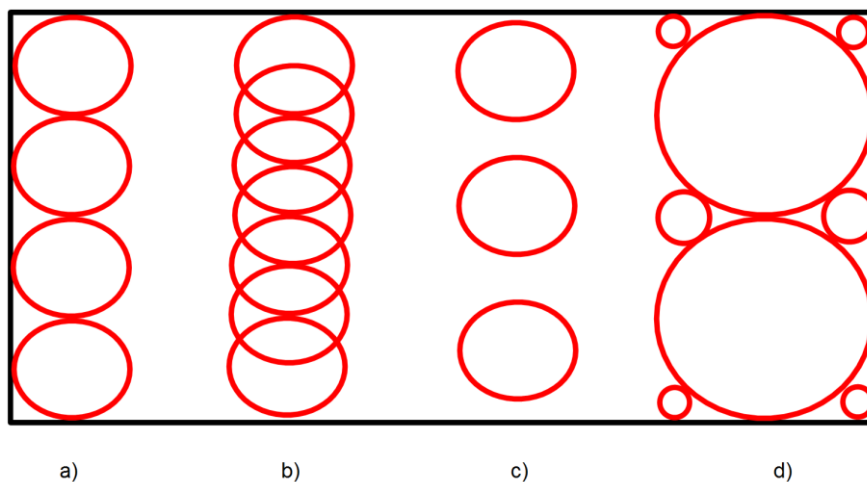
přemístění jedné tyčinky na jiné místo, na kterém bude možné provést kontaktování pomocí systému GIS a FIB.

2.2. Elektronová litografie

Elektronová litografie jako vědní obor vznikala spolu se zdokonalováním elektronových mikroskopů. Hlavní rozvoj této technologie začal v sedmdesátých letech 20. století, kdy se elektronová litografie měla začít používat pro výrobu masek pro polovodičový průmysl. Tato cesta se nějakou dobu jevila jako slepá a elektronové litografy nebyly schopny konkurovat ostatním metodám na výrobu polovodičových součástek. V poslední době ale dochází, vzhledem ke změně požadavků na parametry polovodičových součástek, k jejich návratu. Jedním z důvodů je například jejich rozlišení, které je schopné dosáhnout jednotek nm [28].

Nicméně výhody elektronové litografie se ukázaly například ve výrobě hologramů, kdy jsou v průmyslu používané litografy schopné dosahovat běžně rozlišení 500 000 DPI, což odpovídá nejmenšímu pixelu 50 x 50 nm. V laboratorních podmínkách je pak možné dosahovat rozlišení v jednotkách nanometrů. Elektronové litografy se rozlišují na dva základní druhy - litograf s gaussovským svazkem a litograf s modulovaným svazkem.

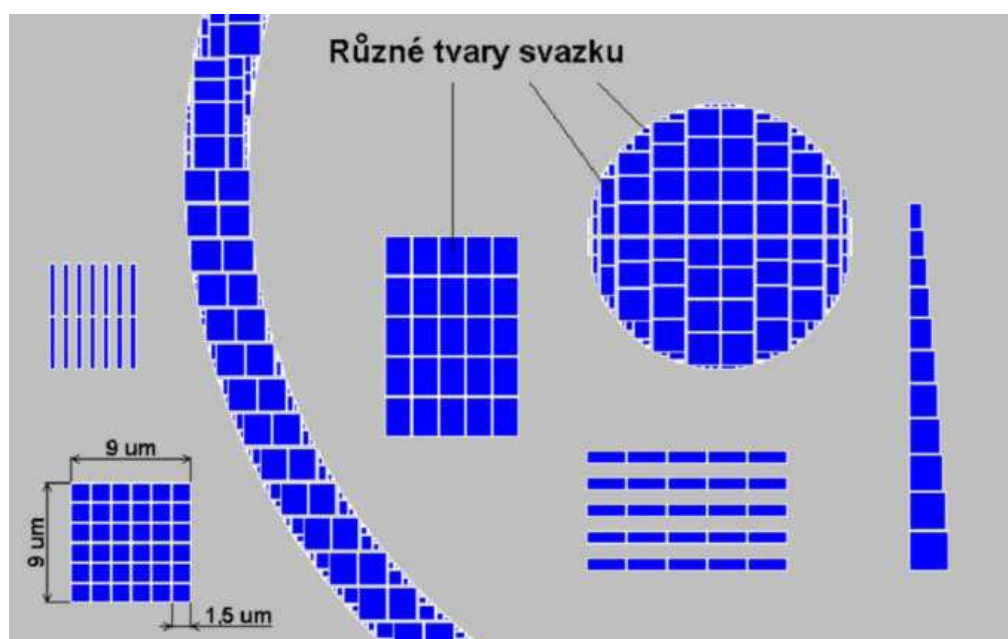
Litograf s gaussovským svazkem je jednodušší z obou druhů litografů, k zápisu informace používá svazek elektronů s gaussovským průběhem. Jsou dva hlavní způsoby zápisu tímto druhem litografu. První je takový, že elektronový svazek s neměnnou velikostí rastruje požadovaný tvar řádek po řádku a osvětluje každé místo po definovaný čas (obrázek 4a, b, c). V tomto případě je potřeba v softwaru litografu nastavit vhodně parametr překryvu jednotlivých osvětlovaných polí, tedy o kolik procent velikosti pole se má dál exponovat další pole. Druhou možností je, že je svazek elektronů v průběhu expozice fokusován a rozostřován podle toho, jak velkou plochu je potřeba osvětlit (obrázek 4d). Spolu se změnou průměru svazku se musí měnit i čas, po který jsou jednotlivá pole osvětlována.



Obrázek 4: Náčrt expozičních polí gaussovského litografu, a) posuv pole 100 %, b) posuv pole 50 %, posuv pole 130 %, d) expozice pomocí různě velkých polí

Oproti tomu litograf s modulovaným svazkem používá ve své soustavě čoček mechanickou čtvercovou aperturu, pomocí které se z gaussovského profilu elektronového svazku vybere místo, kde je svazek nejvíce homogenní a s tímto čtvercovým průřezem svazku se dále pracuje.

Litograf má ve svém softwaru uložená různá nastavení čoček tak, aby byl schopen čtvercový profil svazku upravit na čtyřúhelník o délce strany v rozmezí 50 nm až několik mikrometrů. Díky této vlastnosti si software litografu rozdělí data na soubor čtverců a obdélníků různých rozměrů a dále exponuje postupně tato pole. Ukázka rozdělení grafiky na jednotlivá expoziční pole je zobrazena na obrázku 5.



Obrázek 5: Ukázka dělení obrazu na jednotlivá expoziční pole u litografu s modulovaným svazkem [1]

Typickým zástupcem litografu s modulovaným svazkem je litograf české výroby značky Tesla řady BS 600, který je schopen vytvářet struktury na materiály o rozměru až 4“ a zpracovávat desítky GB dat v řádu hodin. Tento litograf pracuje s urychlovacím napětím 15 kV, proudovou hustotou v jednotkách $A \cdot cm^{-2}$ a využívá expoziční dávky v jednotkách $\mu C/cm^2$.

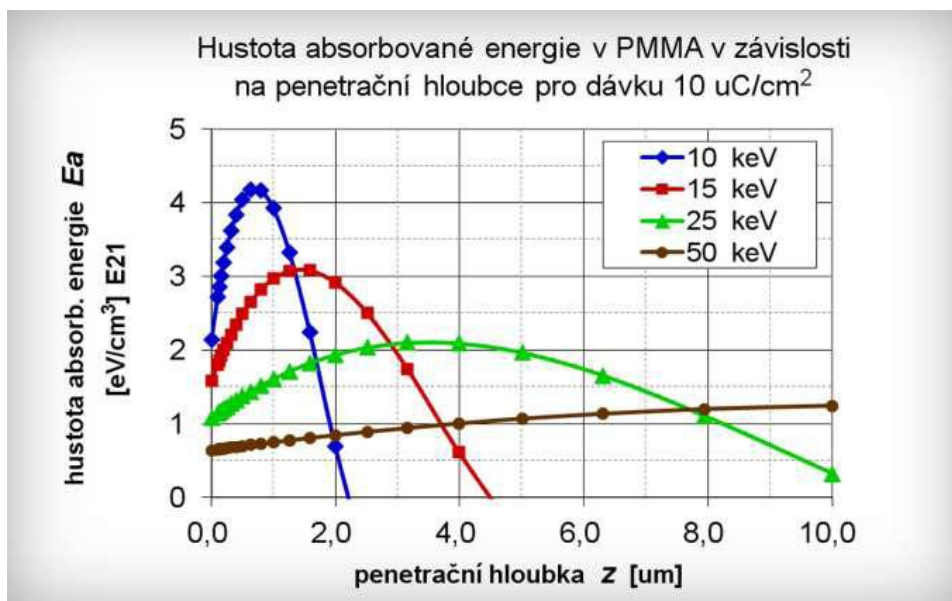
Litograf dostupný na UFE je litograf s gaussovským svazkem s neměnnou velikostí svazku během expozice, je schopen zpracovávat pouze jednoduché data velikosti jednotek MB a velikosti stovek μm . Je schopen pracovat s urychlovacím napětím v celém svém rozsahu (200 V – 30 kV). Jeho proudová hustota je ve stovkách $A \cdot cm^{-2}$ a využívá expoziční dávky ve stovkách $\mu C/cm^2$.

Při zápisu dat pomocí elektronové litografie se využívá netermální interakce materiálu citlivého na elektrony a elektronový paprsek. Elektrony při průchodu tenkou vrstvou sensitivního materiálu interagují s jeho atomy a molekulami a vytváří tím obrazový záznam, který je možné později zobrazit pomocí vyvolání. Šíření elektronů látkou lze

popsat pomocí několika základních druhů rozptylu. Rozptyl je dále závislý na druhu a tloušťce ozařovaného materiálu a energii elektronů.

Jednotlivé rozptyly jsou následující: **Dopředný rozptyl** vyžaduje schopnost elektronů o určité energii proniknout do ozařované látky při kolmém osvětlení. V rezistu z PMMA je dolet elektronů při 15 keV 4,38 μm , při 50 keV pak 36 μm .

Energie elektronů se při pohybu v rezistu absorbuje nelineárně, průběhy absorpce jsou zaneseny v grafu 1.

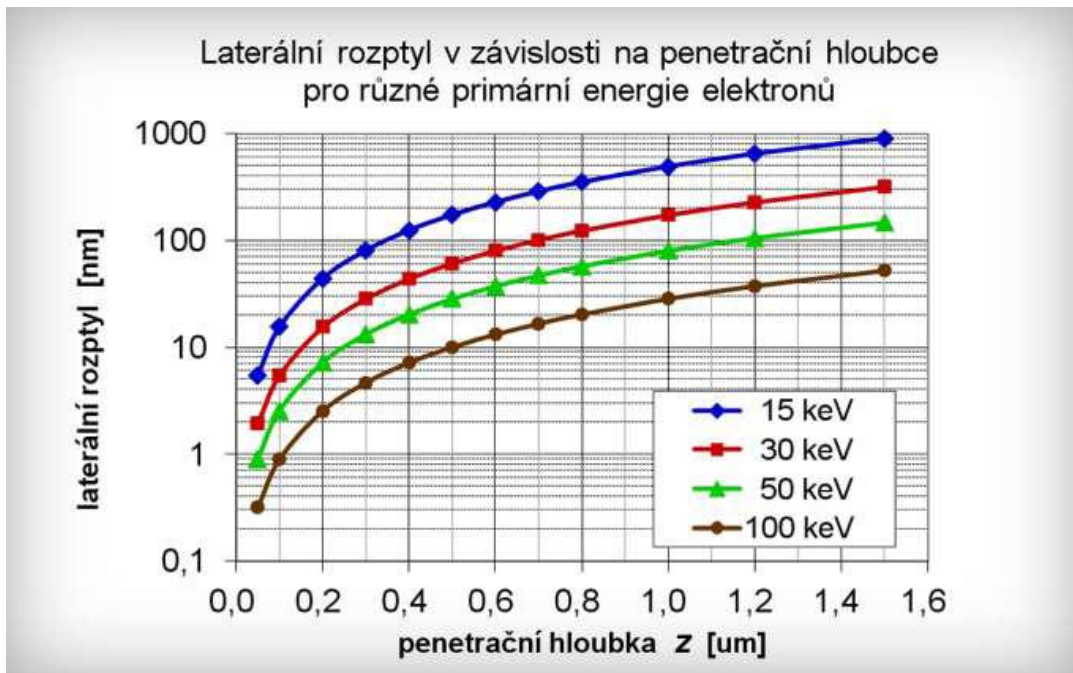


Graf 1: Hustota absorbované energie v PMMA v závislosti na penetrační hloubce pro dávku 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [1]

Dalším druhem rozptylu elektronů v rezistu je **laterální rozptyl**, tento druh rozptylu přímo ovlivňuje rozlišení výsledného obrazu. Boční rozptyl je dán vztahem mezi hloubkou průniku elektronů a jejich počáteční energií.

$$\sigma = 0,9 \left(\frac{z}{E_0} \right)^{1,5} \quad (1)$$

Kde z je hloubka průniku v nm a E_0 je počáteční energie elektronů v keV. Průběh laterálního rozptylu je zanesen v grafu 2.



Graf 2: Laterální rozptyl v závislosti na penetrační hloubce pro různé primární energie elektronů

Poslední mechanismus rozptylu je zkreslení obrazu pomocí **sekundárních a zpětně odražených elektronů**. Při průchodu látkou a interakci s podložkou dochází ke generaci sekundárních elektronů, nebo k odrazu elektronů. Energie sekundárních elektronů při tomto druhu rozptylu je v řádu jednotek až desítek eV, jejich dolet v materiálu je tedy v jednotkách nm a v našem případě ho můžeme zanedbat. Energie odražených elektronů je velice blízká energii primárních elektronů a tím pádem je jejich působení z hlediska elektronové litografie v látce rizikovější. Generace sekundárních elektronů je závislá na protonovém čísle ozářeného materiálu - čím vyšší je protonové číslo, tím je vyšší pravděpodobnost generace sekundárních elektronů. Pro v průmyslu nejčastěji používaný substrát (podkladový materiál) - křemík je koeficient generace sekundárních elektronů 0,4.

2.2.1. Druhy rezistu a jeho nanášení

Jako elektronový rezist se používá tekutý polymethylmethakrylát zkráceně PMMA. PMMA je v podstatě plexisklo a pro jeho zkapalnění se používá ředidlo, anyzol nebo chlorobenzen. Podle stupně naředění lze ovlivnit hustotu výsledného roztoku.

Hustota elektronového rezistu je důležitá při jeho nanášení. Nanášení elektronového rezistu probíhá tak, že se na spincoater připevní substrát, na který chceme rezist nanést. Podle velikosti vzorku se na substrát pipetou nalije tekuté PMMA a substrát se roztočí tak, aby došlo k rovnoměrnému roztažení vrstvy PMMA po celé ploše. Nanesený vzorek se pak musí usušit, tedy zbavit PMMA ředidla, aby došlo k jeho vytvrzení. Možné způsoby vypečení ředidla jsou buď umístit substrát s PMMA do horkovzdušné trouby, nebo na vyhřívanou desku s přesnou regulací teploty (hot-plate). Tím dojde k odstranění ředidla.

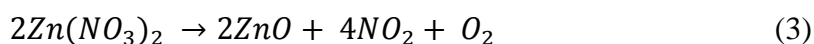
Tloušťka nanosené vrstvy se dá ovlivnit buď hustotou rezistu, nebo rychlostí otáček. Typické hodnoty jsou stovky nanometrů až jednotky mikrometrů pro otáčky v rozmezí 1000 – 6000 otáček za minutu, a to pro průmyslově dodávané rezisty.

Typicky se elektronové rezisty rozlišují na dva druhy. Rezist, při jehož interakci s elektrony dochází k degradačnímu procesu a po vyvolání dojde k vymytí osvícených částí, je označován jako pozitivní rezist. Pokud při interakci dojde k zesílení vazeb v polymeru a po vyvolání dojde k odmytí neosvícených částí, je tento rezist označován za negativní. Existují i druhy obojetného rezistu, které jsou schopny chovat se jako pozitivní i negativní rezist v závislosti na expoziční dávce.

Vyvolání rezistu pak probíhá následovně - exponovaný vzorek se vloží do vývojky a po stanoveném čase se buďto vloží do roztoku, který vyvolávání zabrzdí a pak se osuší, nebo se rovnou osuší. V průmyslové výrobě hologramů pomocí elektronové litografie se jako vývojka používá směs acetonu a etanolu v poměru 50 : 50 a dále se grafika pouze osuší na spincoateru. V laboratorních podmínkách se používá speciální vývojka dodávaná výrobcem spolu s rezistem a vzorek se po vyvolání namáčí do ustalovače a následně osuší stlačeným dusíkem.

2.3. Vlastnosti ZnO

ZnO je dvousložková chemická sloučenina. V přírodě se oxid zinečnatý vyskytuje ve formě krystalické látky zvané zinkit. Jedná se o běžně rozšířený minerál nacházející se převážně v místech těžby železné rudy či v místech s dřívější sopečnou činností. V laboratorních podmínkách se ZnO používá ve formě prášku bílé barvy. Oxid zinečnatý pro laboratorní použití se nezískává přímo z jeho přírodní formy (zinkitu), ale z jiných sloučenin nebo spalováním zinku. Jak uvádí Štefka [8], ZnO se dá připravit z hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého. Dále následuje výčet chemických reakcí pro získání ZnO.

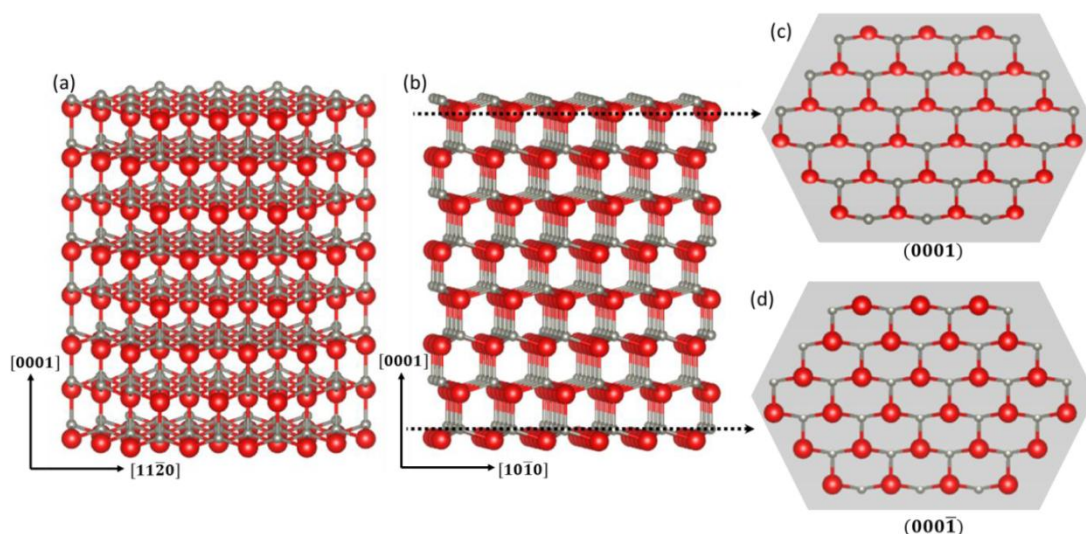


V průmyslu se používá jen metoda spalování zinku (rovnice 4).

Vlastnosti ZnO jako polovodiče jsou následující. Oxid zinečnatý je $II^b - VI$ polovodič typu n , za standardních podmínek je jeho zakázaný pás široký 3,37 eV. Dalším charakteristickým znakem je velká vazebná energie páru elektron-díra, která je za standardních podmínek 60 meV [10].

ZnO krystalizuje v závislosti na okolních podmínkách ve třech druzích struktur. Nejběžnější je šesterečná struktura, do které ZnO roste za běžného atmosférického tlaku. Za vysokého tlaku je možné dosáhnout růstu ve struktuře kamenné soli. V případě,

kdy necháme ZnO růst na substrátu s kubickou strukturou, je možné dosáhnout u ZnO rovněž struktury kubické [4]. Na obrázku 6 je znázorněna šesterečná struktura ZnO v pohledech v několika rovinách.



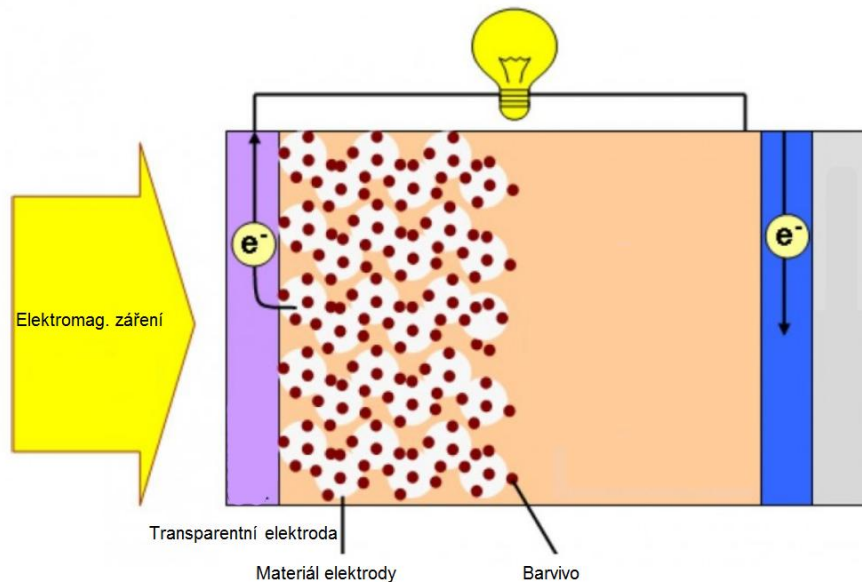
Obrázek 6: Šesterečná struktura ZnO, atomy zinku jsou vyznačeny šedou barvou a atomy kyslíku barvou červenou, a) znázorňuje pohled podél osy $[10\bar{1}0]$, b) je pohled na strukturu ZnO podél osy $[11\bar{2}0]$, c) a d) jsou pak pohledy na ZnO v rovinách $[0001]$ a $[000\bar{1}]$ [9]

2.3.1. Oblasti využití ZnO

Oxid zinečnatý se v průmyslu používá v současné době v podobě bílého prášku, kdy se často využívá právě jen kvůli své barvě jako bílý pigment do barev. Další použití je opět v jeho práškové formě a to přidávání do povrchových uprav materiálu jako UV ochrana. Průmyslové použití pro krystalické struktury zatím není rozšířeno, jelikož v současné době není dokonale zvládnuto pěstování těchto struktur a také nejsou ještě dokonale prozkoumány všechny vlastnosti těchto krystalických ZnO struktur. Vzhledem k známým faktům o ZnO, popsaných výše, jako šířka zakázaného pásu za pokojové teploty 3,37 eV a excitonová vazebná energie rovněž za pokojové teploty 60 meV, nabízí tento materiál svoje budoucí uplatnění v řadě aplikací.

Jako první možnost aplikace krystalického ZnO je ve **světelných diodách** (LED). Šířka zakázaného pásu 3,37 eV odpovídá vlnové délce 375 nm, tedy vlnové délce na pomezí UV a viditelné oblasti spektra. Tato aplikace by měla být do budoucna velkým přínosem, protože s nároky na snížení energetických nákladů na osvětlení se zvyšuje podíl LED svítidel. Současná LED svítidla mají problém přiblížit se jejich spektrem k spektru denního světla, získání modrého zdroje LED s možností snadné průmyslové výroby by celkově mohlo zlepšit skladbu spektra LED světelných zdrojů.

Další možností využití krystalického ZnO je jeho použití v generaci elektrické energie pomocí solárních článků, kdy je možné použít nanokrystaly (ideálně nanotyčinky [9]) jako barvivo do barvívem senzitivovaných (Grätzelových) solárních článků. V tomto druhu solárního článku dochází k interakci barviva s elektromagnetickým zářením, barvivo vygeneruje elektron, který jen následně putuje k anodě. Schéma Grätzelového článku je naznačeno na obrázku 7.



Obrázek 7: Znárodnění Grätzelova (barvívem senzitivovaného) solárního článku [11]

Solární články tohoto typu jsou v porovnání s články na křemíkové bázi méně efektivní, rekord profesora Grätzela z roku 2013 je 14,1 % [12]. Teoretický limit přeměny dopadající světelné energie na energii elektrickou u solárních článků na bázi křemíku je 29,4. V reálné situaci jsou u běžně používaných článků účinnosti kolem 10 % a články na bázi křemíku dosahují lepších výsledků než barvívem senzitivované články. Náklady na výrobu barvívem dopovaných solárních článků jsou však nižší a jejich mechanická odolnost je vyšší. Ve výsledku by měly být Grätzelovy solární články daleko příznivější pro komerční použití.

Jednou z dalších možností je použití struktur krystalického ZnO jako **senzory**, kdy se pole nanotyčinek dají použít jako detektory určitých plynů. Tyčinky ZnO mají velký potenciál v detekování nízkých hladin následujících plynů: NO₂, NH₃, NH₄, CO₂, H₂, H₂O, O₃, H₂S, C₂H₅OH [20]. Kdy měření přítomnosti plynu probíhá sledováním změny vodivosti tyček. Za běžných podmínek dochází na povrch tyčinek k adsorpci kyslíku, do této vazby se zapojí valenční elektron ZnO. Při zvýšení koncentrace plynů reagujících s kyslíkem dojde k uvolnění kyslíku se ZnO, tím dojde k zániku vazby valenčního elektronu a tím se zvýší vodivost ZnO. Takto fungující detektory jsou schopné měřit velmi malé změny koncentrace plynů.

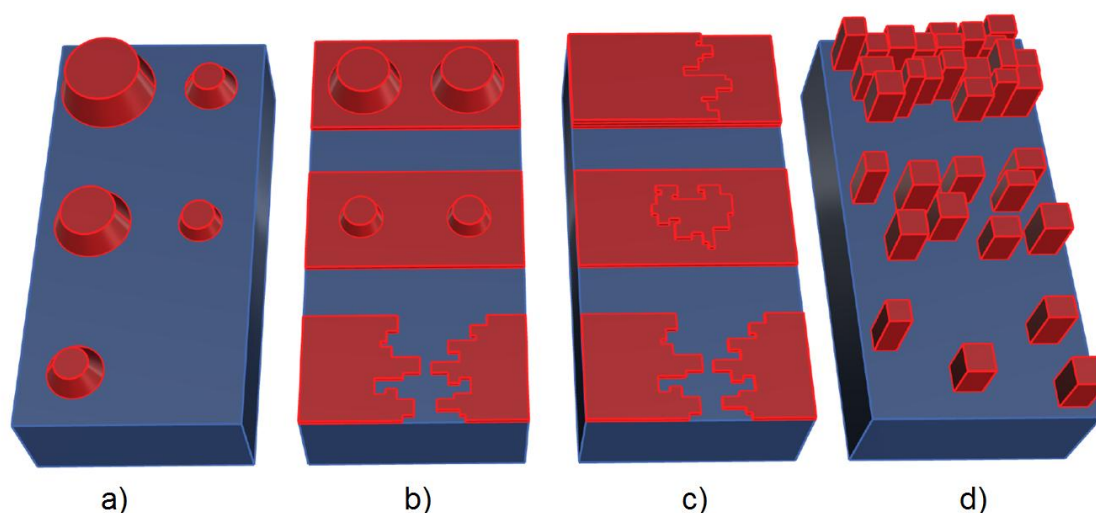
Za zmínku stojí ještě využití krystalického ZnO vycházející z jeho dipolového uspořádání (je vidět na obrázku 6(b)). Vzhledem tomuto uspořádání vykazuje ZnO permanentní

dipólový moment, díky kterému při deformaci ZnO dochází ke generaci napětí na krystalu. Z této vlastnosti plyne možnost využití jako například **piezoelektrické nanogenerátory** [25]. Této vlastnosti lze využít i z opačného pohledu, tedy, když na krystalické ZnO přivedeme napětí, dojde k jeho deformaci a to se dá využít například pro tvorbu mikro posuvů.

2.3.2. Metody získávání ZnO

Metod růstu ZnO je hned několik (z plynné fáze, kapalně fáze a z pevné fáze) a tyto metody se pak ještě dále dělí v závislosti na nastavení jednotlivých parametrů. Dále budou uvedeny jen dva hlavní způsoby přípravy krystalických ZnO struktur. Metoda **depozice z plynné fáze** používaná převážně v průmyslu a metoda **růstu v roztoku**.

Při všech výše uvedených typech růstu tenkých vrstev a nanostruktur je nejrozšířenějším druhem růstu růst epitaxní. Při epitaxním růstu dochází k transportu růstových jednotek a k jejich zabudování do krystalické struktury substrátu. Různé mechanismy růstu epitaxních vrstev jsou na obrázku 8.



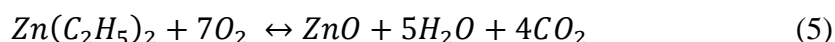
Obrázek 8: Ukázka možností růstu epitaxní vrstvy, jednotlivé řádky představují vývoj růstu útvarů v čase, a) Volmer-weberův ostrůvkový růst, b) Stranski-Krastanov kombinovaný růst vrstev a ostrůvků, c) Frank van der Merveův růst vrstev, d) růst do tvaru sloupků [7]

Růst epitaxní vrstvy je ovlivněn druhem substrátu, na kterém roste. Rozlišuje se růst na substrátu stejného materiálu **homoepitaxe** a růst na odlišném substrátu **heteroepitaxe**. Homoepitaxe je vhodná k použití v případech, kdy je nutné nechat narůst vrstvu stejného materiálu, jako je substrát, ale zvýšit její kvalitu oproti substrátu nebo strukturu dopovat atomy příměsí. Heteroepitaxe se používá v podobných případech jako homoepitaxe s tím rozdílem, že se využije v případech, kdy je z nějakého důvodu nemožné nebo neekonomické použít substrát ze stejného materiálu [14].

Růst ZnO z plynné fáze je nejrozšířenějším průmyslovým způsobem růstu ZnO. Jedním způsobem přípravy ZnO je růst v trubkové peci, kde je v určité vzdálenosti od sebe

umístěn zdroj ZnO (prášek ZnO) a substrát pro růst epitaxní vrstvy. Práškový ZnO je ohříván, dokud se nezačne odpařovat. Plynný ZnO je proudem inertního plynu (typicky argon) unášen do míst, kde se nachází substrát. Nad substrátem je oxid zinečnatý v plynné fázi ochlazen a dochází k jeho krystalizaci.

Další možností získání struktur ZnO z plynné fáze je využití metalorganických prekurzorů. Tento způsob se nazývá **MOVPE** (Metalorganic vapour phase epitaxy) a typickým prekurzorem pro tuto metodu je diethylzinek $[Zn(C_2H_5)_2]$. Proces oxidace diethylzinku probíhá ve vakuové komoře. Před zahájením růstu se komora vyčerpá na 10^{-4} Pa, při samotném růstu je pak tlak v komoře řádově 100 Pa [16]. Rovnice pro vznik ZnO při metodě MOVPE následuje (rovnice 5) [21].

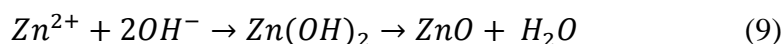
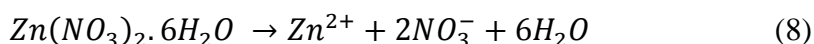
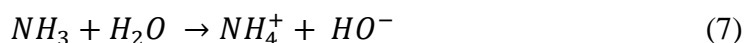
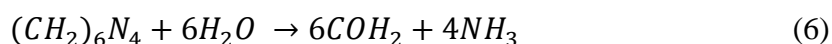


Jednou z dalších možností růstu je metoda **pulzní laserové depozice** – PLD. ZnO struktury jsou z plynné fáze získávány opět za sníženého tlaku pomocí výkonného pulzního laseru, kdy se pomocí ablace ZnO z terče vytvoří jeho plynná fáze a na substrátu pro růst nanostruktur pak krystalizuje ZnO.

Jelikož u všech zmíněných metod růstu ZnO struktur z plynné fáze je zapotřebí pracovat s velice čistými materiály, typická potřebná čistota materiálů je 99,9999 %, a všechny druhy růstu také vyžadují velké energetické nároky a pracují za sníženého tlaku, takže je nutné i použití vakuových aparatur. Proto jsou tyto metody vysoce nákladné. Jako ekonomičtější a jednodušší se používají metody založené na růstu z roztoku, které jsou schopny i přes svoji menší náročnost poskytnout vrstvy a nanostruktury srovnatelné kvality.

Růst ZnO struktur z roztoku probíhá tak, že při chemické reakci prekurzorů v deionizované vodě dochází k uvolňování iontů zinku a skupin OH^- z prekurzorů a při vhodných koncentracích dochází ke krystalizaci ZnO, ať už na substrátu, nebo i objemově v celém roztoku.

Jedněmi z nejčastěji používaných prekurzorů jsou hexamethylteramin ($(C_6H_{12}N_4)$) a nitrát zinku ($Zn(NO_3)_2$). Samotný růst pak popisují následující rovnice (6 – 9) [17]. Nejprve popisují vznik OH^- skupin (rovnice (6 a 7)), rovnice 8 popisuje vznik Zn^{2+} a rovnice 9 popisuje reakci vedoucí ke vzniku molekul ZnO [17], [22].

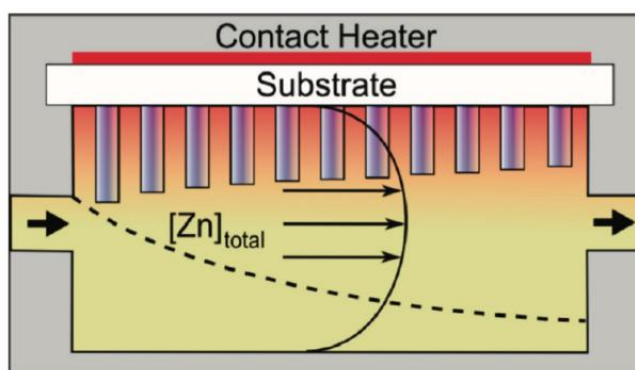


Výše popsané reakce vedoucí ke vzniku ZnO a samotný růst struktur ZnO probíhají za teplot typicky do 100 °C, což je několikrát (až desetkrát) nižší teplota než teploty používané u růstu z plynné fáze.

Hydrotermální růst může probíhat v dávkovém reaktoru nebo v reaktoru s kontinuálním průtokem. Na UFE se historicky používal růst v dávkovém reaktoru a v současné době (akademický rok 2015/16) probíhá na UFE výzkum průtokového mikroreaktoru.

Růst v dávkovém reaktoru je jednodušší, kdy se po smíchání prekursoru a deionizované vody nádoba uzavře a za stálé teploty se nechá růst probíhat. Při takovémto způsobu pěstování struktur dochází na substrátu i v roztoku k tvorbě krystalických nanostruktur ZnO (druh růstů je závislý na koncentraci prekursorů a jeho zkoumání není předmětem této práce). V průběhu nukleace a růstu dochází k poklesu koncentrace ZnO v roztoku a k postupnému poklesu rychlosti růstu.

Oproti růstu v dávkovém reaktoru umožňuje růst v průtokovém mikroreaktoru po celou dobu růstu (několik hodin) udržovat stálou koncentraci prekursorů vstupujících do růstové komory a tedy konstantní gradient koncentrace Zn^{2+} . Díky tomu lze na vzorku pozorovat změny růstu struktur podél kanálu, jelikož by měl gradient koncentrace ZnO klesat spolu s rostoucí vzdáleností od počátku kanálu. Toto chování naznačuje obrázek 9.



Obrázek 9: Očekávaný pokles gradientu Zn^{2+} podél směru proudění roztoku a zobrazen je rovněž očekávaný pomalejší růst struktur ZnO s rostoucí vzdáleností [18]

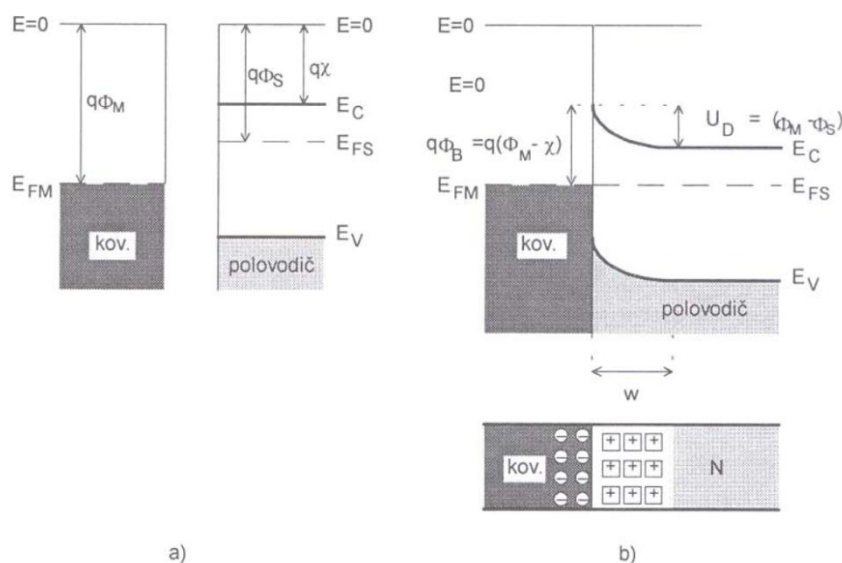
2.3.3. Kontaktování polovodiče

Vytvoříme-li kontakt mezi polovodičem a kovem, bude tento přechod kov-polovodič vykazovat jednu ze dvou možných vlastností takového přechodu. Toto chování může být buď usměrňující, nebo neusměrňující. V případě chování neusměrňujícího mluvíme o ohmickém přechodu, v případě usměrňujícího pak o přechodu Schottkyho [6].

O jaký druh přechodu mezi kovem a polovodičem se konkrétně jedná, se dá určit na základě velikosti výstupní práce elektronů z jednotlivých materiálů. Výstupní práce je energie, kterou je potřeba dodat elektronu, aby se přesunul z Fermiho hladiny na hladinu nulové energie ve vakuu [6]. Hodnota výstupního potenciálu je značena Φ a její hodnota pro Au je $\Phi_M=4,8 eV$ pro platinu $\Phi_M=4,9 eV$. Pro křemík je pak je $\Phi_S=4,0 eV$ a pro ZnO je $\Phi_S=4,15 eV$. Tyto hodnoty jsou ovšem velice závislé na čistotě jednotlivých materiálů [4].

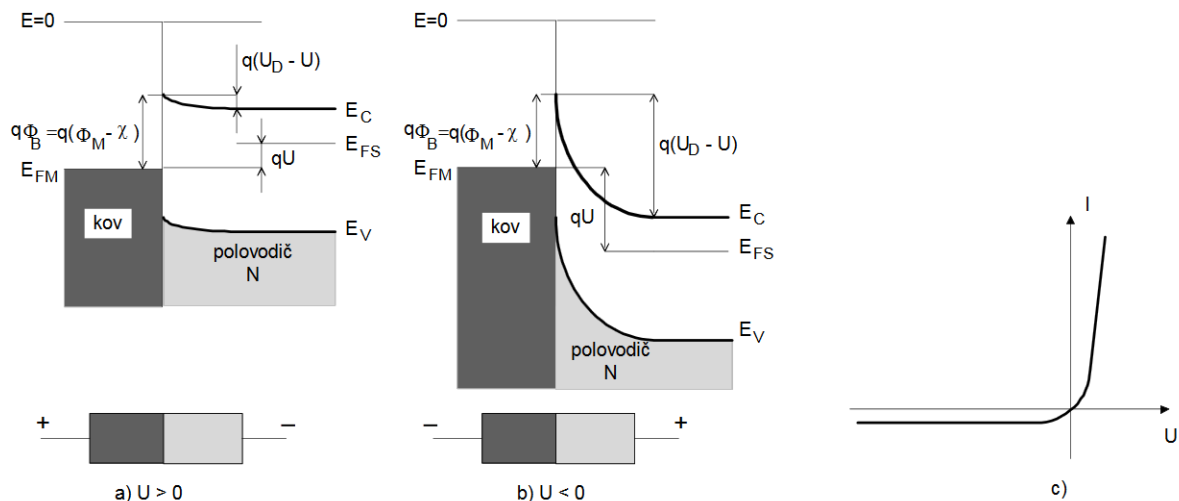
2.3.3.1. Usměrnující přechod kov-polovodič

Po vytvoření kontraktu mezi kovem a polovodičem o výstupních pracích Φ_M pro kov a Φ_S pro polovodič dojde mezi materiály k přenosu náboje a vyrovnání Fermiho energie v oblasti přechodu, tím se kontakt dostane do termodynamické rovnováhy. Je-li $\Phi_S < \Phi_M$ pro polovodič typu N, jako v případě ZnO kontaktovaného s platinou nebo zlatem, dojde k vyrovnání hladin, jelikož Fermiho hladina je v polovodiči (ZnO) vyšší než Fermiho hladina v kovu (Au, Pt). Nastane tedy tok elektronů z polovodiče do kovu, dokud nedojde k vyrovnání Fermiho hladin [6]. Vznik Schottkyho bariéry je znázorněn na obrázku 10.



Obrázek 10: Pásový diagramy popisující Schottkyho bariéru, a) pásový diagram před vytvořením kontaktu kov-polovodič, b) pásový diagram po vytvoření kontaktu kov-polovodič v rovnovážné poloze [6]

Samotné usměrnující chování kontaktu kov-polovodič lze popsat tak, že když přiložíme na kov kladné a na polovodič záporné napětí, tedy provedeme zapojení v propustném směru, dojde ke snížení kontaktního napětí právě o hodnotu napětí přiloženého na kov a díky tomu mohou elektrony difundovat z vodivostního pásu polovodiče do kovu a tím dojde k tomu, že kontaktem začne protékat kladný proud (obrázek 11 a)). Připojíme-li na kov napětí záporné a polovodič napětí kladné, tedy zapojení v závěrném směru, kontaktní napětí se zvýší o hodnotu napětí přiloženého na kov. Kontaktem v tomto případě prakticky žádný elektrický proud nepoteče (obrázek 11 b)). Volt-Amperová charakteristika chování usměrnujícího kontaktu je znázorněna na obrázku 11 c) [6].

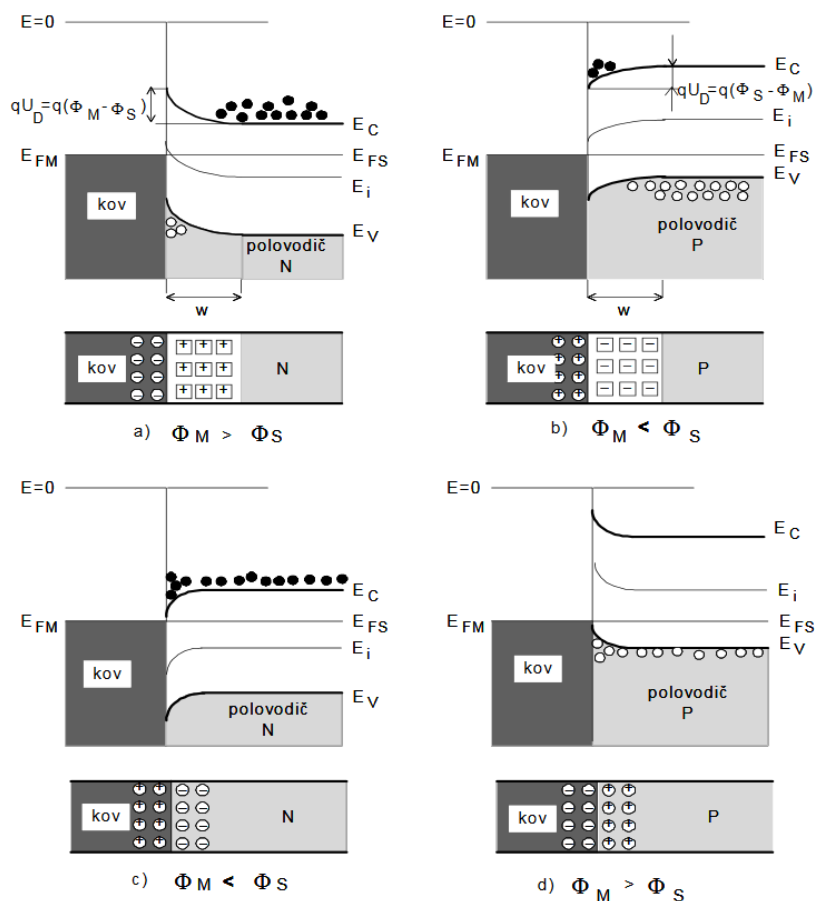


Obrázek 11: Změny v pásovém diagramu kontaktu kov-polovodič po přiložení a) kladného b) záporného napětí na kov, c) V-A charakteristika kontaktu kov-polovodič [6]

2.3.3.2. Neusměrňující kontakt kov-polovodič

Neusměrňující kontakt vzniká v případech, když jsou hodnoty výstupního potenciálu kovu menší než hodnoty výstupního potenciálu polovodiče typu N a když je hodnota výstupního potenciálu kovu naopak větší než hodnoty výstupního potenciálu polovodiče typu P [4].

Chování usměrňujícího kontaktu je takové, že v případě $\Phi_S < \Phi_M$ pro polovodiče typu N po přitečení elektronů z polovodiče do kovu dojde k vzniku obohacené vrstvy s vyšší vodivostí a potenciálová bariéra pro tok elektronů z polovodiče do kovu je nízká a snadno překonatelná i při nízkých napětích. Pásový diagram tohoto chování je na obrázku 12 d). Situace je analogická i v případě polovodiče typu N následujících hodnot potenciálu $\Phi_S > \Phi_M$ (obrázek 12 c)) [6]. Takto vytvořený kontakt pak vykazuje lineární V-A charakteristiku pro kladná i záporná napětí.

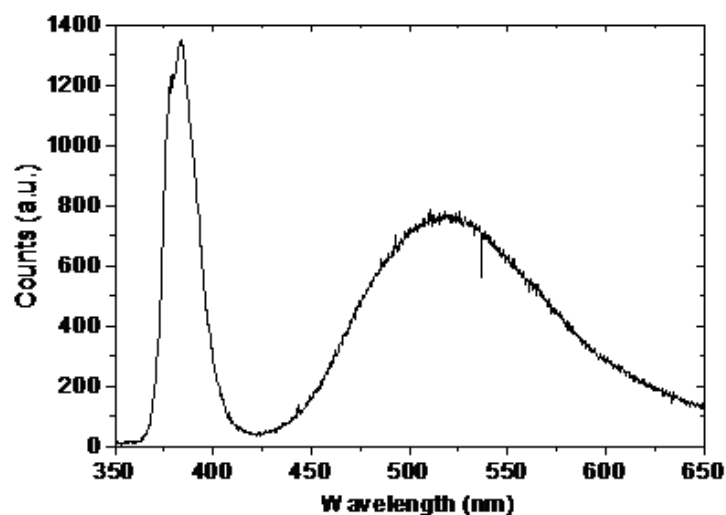


Obrázek 12: Pásové diagramy znázorňující chování přechodu kov-polovodič pro různé typy rozdílu potenciálových bariér a různé druhy polovodičů, a) usměrňující kontakt kov-polovodič polovodič typu N, b) usměrňující kontakt kov-polovodič polovodič typu P, c) neusměrňující kontakt kov-polovodič polovodič typu N, d) neusměrňující kontakt kov-polovodič polovodič typu P [6]

2.3.3.3. Fotoluminiscence ZnO

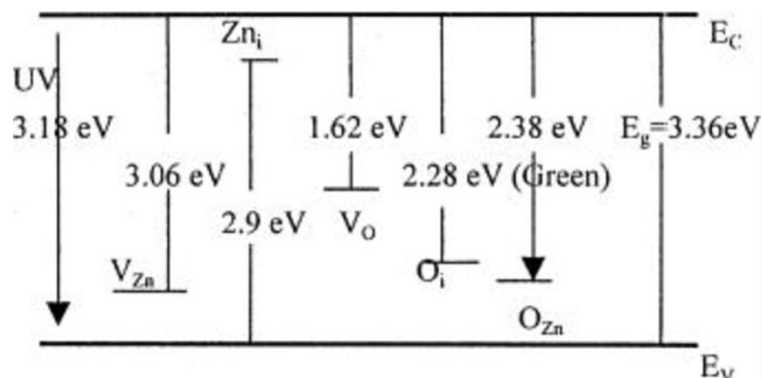
Fotoluminiscence je jev, při kterém dochází v látce k zářivým přechodům elektronů mezi jejich různými stavy, obecně mezi základní a excitovanou hladinou. K excitaci elektronu je nutné elektronu dodat energii, která je alespoň tak velká, jako je rozdíl energií mezi jednotlivými hladinami. Elektron při svém přechodu ze základní hladiny absorbuje dodanou energii a při přechodu z excitované hladiny zpět do základního stavu vyzáří foton o energii odpovídající rozdílu energie excitované a základní hladiny. V ideálním případě by byl elektron schopen přecházet jen mezi hladinami s přesně definovanými energiemi a emitované záření by bylo jednofrekvenční. V reálné situaci nejsou ovšem hladiny exaktně určeny a výsledné spektrum záření z přechodů mezi excitovanou a základní hladinou není monochromatické. Vlivem strukturních defektů a možné přítomnosti nečistot v materiálu se mezi excitovanou a základní hladinou nachází další energetické hladiny, na které může být elektron excitován nebo na ně může sestoupit z excitované hladiny. Přítomností dalších energetických hladin dochází k tomu, že

výsledné záření, které je materiál schopen emitovat, je schopné obsáhnout velký rozsah vlnových délek. Pro ZnO je fotoluminiscenční spektrum zobrazeno na obrázku 13. Fotoluminiscenční spektrum ZnO je složeno z excitonového záření o energii 3,37 eV a hodnot této hodnotě blízkých. Druhou část spektra tvoří záření emitované strukturálními defekty, toto záření má nižší energie.



Obrázek 13: Fotoluminiscenční spektrum ZnO [27]

Poměr píku excitonového a defektního záření se mění spolu s kvalitou materiálu, čím čistší a méně defektní materiálu bude, tím výraznější bude pík excitonového záření. Některé zářivé přechody v ZnO jsou zobrazeny na obrázku 14.



Obrázek 14: Naznačení některých zářivých přechodů ZnO [26]

2.4. Experimentální část

V této části se bude práce věnovat návrhu a řešení konkrétních problémů spojených s prací na paternech vytvořených pomocí elektronové litografie. Dále pak rozebere výsledky růstu ZnO struktur na substrátech paternovaných elektronovou litografií v dávkovém reaktoru a mikroreaktoru s kontinuálním průtokem.

Jako první úkol v tvorbě paternů pomocí elektronového litografu jsem se rozhodl provést několik testů chování konkrétního přístroje Lyra3. Pro toto využití dostupného přístroje jsem nejprve vytvořil testovací grafiku na křemíkovém substrátu. Křemíkový substrát je nesrovnatelně levnější než substrát s vrstvou vhodnou pro růst tyčinek ZnO. Dále jsem provedl proměření pomocí AFM a na základě výsledků jsem navrhl druhou testovací grafiku obsahující větší množství dat. Na základě vyhodnocení druhé grafiky a dalších grafik jsem zvolil finální parametry pro expozice struktur velikosti stovek nm a pro expozice struktur velkých stovek μm . Na těchto substrátech jsem pak nechal narůst ZnO struktury a proměřil jejich optické a elektrické vlastnosti.

2.4.1. Nanášení rezistu

V laboratoři na UFE je dostupný pozitivní elektronový rezist ředěný anyzolem. Na základě nanášecích křivek dostupných v laboratoři jsem zvolil rezist nevyráběný průmyslově, ale naředený tak, aby při 2000 otáčkách za minutu vytvořil vrstvu silnou 100 nm.

Jelikož jsme v přístroji Lyra omezení prostorem, nanasl jsem PMMA na několik vzorků velkých zhruba $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Laboratoř je vybavená technologií vypékání rezistu hot-plate. Nanesené vzorky jsem vypekl na této desce žhavené na $150 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 s.

Použití ohřevu pouze ze spodní strany je pro přípravu vzorku vhodnější, jelikož doba ohřevu je v řádu minut, zatímco když se používá horkovzdušná pec, trvá ohřev několik hodin. Tento rozdíl je dán tím, že při spodním ohřevu se anyzol postupně odpařuje od spodní části směrem nahoru a tím může snadno odejít z PMMA jeho nespečenou horní plochou. Při ohřevu v horkovzdušné peci dojde nejprve k zapečení povrchu PMMA vrstvy a anyzol se odpařuje z objemu obtížněji, proto je spodní ohřev rychlejší.

Po nanesení rezistu jsem měl tedy k dispozici tři vzorky se 100 nm PMMA na křemíku.

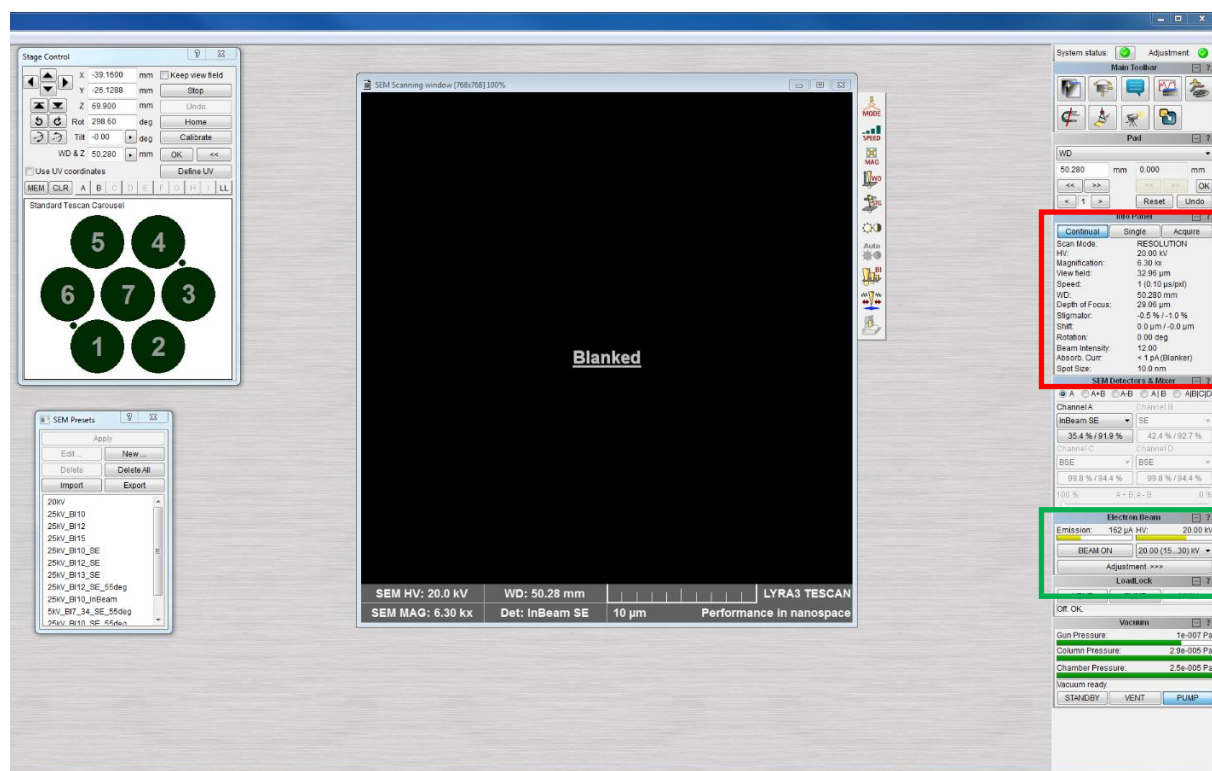
2.4.2. Pracovní prostředí přístroje Lyra3

Pracovní prostředí přístroje Lyra3 je velice přehledné a intuitivní. Jeho ovládací prvky jsou řazeny do logických bloků funkcí, které spolu souvisí. Pro tuto práci jsem se omezil pouze na použití přístroje jako elektronového mikroskopu, ovládání stolku se vzorky a grafický editor.

Funkce elektronového mikroskopu jsou ovládány pomocí následujících hlavních voleb - je možné měnit **urychlovací napětí** v rozmezí 200 V až 15 kV, dále je možné měnit parametr **beam intensity**, pomocí tohoto parametru je možné ovlivnit průměr a proud svazku. Tyto funkce jsou ty hlavní, které ovlivňují chování elektronového

mikroskopu. Dále je v tomto okně přehled ostatních aktuálních parametrů jako pracovní vzdálenost, zvětšení, zobrazované pole, nastavení stigmátoru a další parametry.

Ovládání stolku je velice intuitivní, umožňuje posuv na předdefinované pozice. Dále je zde možnost ručně nastavovat a ukládat pozice a pak se mezi nimi libovolně přesouvat. Tato funkce se hodí v případě, kdy měníme parametry svazku a je potřeba svazek vždy po změně zaostřit a ve Faradayově kleci změřit jeho proudovou hustotu. Faradayova měřící klec pro měření hustoty svazku je taktéž umístěna na stolku na předdefinované pozici.

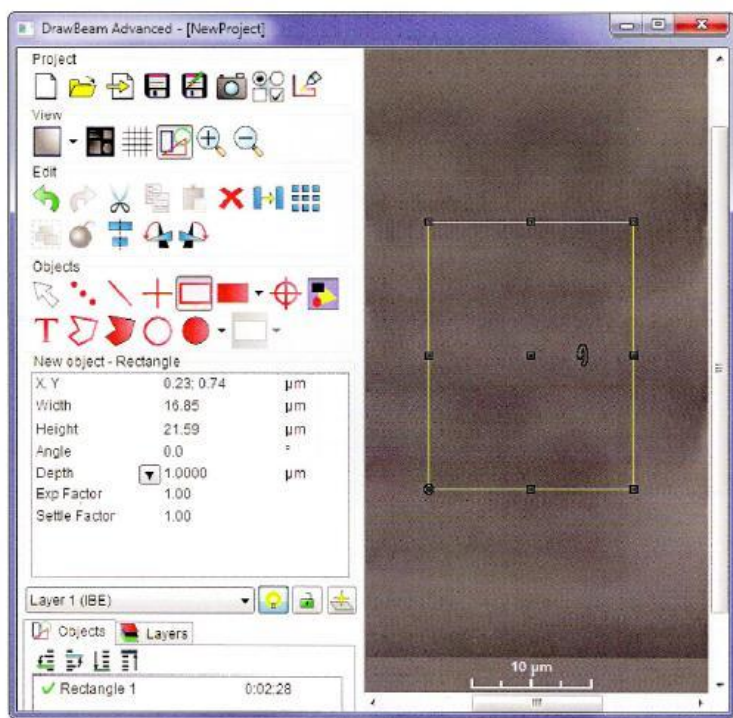


Obrázek 15: Pracovní prostředí Lyra3

Na obrázku 15 je zobrazeno pracovní prostředí Lyra3. V levé části je vidět okno zobrazení elektronového mikroskopu. V červeném čtverci jsou umístěny informace o aktuálním nastavení svazku. V zeleném obdélníku jsou informace o aktuálním proudu katodou a tlačích v jednotlivých částech aparatury.

2.4.3. Příprava grafiky

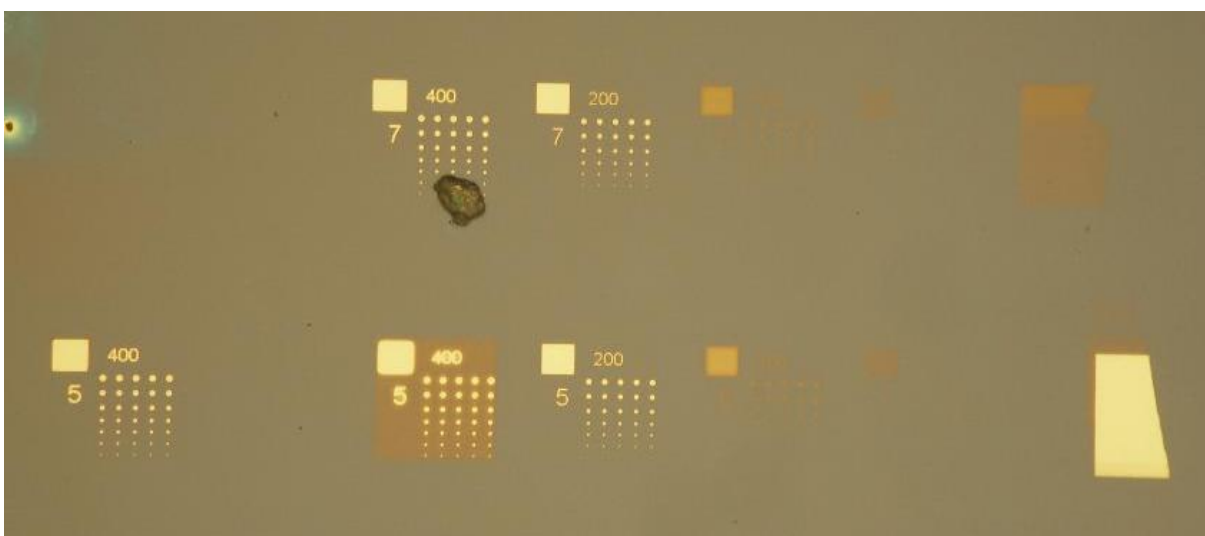
Pro přípravu grafiky je k dispozici jednoduchý grafický editor nabízející možnosti kreslit jednoduché geometrické tvary do předem vybraného rozměru expozičního pole. Rovněž je možné přidat do grafiky text. A u geometrických tvarů, jsou-li uzavřené a u textu, můžeme zvolit, jestli se má exponovat pouze obrys nebo i obsah obrazce. Je zde i možnost promítat obraz elektronového mikroskopu přímo do grafického editoru a přizpůsobit grafiku případným nedokonalostem povrchu. Tuto možnost jsem ale v průběhu práce nevyužil, protože by došlo k osvětlení rezistu a tím k znehodnocení místa osvitu pro další práci. Na obrázku 16 je zobrazeno rozhraní editoru grafiky.



Obrázek 16: Ukázka rozhraní editoru grafiky v prostředí Lyra3 [2]

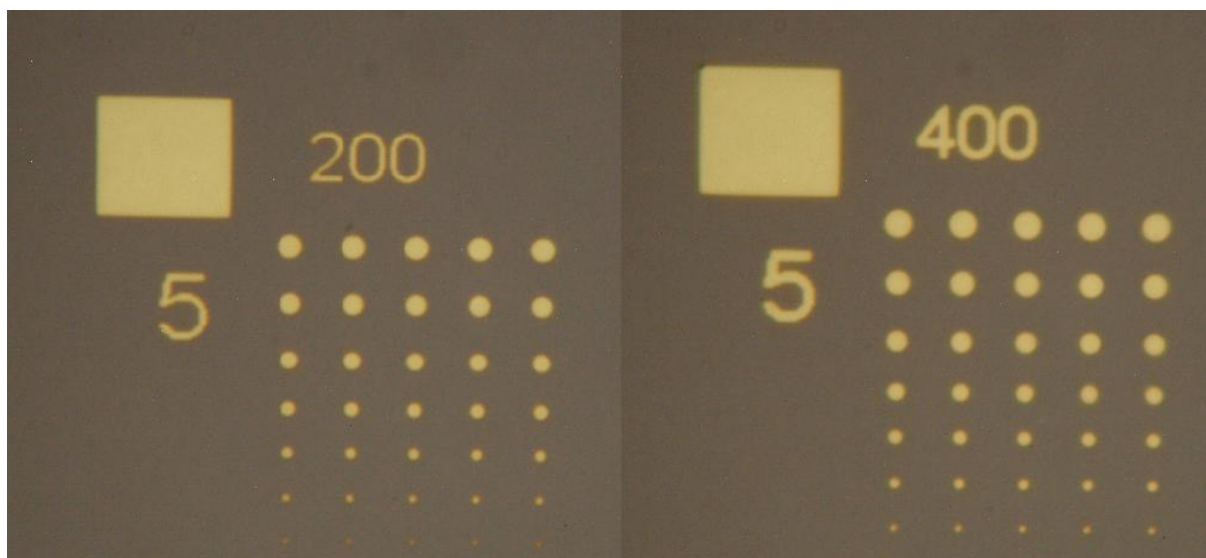
2.4.4. První vzorek – základní parametry

Pro první testovací grafiku jsem si zvolil vytvoření matice 5 x 7 plných kruhů, kdy jsem měnil průměr postupně po řádcích od 2 μm na řádku prvním až 0,5 μm na řádku posledním. Dále jsem chtěl otestovat chování expozice pro různé parametry expozice a svazku. Na základě dřívějších poznatků ohledně elektronové litografie na UFE jsem zvolil pracovní vzdálenost jako fixní parametr na hodnotu 10 mm. Výše popsanou matici jsem exponoval s expozičními dávkami 50 μC/cm², 100 μC/cm², 200 μC/cm² a 400 μC/cm². Pro dvě různé hodnoty intenzity svazku a to BI 5 a BI 7.



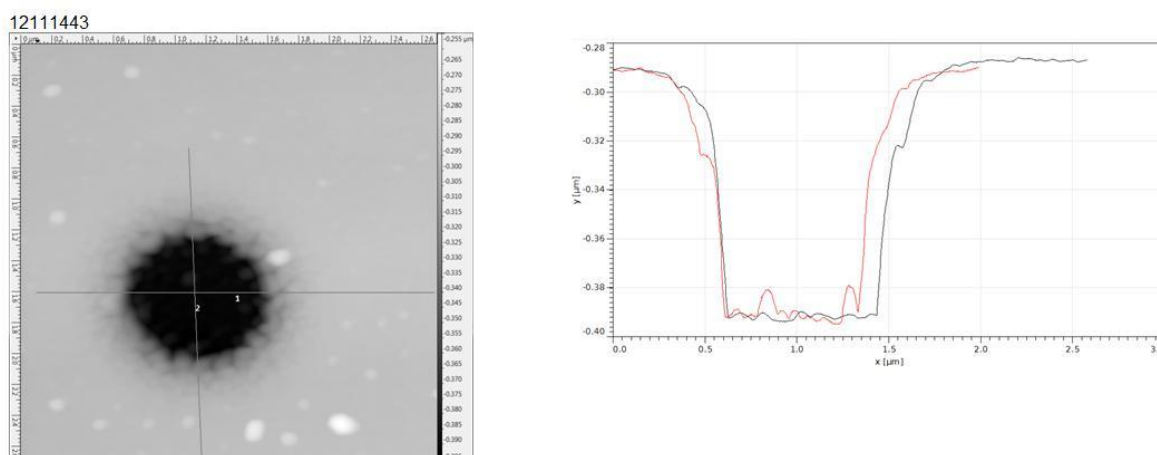
Obrázek 17: Expozice první grafiky, testování různých expozičních dávek a intenzit svazku (obrázek z optického mikroskopu)

Na obrázku 17 jsou vidět dva řádky expozic stejného paternu. Pro expoziční dávky $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ je vidět, že za zvolených parametrů vyvolání 30 s ve vývojce a 30 s v ustalovači nejsou vyvolány na dno a nelze je tedy za daných parametrů vyvolání použít. U expozičních dávek $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ je vidět všech sedm řádků otvorů. Pouze u $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se zdá, že poslední řádek odpovídající otvoru o průměru $0,5 \mu\text{m}$ není vyvolán až na dno (obrázek 18).

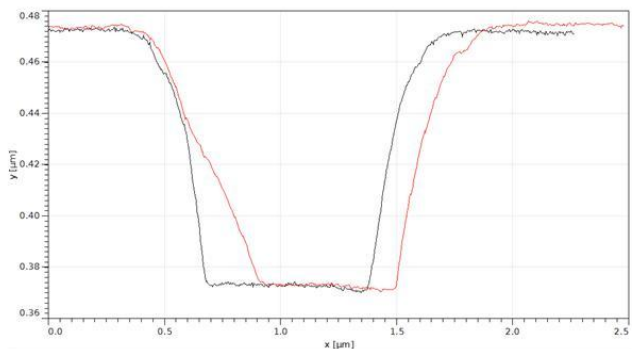
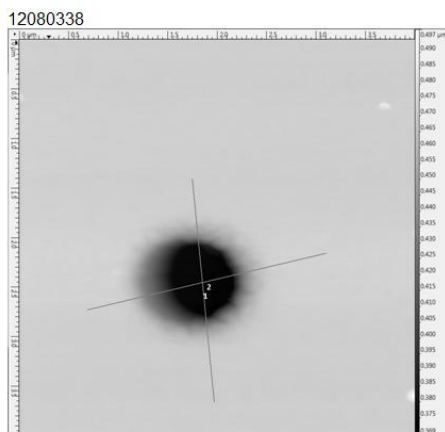


Obrázek 18: Detail expozice BI 5 a expoziční dávka $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (detail vyříznut z obrázku z optického mikroskopu)

Na základě výše uvedených obrázků vyvolaných expozic jsem se rozhodl provést měření AFM pro získání lepšího přehledu o hloubce a tvaru otvorů. Měření jsem provedl pouze pro dvě největší expoziční dávky a pro obě hodnoty BI.

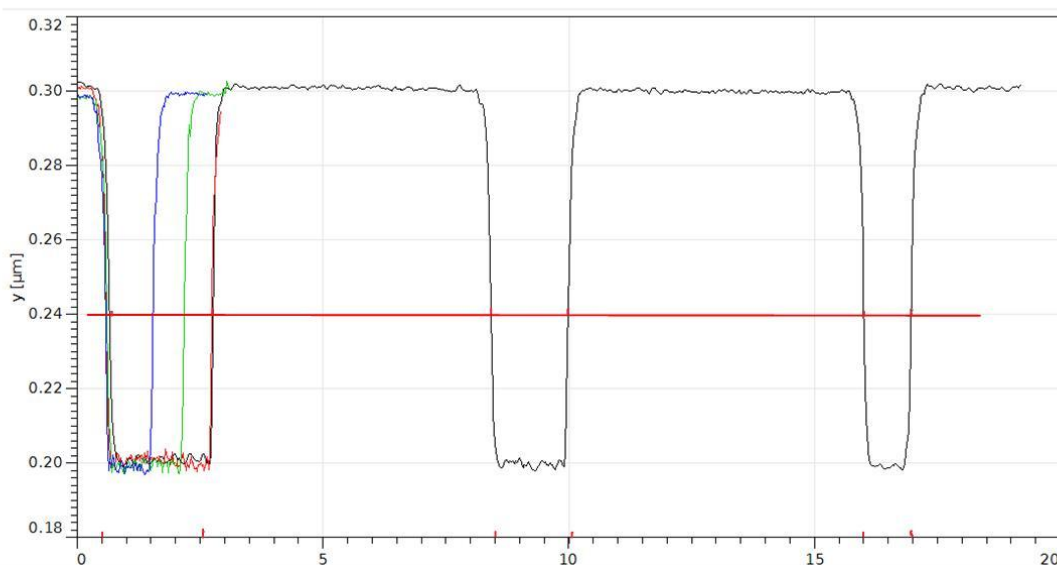
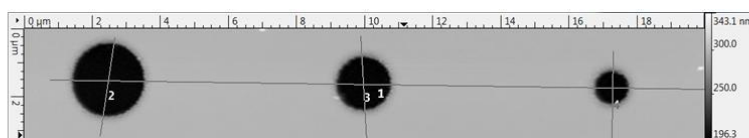


Obrázek 19: AFM měření a horizontální i vertikální průřez pro otvor $0,5 \mu\text{m}$ pro expoziční dávku $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a BI 7 (obrázek exportován z prostředí programu Gwidion)



Obrázek 20: AFM měření a horizontální i vertikální průřez pro otvor $0,5 \mu\text{m}$ pro expoziční dávku $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a BI 7 (obrázek exportován z prostředí programu Gwion)

Z obrázků 19 a 20 je vidět, že reálná velikost otvoru je stejná pro obě hodnoty expoziční dávky, ale v případě nižší expoziční dávky jsou stěny otvoru více šikmé. Obdobné poznatky jsem pozoroval i u ostatních velikostí otvorů. Průřez třemi velikostmi sousedních otvorů jsou na obrázku 21. Proto jsem se rozhodl dále pracovat s expoziční dávkou $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

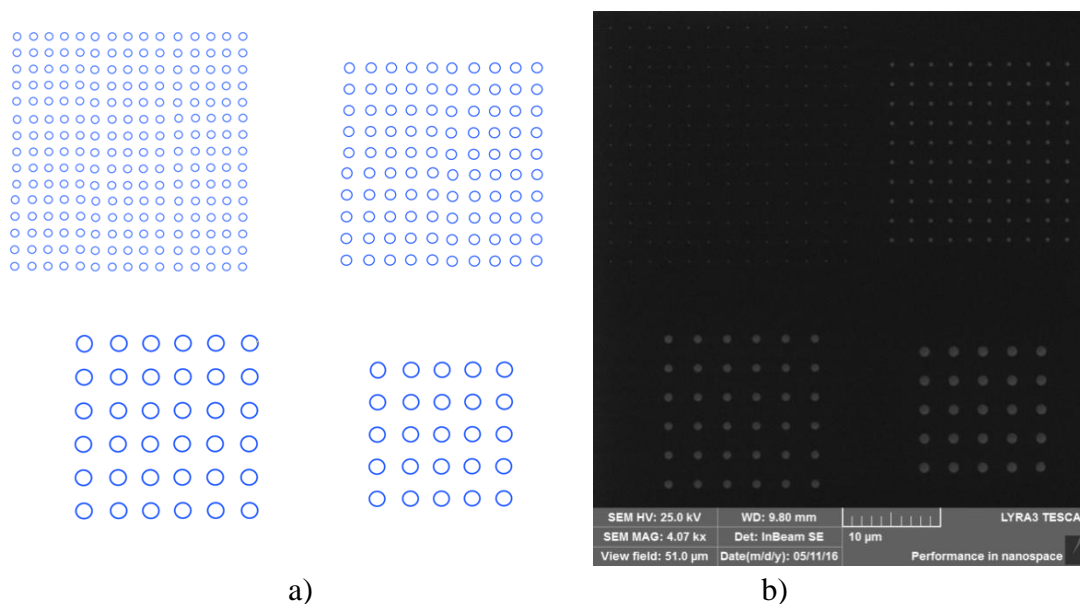


Obrázek 21: AFM měření a horizontální i vertikální průřez pro tři nejmenší otvory pro expoziční dávku $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a BI 7, s vyznačenými reálnými rozměry (obrázek exportován z prostředí programu Gwion)

2.4.5. Druhá testovací grafika

Na základě předchozích poznatků získaných z první testovací grafiky jsem se rozhodl vytvořit druhou komplexnější grafiku, ve které použiji pouze expoziční dávku $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. A dále v ní otestovat chování rezistu po osvětlení BI 5, BI 7 a BI odpovídající nejmenšímu průměru paprsku, ta byla pro urychlovací napětí 15 kV 9,22, pro 20 kV byla BI 9,70 a pro 25 kV byla BI 10,30.

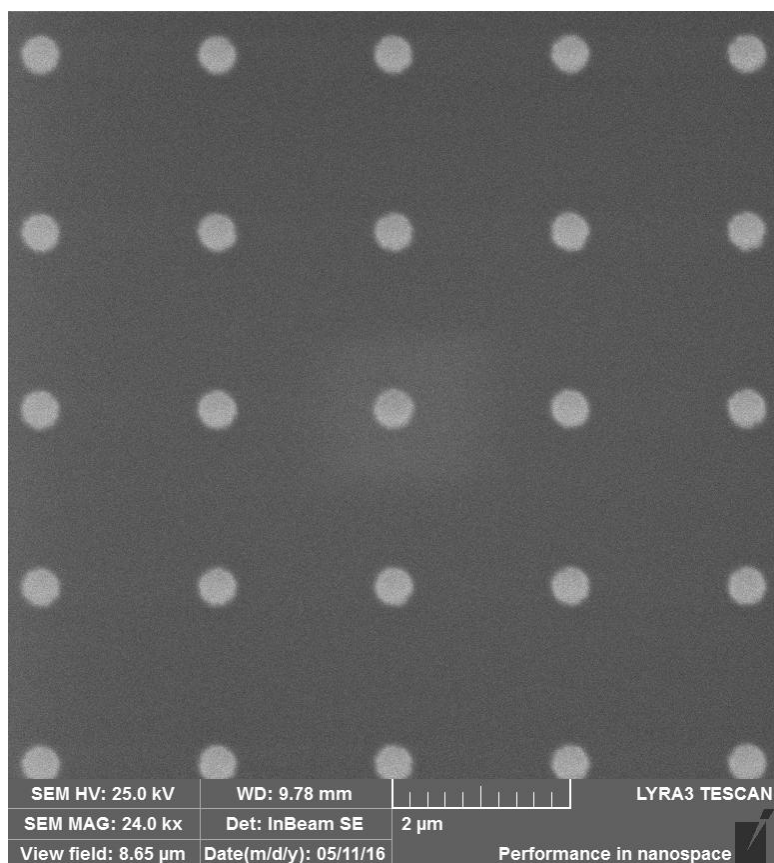
Grafiku jsem připravil jako 3 x 3 matice kruhových otvorů o rozměrech 2,0 μm , 1,5 μm , 1,0 μm , 0,8 μm , 0,6 μm , 0,4 μm , 0,3 μm , 0,2 μm , 0,1 μm . Mezeru mezi jednotlivými otvory jsem v jednom případě zvolil stejnou jako průměr otvoru a v druhém případě na 1,5násobek průměru otvoru. Následně jsem na křemíkový substrát s PMMA naexponoval všech 18 souborů matic různých velikostí otvorů. Ukázka návrhu části grafiky a detailu grafiky po vyvolání je na obrázku 22.



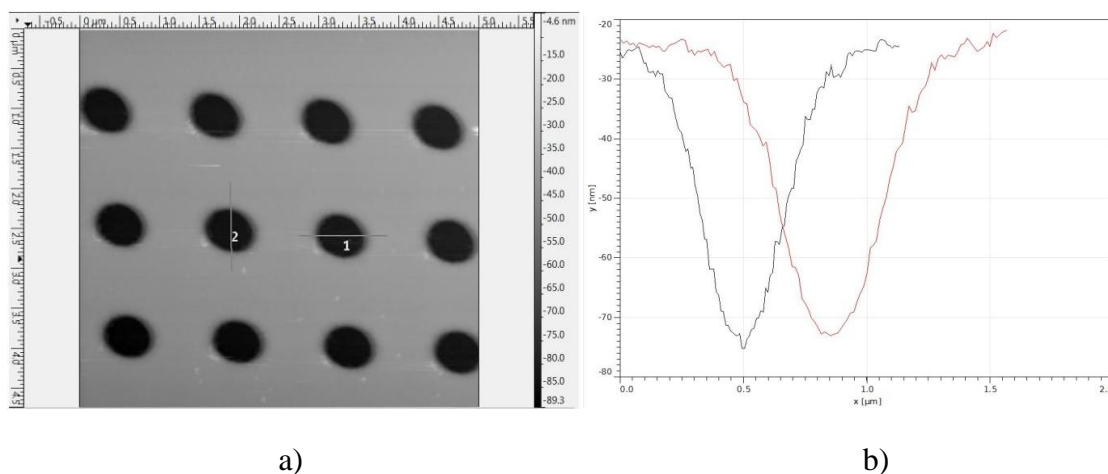
Obrázek 22: a) Ukázka návrhu části druhé testovací grafiky, b) detail části druhé testovací grafiky (obrázek z elektronového mikroskopu)

2.4.6. Měření výsledků druhé grafiky

Po proměření výsledků druhé testovací grafiky jsem dospěl k výsledku, který potvrzuje zjištění z předchozí expozice. Jako nejvhodnější parametry pro expozice pomocí přístroje Lyra3 se z testovaných jeví urychlovací napětí 25 kV a expoziční dávka $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Použití různých intenzit svazku v požadované velikosti otvorů vykazuje podobné chování a při tvorbě otvorů velikostí řádově stovky nm se dá pracovat se všemi testovanými intenzitami svazku. Ukázková měření otvorů velikosti 400 nm jsou zobrazena na obrázcích 23 a 24.



Obrázek 23: Detail otvorů o průměru 400 nm, intenzita svazku BI 7, urychlovací napětí 25 kV (obrázek z elektronového mikroskopu)



Obrázek 24: Otvory o průměru 400 nm, intenzita svazku BI 7, urychlovací napětí 25 kV, a) vyznačení míst pro měření profilu b) profily otvorů. (obrázek exportován z prostředí programu Gwidion)

2.4.7. Navazování polí

Po nalezení ideálních parametrů pro vytvoření submikronových paternů v PMMA bylo nutné nalézt způsob, jak jednotlivá pole mikronových a submikronových tvarů pospojovat ve větší struktury, respektive s jakou přesností je přístroj Lyra3 schopen řídit posuv stolku se vzorkem. Jelikož nejmenší velikost tvarů exponovaných na substrát je ovlivněna

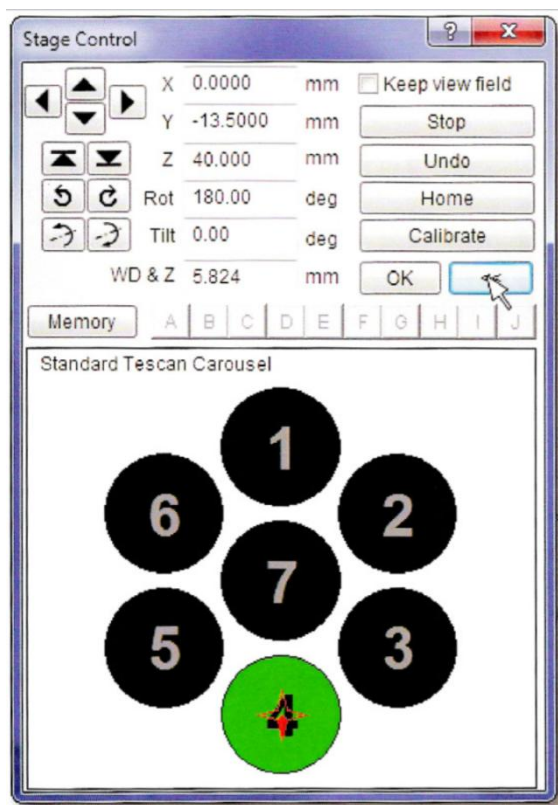
celkovým rozměrem exponovaného pole a software přístroje nedovolí expozici při překročení parametrů maximálního rozlišení analog-digitálního převodníku, který řídí posun svazku v optické soustavě, je nutné větší expozice obsahující drobné tvary rozdělit na více segmentů a ty exponovat jednotlivě.

Proto jsem jako celkový rozměr expozičního pole zvolil 100 x 100 μm , kdy je možné pracovat s průměrem svazku menším než 10 nm a tomu odpovídající intenzitou svazku v rozmezí hodnot BI 5-10. Čili při použití expozičního pole výše uvedených rozměrů je možné provádět expozici s parametry blízkými parametřům ideálním.

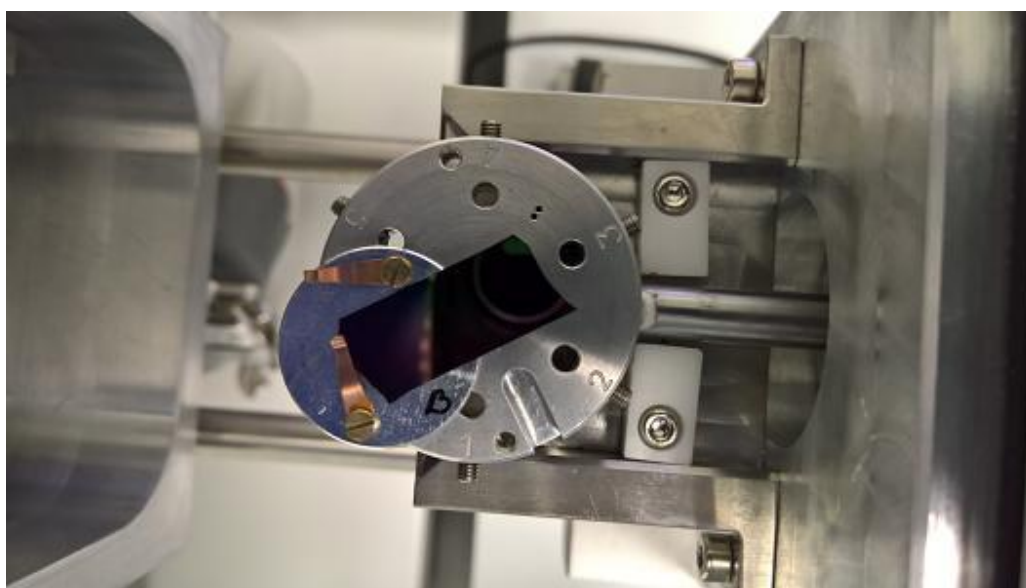
Po určení velikosti expozičního pole bylo nutné zjistit, s jakou přesností je přístroj Lyra3 schopen tato pole navázat. Jelikož dostupná verze přístroje není vybavena softwarem pro automatické navazování expozic nebo softwarem pro expozice grafiky větší než je maximální rozměr zobrazovaného okna, přístroj je schopen exponovat jen na tu plochu, kterou dokáže zobrazit v režimu elektronového mikroskopu.

Stolek mikroskopu, na který se uchycuje držák se vzorkem, umožňuje pohyb hned v několika osách. Je možný horizontální pohyb ve dvou osách X a Y, vertikální pohyb v ose Z, dále rotace kolem osy Z a náklon stolku. Při práci s elektronovým svazkem, ať už za účelem elektronové mikroskopie, nebo elektronové litografie, není nutné pracovat s náklonem stolku, jelikož elektronový svazek dopadá na stolek v základní poloze, náklon 0°, kolmo. V mém případě jsem jako pracovní vzdálenost, jak je uvedeno výše, zvolil hodnotu 10 mm. V této vzdálenosti je možné využít posun stolku v osách X a Y tak, aby se stolek celou svou plochou s dostatečnou rezervou po stranách dokázal pohybovat pracovním prostorem elektronového paprsku. Díky tomu není nutné používat rotaci stolku kolem osy Z. Ovládací okno stolku je na obrázku 25. Stolek samotný v předávací komoře je na obrázku 26. Sledování pohybu stolku v mikroskopu umožňuje kamera umístěná v komoře mikroskopu, obraz z této kamery je na obrázku 27.

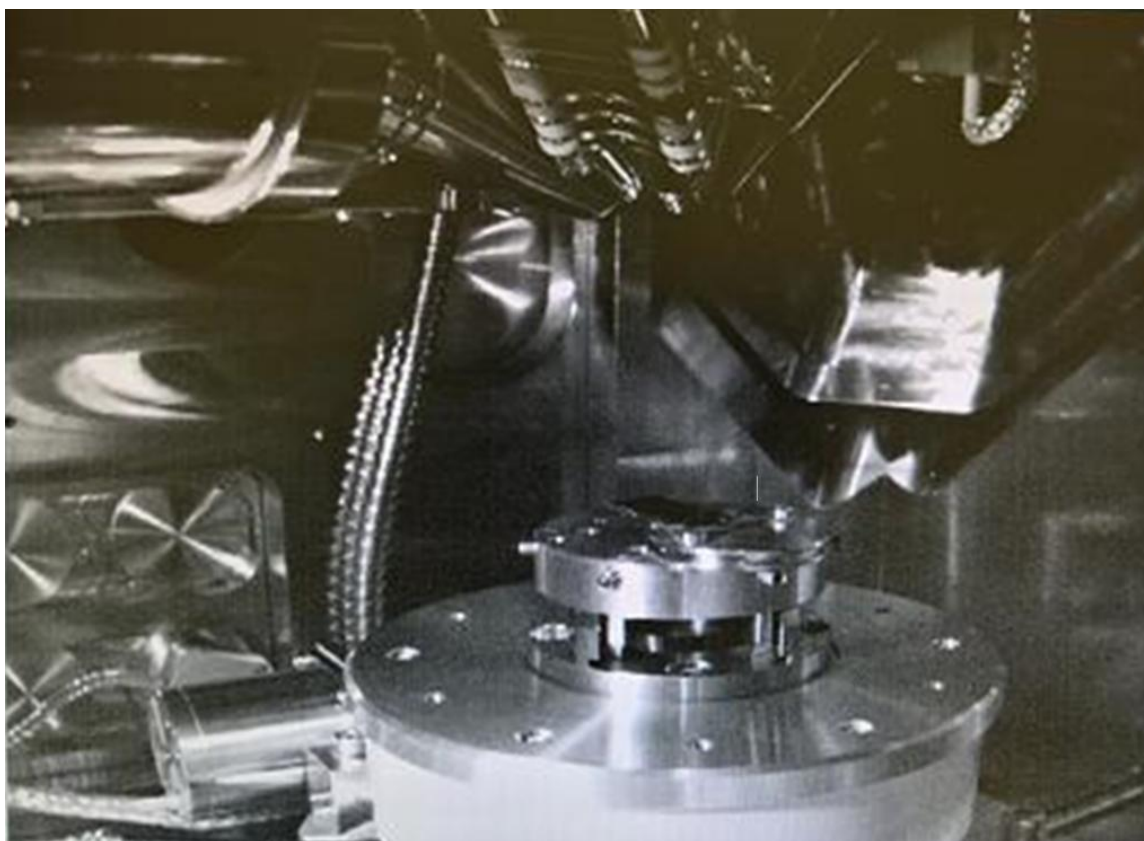
V případě použití menší pracovní vzdálenosti by při některých pozicích stolku hrozilo poškození například systému GIS, který se nachází v blízkosti ústí trubice elektronového svazku. Pro tyto případy se používá rotace stolku pro dodržení bezpečné pracovní vzdálenosti od ústí ostatních systému osazených v přístroji.



Obrázek 25: Ovládací panel stolku [2]



Obrázek 26: Stolek přístroje Lyra3, se vzorkem v držáku, stolek je v otevřené předávací komoře



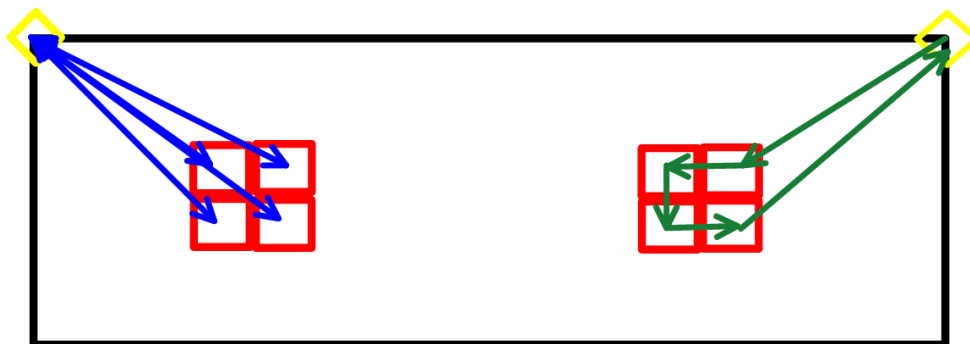
Obrázek 27: Sledování pohybu stolku v přístroji pomocí integrované kamery

Díky těmto faktům, tedy dostatečně velké pracovní vzdálenosti a použití elektronového svazku, jsem mohl pracovat se stolkem s rotací a náklonem o stejné hodnotě a to 0° . Pro expozice složené z více částí je tedy možnost vytvořit grafiku o rozměrech několika centimetrů čtverečních za předpokladu, že nebudeme uvažovat extrémní časové nároky na takovou expozici.

Samotný pohyb stolku je pak možné řídit pomocí směrových ukazatelů, šipek, kdy stolek provede posuv o nejmenší možný krok v daném směru nebo zadáním přesných souřadnic, na které se má stolek posunout. Ovládací okno pohybu stolku také umožňuje uložení několika pozic stolku, na které je schopen se vrátit.

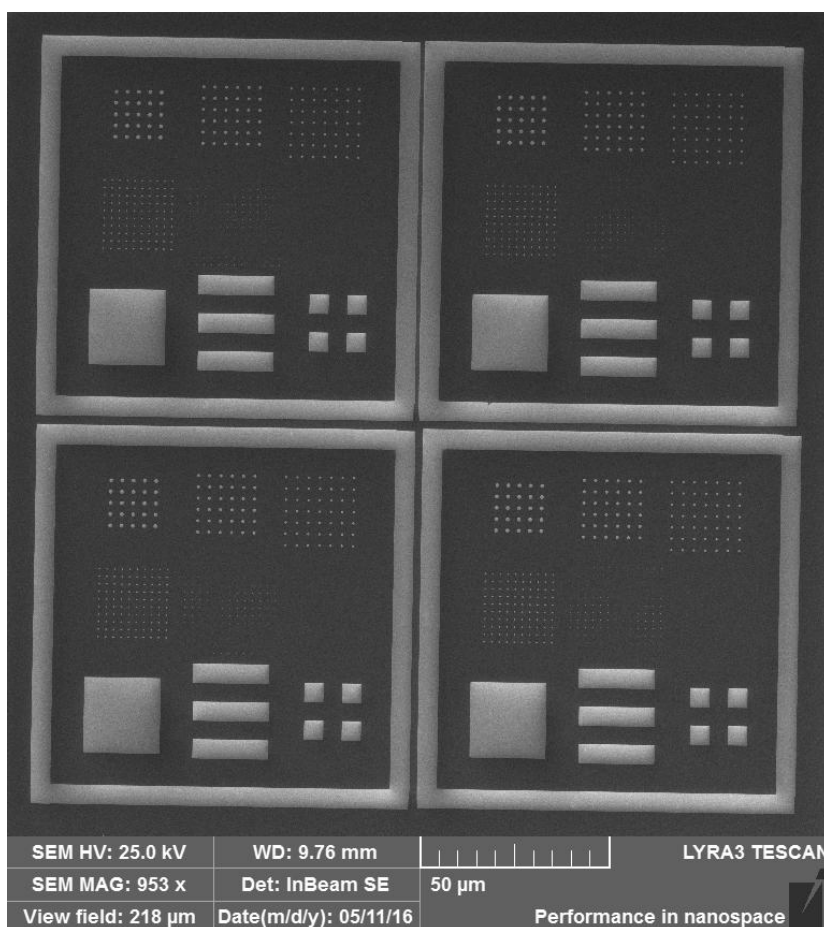
Při samotné zkoušce navazování jsem se tedy mohl omezit na zkoumání schopnosti přístroje přesně a opakovaně se pohybovat v osách X a Y. Jako první jsem chtěl otestovat, s jakou přesností je schopen posunu na milimetrových vzdálenostech. Uložil jsem tedy do paměti pozici stolku na okraji substrátu. Dále jsem zadal souřadnice takové, abych se posunul o 3 mm směrem nad substrát v obou osách, kde jsem provedl první expozici, pak jsem stolek vrátil na výchozí pozici. Poté jsem zadal souřadnice o 100 μm posunuté od předchozích souřadnic a na jejich místě jsem provedl další expozici. Obraz získaný touto metodou je na obrázku 29. Tuto operaci jsem provedl několikrát pro posun o 100 μm v obou osách. Jako druhý způsob navázání polí jsem se rozhodl posunout se nad substrát, provést expozici, pak se stolkem posunout o velikost expozičního pole a ihned provést

expozici. Výsledek je na obrázku 30. Opět jsem tento druh posuvu vyzkoušel pro pohyb v obou osách. Oba tyto způsoby exponování jsou schematicky naznačeny na obrázku 28.



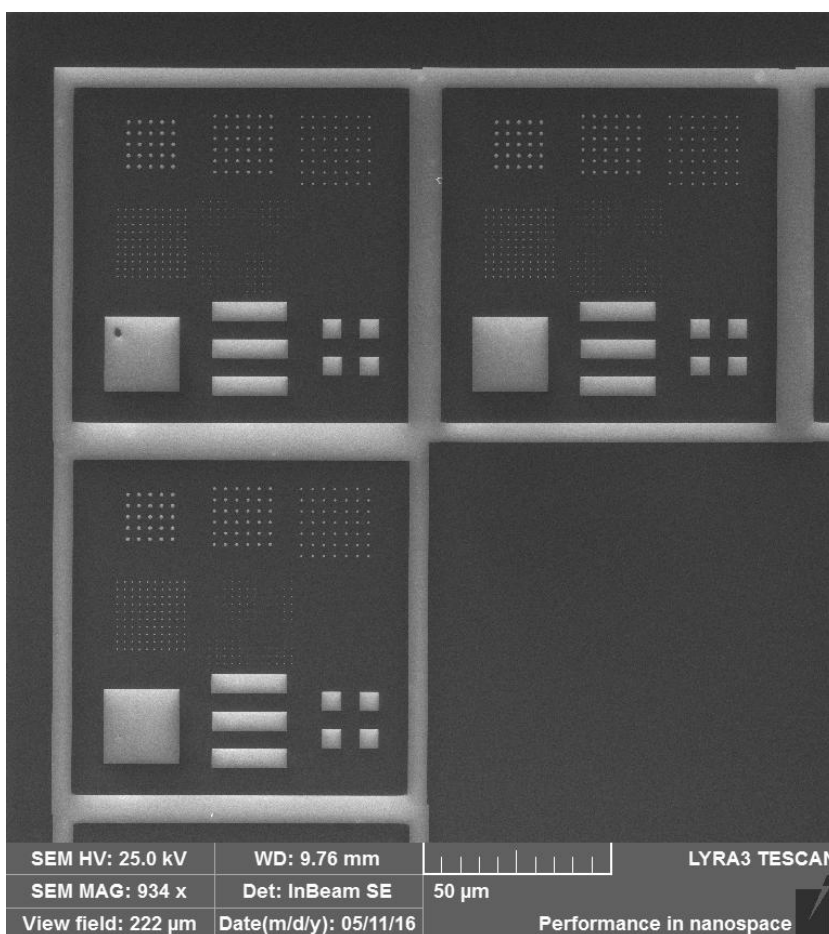
Obrázek 28: Naznačení posuvu stolku během testu navazování expozičních polí (žlutá barva představuje počátek pohybu, červeně jsou znázorněna expoziční pole a modře a zeleně je vyznačen pohyb stolku při jednotlivých testech

Výsledek testu posuvu stolku s návratem na výchozí bod je takový, že přístroj není schopen řídit posuv stolku s takovou přesností jako při posuvu na kratší vzdálenost. Při posuvu v jednotkách mm dochází k nepřesnosti v pohybu v jednotkách μm .



Obrázek 29: Test navazování expozičních polí s návratem do výchozí polohy (obrázek z elektronového mikroskopu)

V případě testování přímého posunu na místo expozice je výsledek lepší, navázání polí je přesnější. Na rozdíl od prvního testu jsou nepřesnosti v pohybu těžko pozorovatelné i optickým mikroskopem pro zvětšení 100x a 500x.



Obrázek 30: Test navazování expozičních polí s přímým posuvem na místo další expozice (obrázek z elektronového mikroskopu)

V případě kratších expozic, exponování s posuvem v řádu desítek minut až několika hodin, je možné naprosto bez problémů používat posuv z místa předchozí expozice přímo do místa expozice další. Pouze v případě expozic trvajících desítky hodin až několik dní by bylo vhodnější použít metodu posunu stolku s občasným posuvem stolku do jiného místa například za účelem přeměření parametrů svazku a jeho případné doostření.

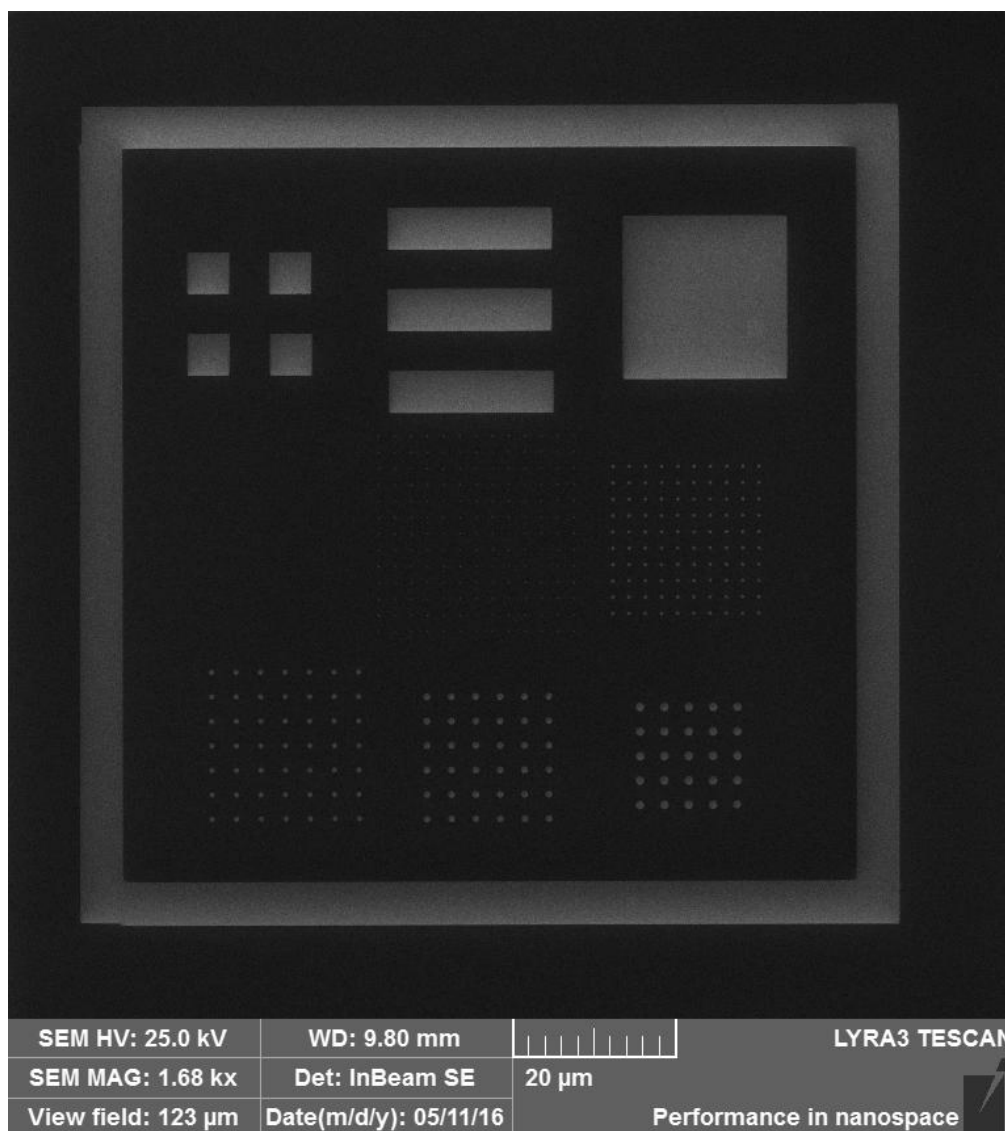
2.4.8. Nanášení PMMA na GaN

Samotný průběh nanášení PMMA na substrát určený pro růst ZnO je stejný jako při nanášení na čistý křemík. Pro vznik homogenní vrstvy PMMA bez vad je potřeba hladký povrch, na kterém se rovněž nenacházejí žádné vady a nečistoty. To je celkem snadné dodržet pro čistou křemíkovou desku, které se dodávají standardně pro polovodičové aplikace a jejich cena je několik dolarů za kus (čtyřpalcová deska). Tyto desky mají z výroby povrch o garantované hrubosti a procházejí u výrobce výstupní kontrolou. Naproti tomu stejně velká deska s nanesenou epitaxní vrstvou GaN je na výrobu

náročnější. Odpovídá tomu i její cena. Křemíková deska s epitaxní vrstvou stojí přibližně stokrát víc než deska křemíková.

2.4.9. Návrh grafiky pro testy v mikroreaktoru

Po prvních testech růstu ZnO struktur v mikroreaktoru na UFE vše nasvědčovalo tomu, že bude možné rovnou vytvořit komplexnější grafiku, na které by bylo možné současně otestovat růst tyčinek na různě velkých základnách a zároveň jejich růst v místech s rozdílnou koncentrací roztoku. Na základě této úvahy jsem navrhl grafiku složenou z několika velikostí kruhových otvorů a několika větších ploch. S touto grafikou jsem provedl expozici. Za ideálních expozičních parametrů trvala expozice jednoho segmentu velikosti 100 x 100 μm i s posunem stolku 30 sekund. Detail segmentu je na obrázku 31.



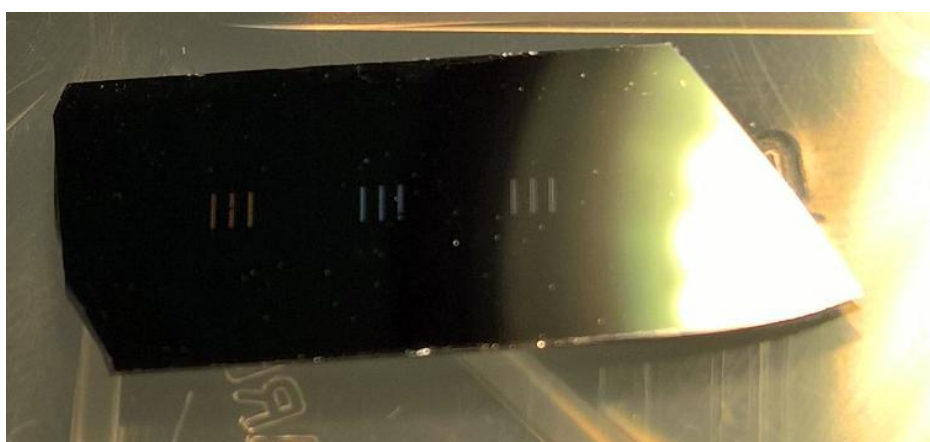
Obrázek 31: Detail jednoho segmentu grafiky pro testy v mikroreaktoru (Velikost otvorů 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1 μm , čtverce 20 x 20 a 5 x 5 μm , obdélníky 15 x 5 μm) (obrázek z elektronového mikroskopu)

Jednotlivé segmenty jsem se rozhodl uspořádat do jeden milimetr dlouhých pruhů, širokých jeden segment. Tyto pruhy jsem exponoval do třech trojic, vzdálenost pruhů 0,5mm, trojice jsem umístil 3 mm od sebe. Cílem tohoto pokusu mělo být zkoumání růstu ZnO v mikroreaktoru první generace. Zajímavý by tedy byl růst ZnO v oblastech, kde se očekávalo laminární proudění roztoku.

Ještě před samotným použitím této grafiky v mikroreaktoru došlo k přehodnocení postupu výzkumu a rozhodnutí o návrhu a realizaci mikroreaktoru druhé generace. Reaktor druhé generace má hlubší kanálek na roztok a proudění roztoku u povrchu substrátu by mělo být výrazně méně turbulentní než u reaktoru první generace. Dále bylo možné zajímat se o celý povrch vzorku a bylo nutné vytvořit grafiku, která by umožnila pozorovat růst v celé ploše vzorku.



Obrázek 32: Detail jedné trojice testovací grafiky pro mikroreaktor (obrázek z optického mikroskopu)

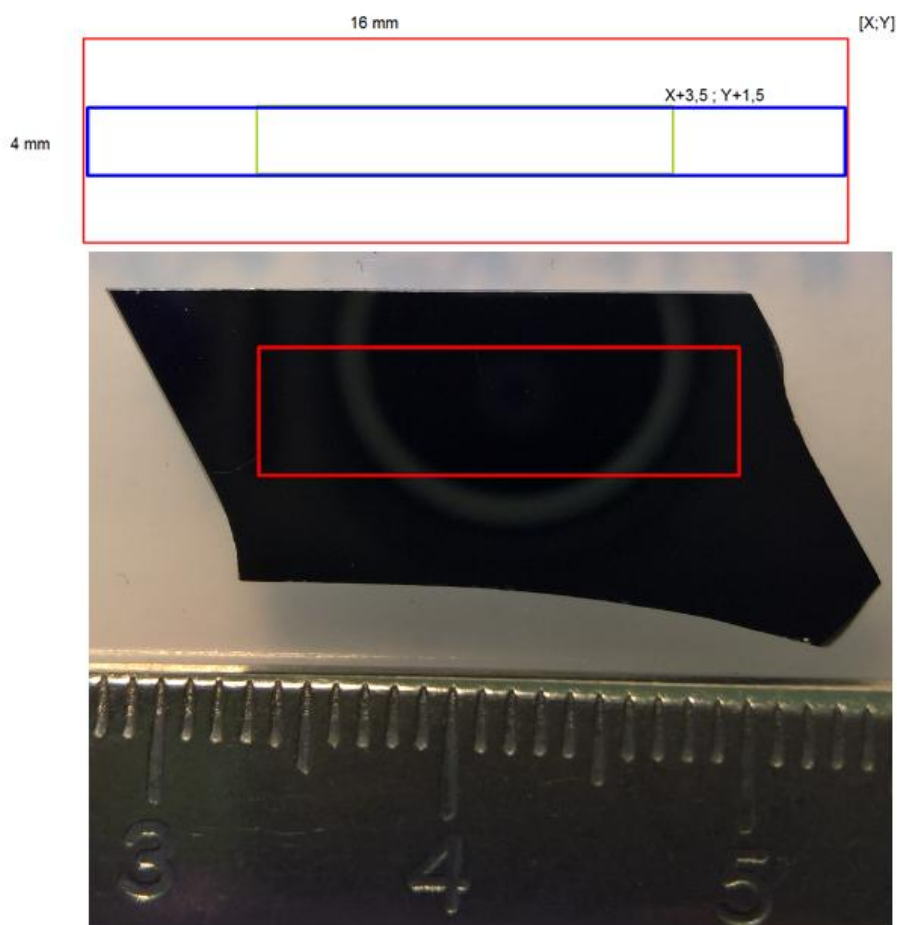


Obrázek 33: Vzorek s testovací grafikou pro mikroreaktor, tři trojice segmentovaných pruhů

2.4.10. Zjednodušená grafika

Pro testování růstu ZnO v mikroreaktoru druhé generace bylo tedy potřeba navrhnout a vytvořit plošně větší grafiku. Původní grafika složená ze segmentů 100 x 100 μm , kdy se jeden segment exponuje 30 s, je velice náročná na pozornost operátora přístroje Lyra3, kdy je nutné pro vytvoření devíti pruhů dlouhých 1 mm během 45 minut 90 x ručně přepsat souřadnice stolku a spustit expozici. Pro pokrytí celé plochy vystavené v reaktoru roztoku by bylo potřeba vytvořit pruhů ještě více.

Došlo tedy ke zjednodušení grafiky pouze na sérii šestnácti obdélníků o rozměrech 0,1 x 1 mm. Tyto obdélníkové útvary jsou exponovány v celé ploše a neobsahují žádné menší struktury.



Obrázek 34: Zakreslení ideální polohy pracovního prostoru mikroreaktoru na vzorek a detail umístění grafiky na vzorku (původní i zjednodušená grafika)

Zjednodušením grafiky nedošlo ani tak k časové úspoře při tvorbě vzorků, ale snížily se tím nároky na operátora. Lyra3 umožňuje pro zachování pracovní vzdálenosti 10 mm zobrazit a tedy i exponovat pole o několik desítek μm větší než 2 mm. Do pole 2 x 2 mm jsem umístil dva obdélníky tak, aby jeden byl v horizontálním směru na okraji pole a druhý 1 mm od prvního a tedy 0,9 mm od druhého okraje. Ve vertikálním směru byly obdélníky umístěny na středu. Toto uspořádání exponovaných tvarů v pole 2 x 2 mm

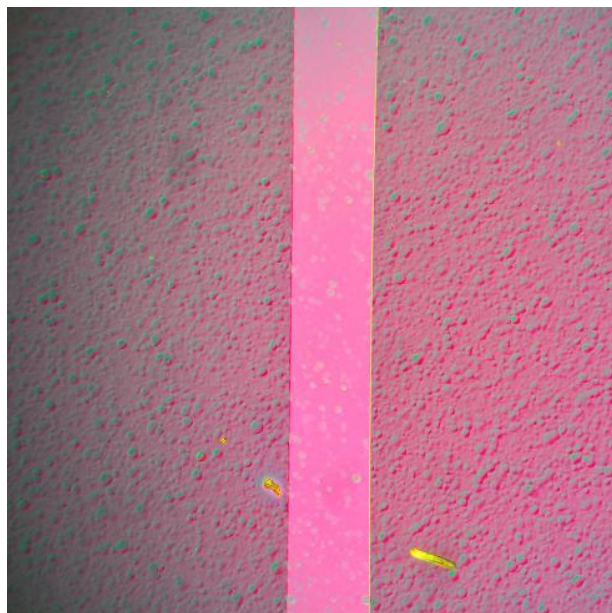
umožňuje tvorbu homogenního pole pruhů při změně souřadnic stolku vždy o dva milimetry. Expozice jednoho obdélníku o rozměrech 0,1 x 1 mm trvá přibližně 5 minut, jednoho pole pak tedy minut deset.

Jelikož přístroj není schopen na takto velké pole exponovat v nastavení pro expozice malých tvarů, bylo nutné změnit jeho nastavení. Nejjednodušší způsob, jak změnit nastavení, je zvětšit velikost stopy svazku. Tím se sníží počet kroků posunu svazku. Zvětšil jsem tedy velikost stopy na 150 nm, spolu s tím se změnila i intenzita svazku na hodnotu 20. Ostatní hodnoty jsem zachoval. V tomto nastavení bylo možné vytvořit expozici.

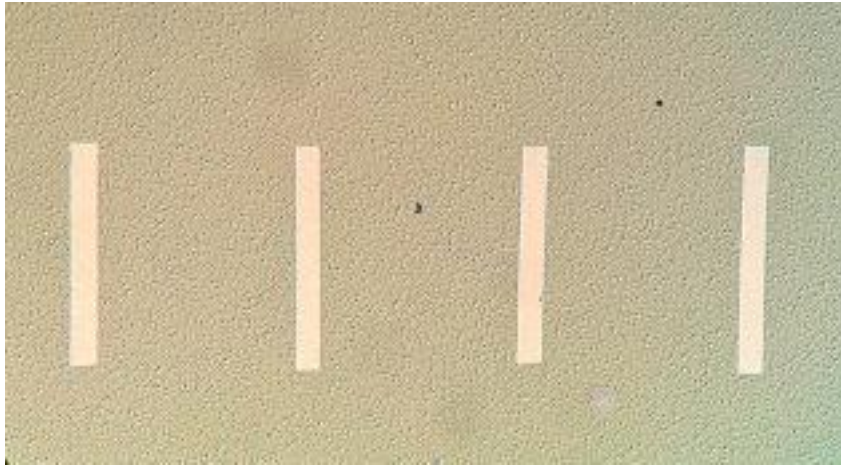
Nastavení pro expozice velkých ploch jsem nejprve odzkoušel na křemíku s PMMA a potom jsem přistoupil k expozici na křemík s nanosenou epitaxní vrstvou.



Obrázek 35: První expozice velkých ploch na Si+PMMA 0,9mm mezi pruhy (obrázek z optického mikroskopu)



Obrázek 36: Detail povrchu Si+GaN+PMMA po vyvolání (obrázek z optického mikroskopu)



Obrázek 37: Několik pruhů ze zjednodušené grafiky (obrázek z optického mikroskopu)



Obrázek 38: Vzorek se zjednodušenou grafikou pro růst v dávkovém reaktoru (obrázek z optického mikroskopu)

2.4.11 Grafika pro růst v dávkovém roztoku, lámání Si desek

Pro prověřování růstu ZnO struktur v prostředí mikroreaktoru a růstu v dávkovém reaktoru bylo nutné vytvořit další grafiku pro srovnání výsledků. Jelikož v dávkovém reaktoru nedochází ke změnám vlivem proudění a gradient koncentrace ZnO zde neklesá v prostoru, ale v čase, není potřeba, aby vzorek měl nějaký minimální rozměr jako u mikroreaktoru. Rozhodl jsem se použít stejnou zjednodušenou grafiku z obdélníku, ale její velikost přizpůsobit velikosti konkrétního vzorku.

Jednotlivé vzorky se připravují z větší desky křemíku, respektive křemíku s nukleační vrstvou. Tloušťka nukleační vrstvy ovšem na lom desek nemá vliv. Hlavní faktor ovlivňující směr lomu desky křemíku je, jelikož se jedná o krystalickou strukturu, její krystalografické uspořádání.

Křemíkové desky je možné koupit s několika krystalografickými uspořádáními. Na UFE byly k dispozici křemíkové desky s orientací (100). Deska s tímto uspořádáním se přirozeně láme do pravoúhlých segmentů (obrázek 39). Další dostupná deska byla

v uspořádání (111). Deska s tímto uspořádáním má tendenci se lámat do kosodélníkových segmentů s vnitřním úhlem 60° (obrázek 40).



Obrázek 39: Ukázka pravoúhlého lomu vzorku z křemíku 100



Obrázek 40: Ukázka nepravoúhlého lomu křemíku 111

2.4.12. Růst v dávkovém reaktoru

Postup pro přípravu růstu v dávkovém reaktoru je následující. Nejprve se odváží přesné množství každého prekursoru, to se pak rozmíchá v odpovídajícím objemu deionizované vody. Pak se do roztoku vloží substrát a nádoba s roztokem a substrátem se vloží do termostatu, kde po definovaný čas za stálé teploty dojde k růstu ZnO. Ukázka používaného dávkového reaktoru na UFE je na obrázku 41. Tabulka 1 shrnuje všechny růsty realizované v dávkovém reaktoru realizovaných během této práce.

Vzorek	Koncentrace prekurzoru	Podmínky růstu
GaN-ZnO(NR)-402	0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 120 min
GaN-ZnO(NR)-403	0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,01 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 120 min
GaN-ZnO(NR)-404	0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 60 min
GaN-ZnO(NR)-405	0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,01 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 16 hod
Si-ZnO(NR)-406	0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 120 min
Si-ZnO(NR)-407	0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 120 min
Si-ZnO(NR)-408	0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	95°C, 120 min

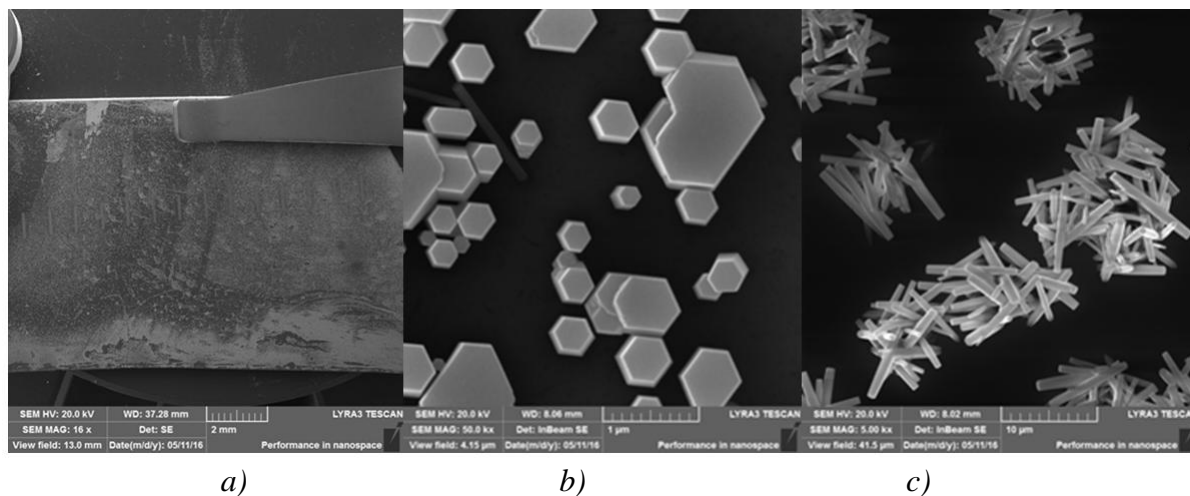
Tabulka 1: Provedené růsty ZnO na substrátech paternovaných elektronovou litografií v dávkovém reaktoru



Obrázek 41: Dávkový reaktor používaný na UFE, uvnitř reaktoru je přípravek se substrátem

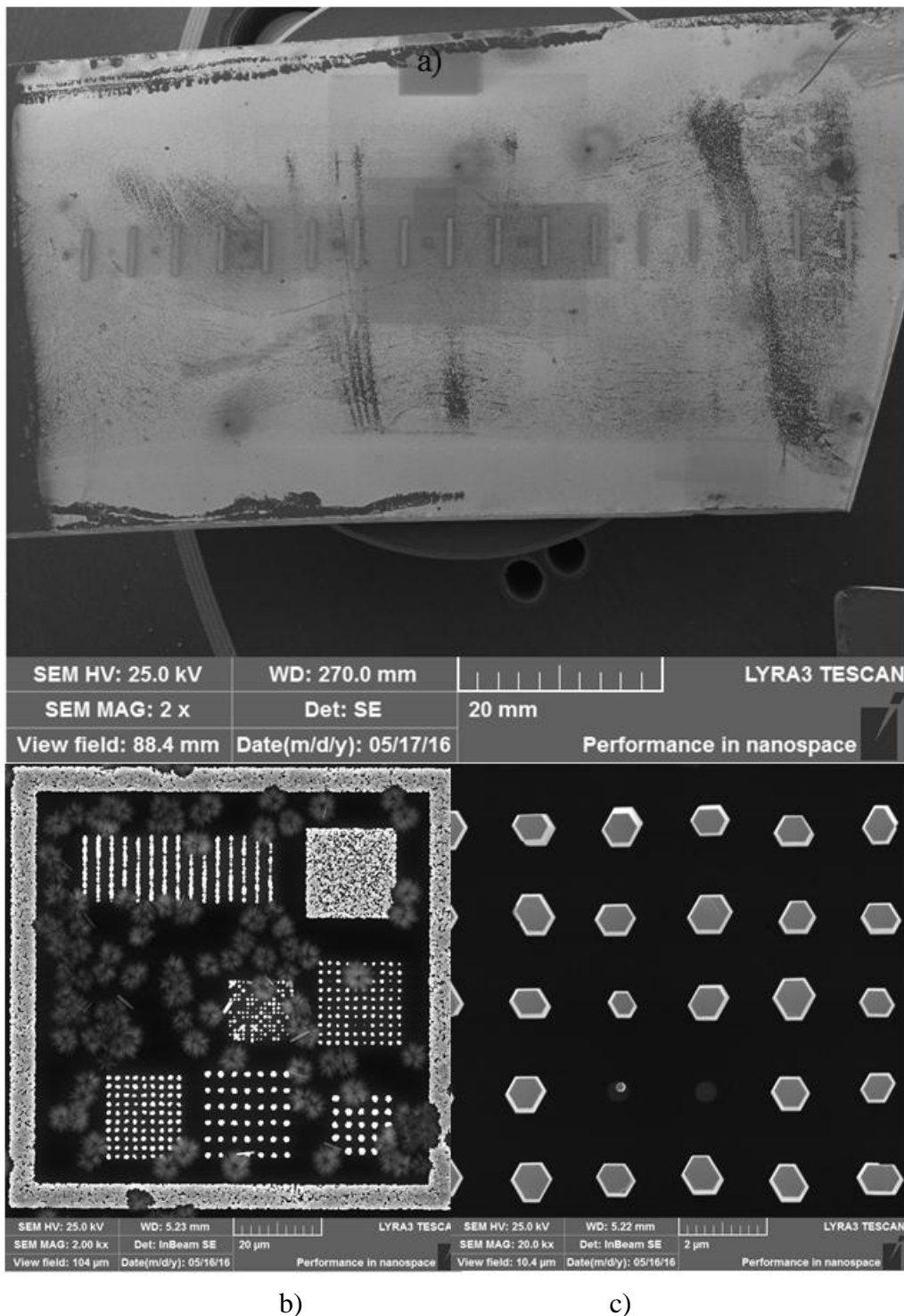
Na UFE jsou růst a vlastnosti nanotyčinek předmětem dlouhodobého výzkumu. Pro růst v dávkovém reaktoru je k dispozici velké množství výsledků z předchozích experimentů. Bylo tedy možné dohledat v interní databázi hodnoty pro koncentrace prekurzorů a čas růstu úspěšných pokusů. Pro první růsty ZnO na paternovaný substrát jsem zvolil následující parametry: koncentrace každého prekurzoru 0,05 M, teplota 95 °C a délka růstu 120 minut. Na obrázku 42 je vidět výsledek jednoho růstu na vzorku číslo 402 (číslování podle interní databáze UFE). Na obrázku 42 a) je celkový pohled na vzorek, z tohoto pohledu je zřejmé, že ZnO se nenachází jen na exponovaných místech, ale na celé ploše vzorku. Na obrázku 42 b) je detail ZnO struktur v exponovaném motivu, na 42 c) je detail struktur mimo motiv. Z těchto dvou obrázků je vidět, že v paternu (v místech, kde je odmyto PMMA) rostou struktury ZnO většinou kolmo ze substrátu, kdežto v místech mimo motiv jsou shluky ZnO náhodné a pravděpodobně se jedná o tyčinky nukleující na organických nečistotách. Přítomnost organických nečistot byla způsobena přístrojem pro přípravu deionizované vody, který měl zanesený jeden z filtrů a ačkoliv se vodivost upravené vody pohybovala pod požadovanou hranicí, byla voda

kontaminována organickými nečistotami. Tento problém se podařilo odhalit bohužel až po ukončení prací na experimentálních růstech ZnO na paternovaných substrátech.



Obrázek 42: Růst na paternovaném GaN substrátu (číslo 402), a) celkový pohled na vzorek, b) detail ZnO struktur v motivu, c) detail ZnO struktury a nečistoty mimo motiv (obrázek z elektronového mikroskopu)

Po úspěšném pokusu s růstem na substrátu s paternem ve formě pruhů bez mikro a nanografiky jsem nechal narůst ZnO na substrátu s pruhu, které byly doplněny segmenty s mikro a nano grafikou. Tyto segmenty byly umístěny do středu mezer mezi pruhu. Celkový pohled na tento vzorek (číslo 404) je na obrázku 43 a). Detail segmentu je na obrázku 43 b) a na obrázku 43 c) je pak detail pole tyček rostoucích z otvoru o průměru 400 nm.



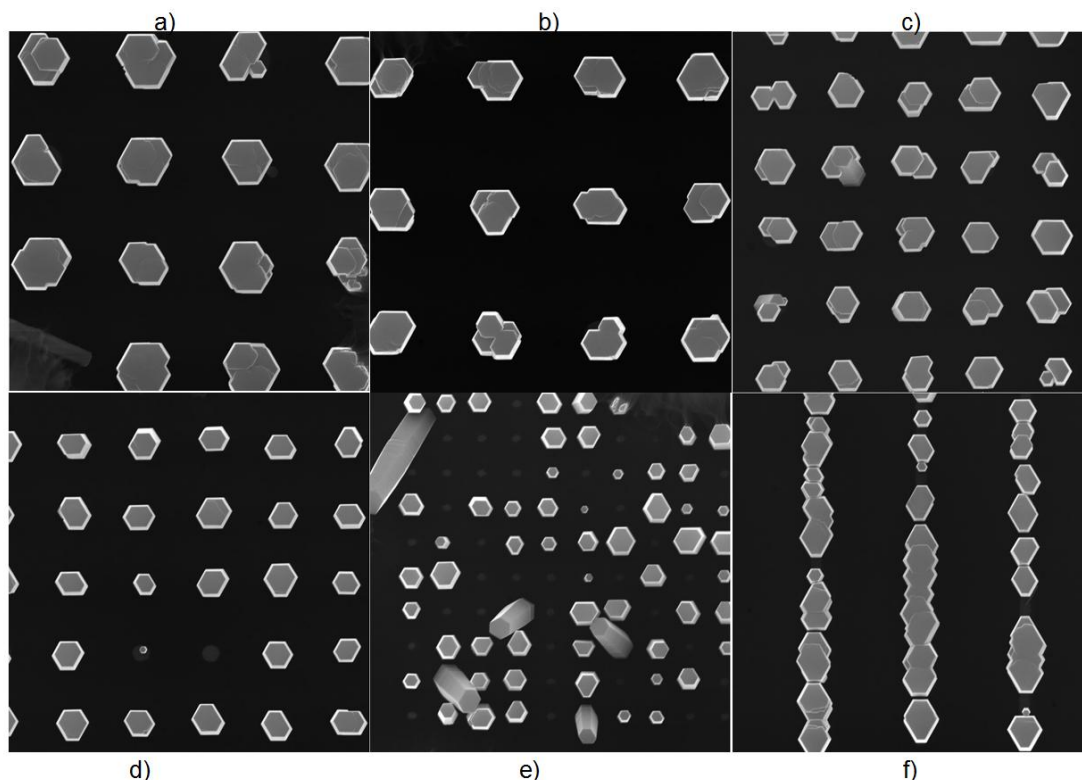
Obrázek 43, Růst na paernovaném GaN substrátu (číslo404), a) celkový pohled na vzorek, b) detail jednoho segmentu mikro a nanografiky, c) detail ZnO tyčinek vyrůstajících z pole otvorů 400 nm (obrázek z elektronového mikroskopu)

Na vzorku 404 se podařilo vypěstovat pole tyček z otvorů všech velikostí. Na obrázku 44 jsou detaily těchto polí zobrazeny,

44 a) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z otvorů velikosti 1000 nm,

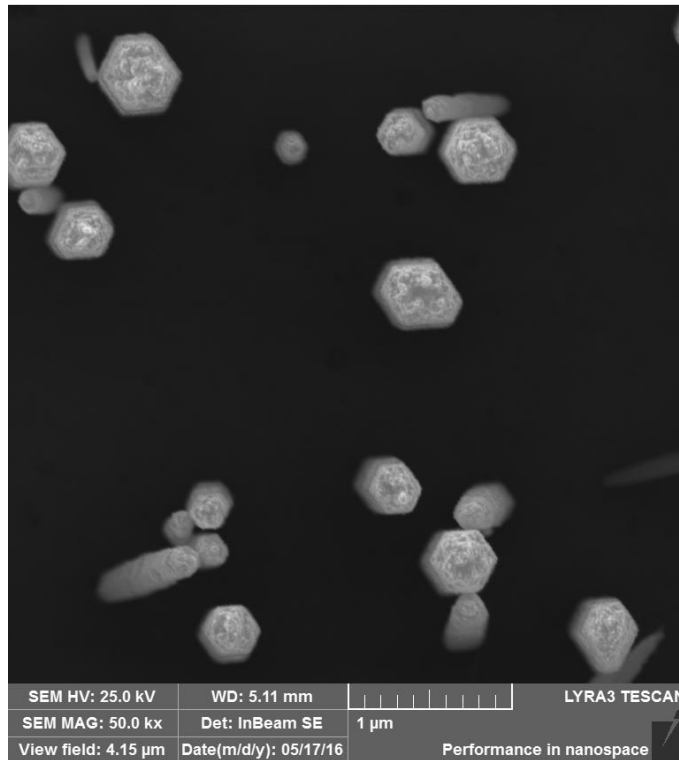
44 b) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z otvorů velikosti 800 nm,

44 c) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z otvorů velikosti 600 nm,
 44 d) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z otvorů velikosti 400 nm,
 44 e) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z otvorů velikosti 200 nm,
 44 f) je detail pole ZnO struktur vyrůstajících z pruhů o šířce 200 nm.



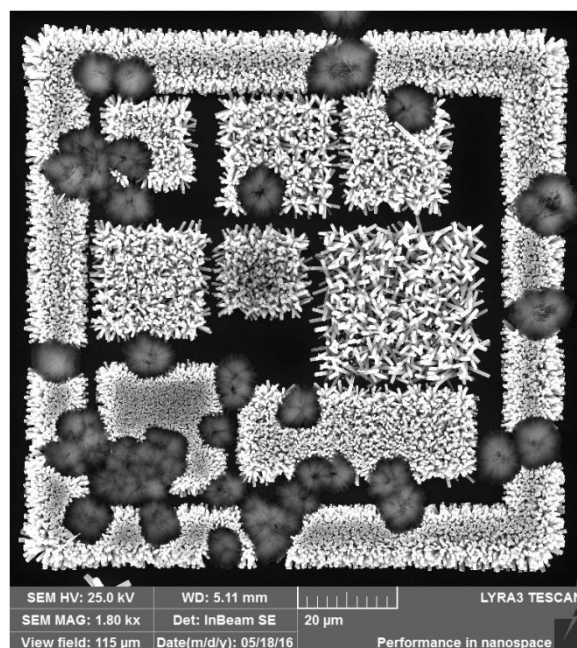
Obrázek 44: Detail polí ZnO struktur vyrůstajících z následujících velikostí otvorů, zvětšení 20.000 x a) 1000 nm, b) 800 nm, c) 600 nm, d) 400 nm, e) 200 nm, f) růst z pruhů širokých 200 nm (obrázky z elektronového mikroskopu)

Jelikož výsledky na vzorcích 402 a 404 vykazují velké množství tyček i mimo místa opracovaná EBL, byl proveden další pokus za následujících podmínek: koncentrace 0,01 M, teplota 95 °C a délka růstu 16 hodin (vzorek s patrným číslem 405). Cílem tohoto pokusu bylo zjistit, jestli se podaří z nižší koncentrace prekurzorů a za delší čas vypěstovat pole ZnO tyček, které by vykazovalo menší znečištění tyčinkami spontánně rostoucími v roztoku. Výsledek tohoto šestnáctihodinového růstu je zobrazen na obrázku 45 a je z něj vidět, že povrch ZnO struktur je značně nehomogenní. Příčin, proč jsou výsledné struktury takto nehomogenní, může být několik. Například je možné, že ke konci růstu se v roztoku nenacházel dostatek růstových jednotek a mechanismus růstu se změnil z růstu vrstva po vrstvě na růst dendritický, nebo je možné, že koncentrace klesla natolik, že začalo docházet ke zpětnému leptání struktur roztokem. Zkoumání tohoto chování by vyžadovalo velké množství dalších pokusů, další zkoumání těchto jevů není předmětem této práce.



Obrázek 45: Vzorek 405, struktury ZnO, detail nehomogenit na povrchu tyček (Obrázek z elektronového mikroskopu)

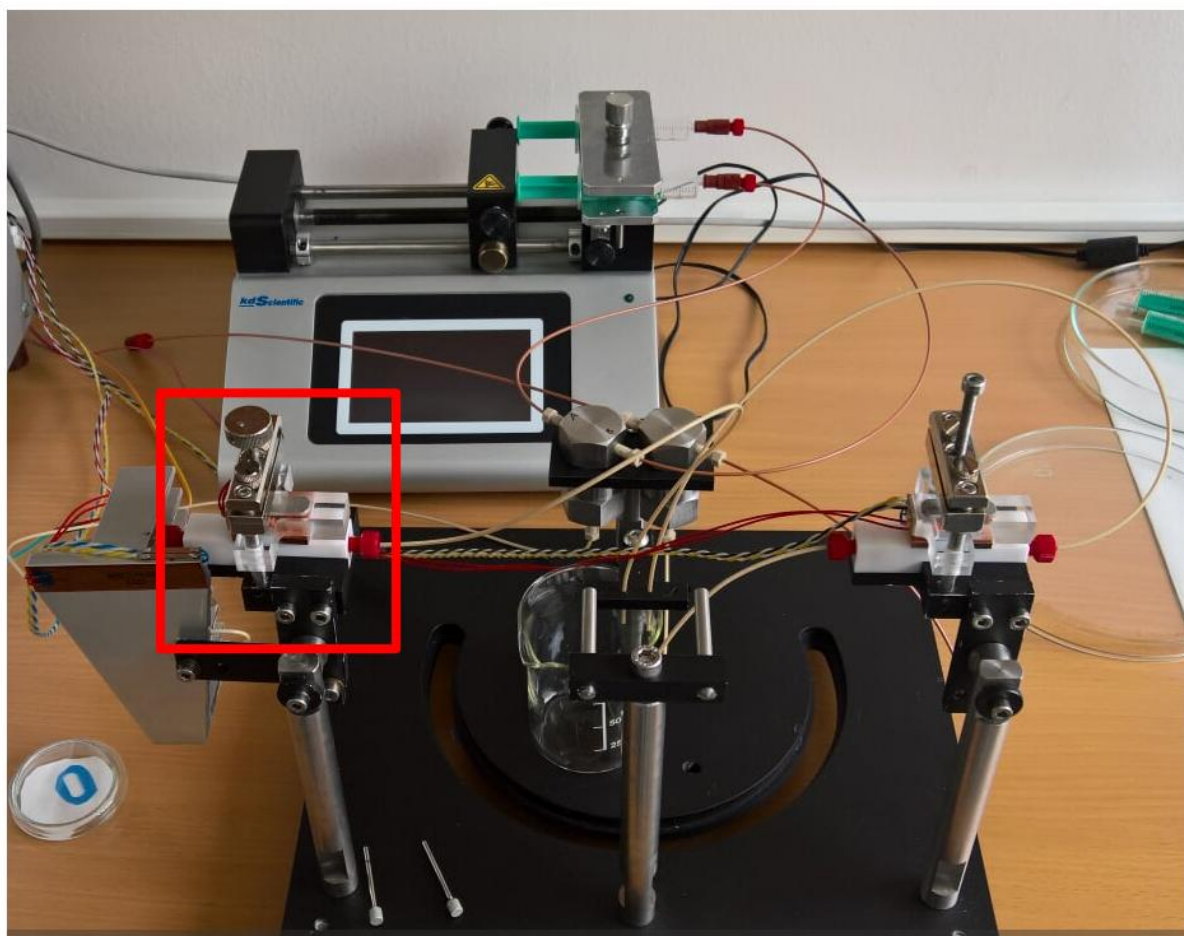
Dále jsem pro porovnání výsledků růstu na epitaxní vrstvě GaN a růstu na zárodečné vrstvě ZnO realizoval růsty právě na ZnO substrátech. Výsledek růstu na ZnO je zobrazen na obrázku 46.



Obrázek 46: Růst ZnO nanotyčinek na zárodečné vrstvě ZnO (Obrázek z elektronového mikroskopu)

2.4.13. Růst v mikroreaktoru

Příprava pro růst v mikroreaktoru je podobná jako v případě růstu v dávkovém reaktoru. Nejprve se naváží příslušné množství prekurzorů, ty se jednotlivě rozmíchají v přesném objemu deionizované vody. Dále se roztoky prekurzorů naberou do injekčních stříkaček. Injekce se umístí do lineárního dávkovače, který umožňuje nastavit definovaný průtok. Dále se pak nastaví velký průtok – stovky $\mu\text{l}/\text{min}$, aby se systém naplnil. Tím dojde k vyprázdnění systému o případné nečistoty z předchozích pokusů a naplnění všech jeho částí, kterými jsou: statický mixér, modul předehřevu a samotný mikroreaktor. Aparatura je zobrazena na obrázku 47. Po naplnění aparatury roztokem se zapne ohřev reaktoru a předehřev a nastaví se požadovaný průtok, řádově jednotky $\mu\text{l}/\text{min}$.



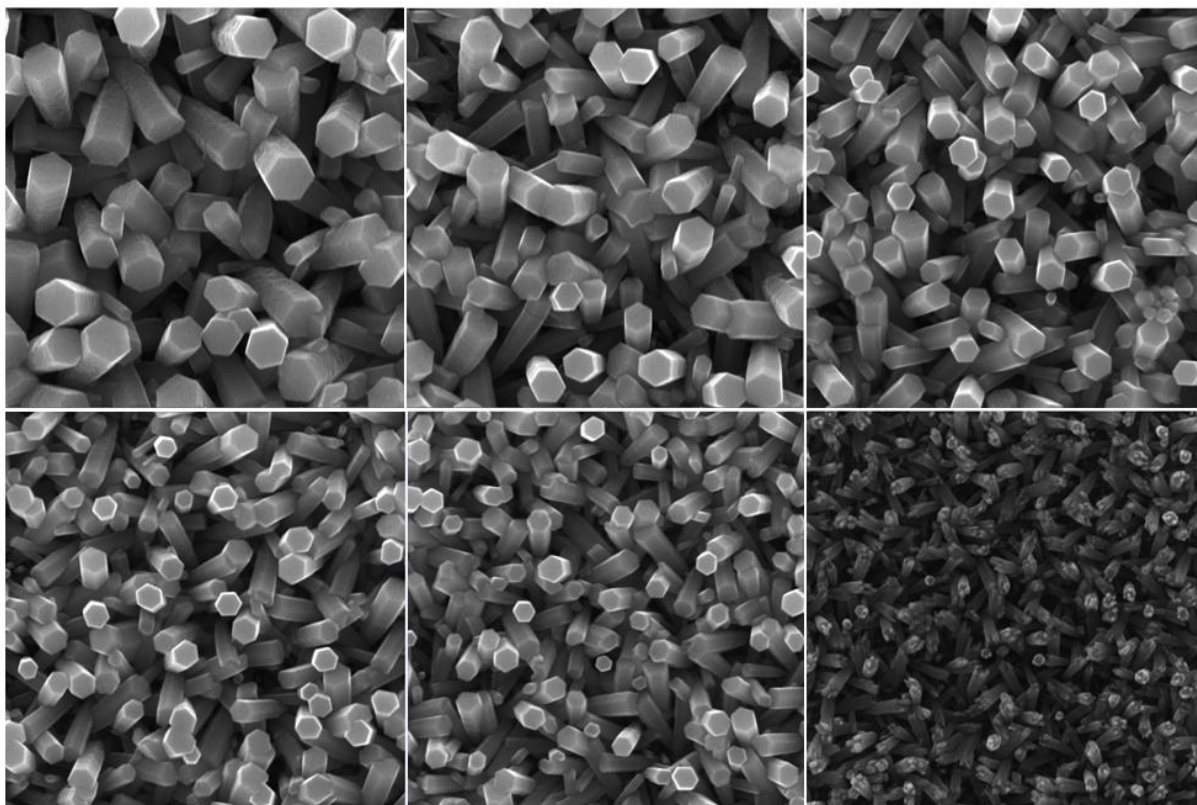
Obrázek 47: Mikroreaktor (v červeném obdélníku) s příslušenstvím

Systém mikroreaktoru je v současné době (květen 2016) prototypem, ve kterém bylo realizováno jen několik růstů, nejsou tedy k dispozici historické tabulky pro dohledání ideálních parametrů. Na základě několika předchozích pokusů jsem navrhl parametry pro růst prvního vzorku (číslo 46). Tento vzorek byl bez paternu. Po dokončení růstu na vzorku 46 jsem provedl proměření struktur pomocí elektronového mikroskopu. Výsledek tohoto měření jasně ukazuje rozdílnou velikost struktur, které se zmenšují ve směru od vstupu roztoku do reaktoru a potvrzují očekávání. Výsledek tohoto měření je shrnut

v obrázku 48. Parametry všech růstů v mikroreaktoru s kontinuálním průtokem realizovaných během této práce jsou shrnuty v tabulce 2.

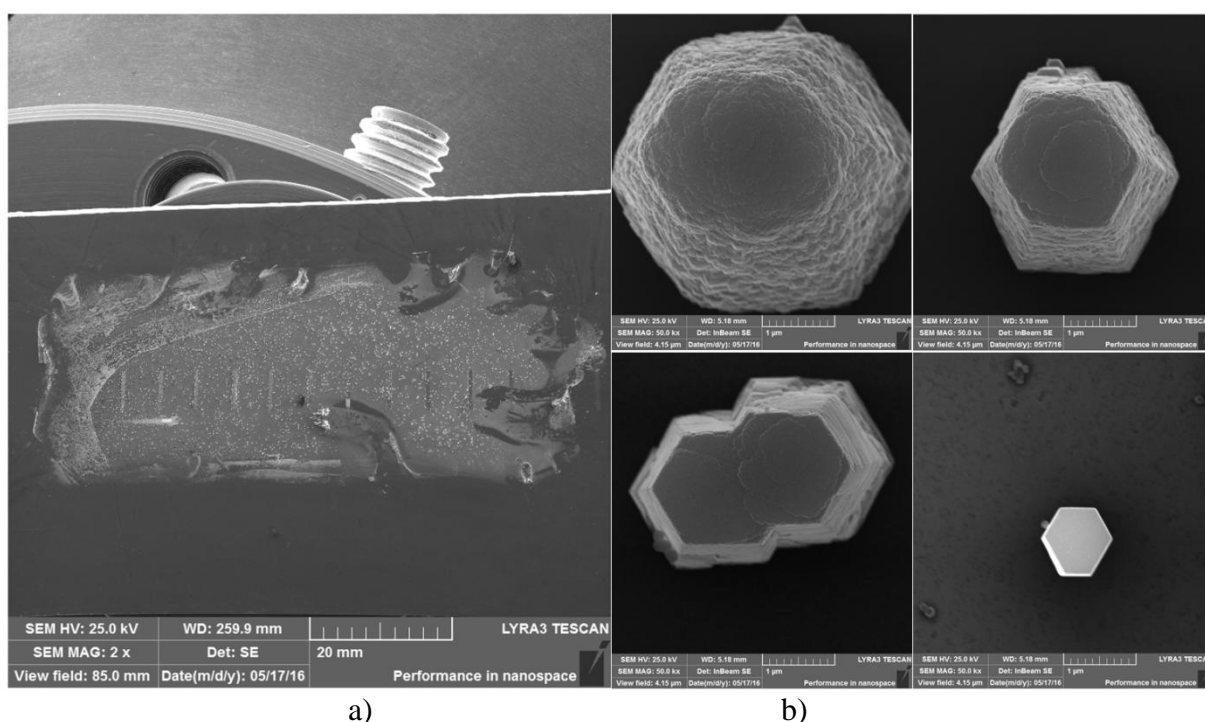
Vzorek	Koncentrace prekurzoru	teplota [°C]	Průtok [μl/min]	doba růstu [min]
Si-ZnO-F-046	0,05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 0,05M C ₆ H ₁₂ N ₄	95	2	60
Si-ZnO-F-047	0,05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 0,05M C ₆ H ₁₂ N ₄	95	1	60
GaN-ZnO-F-048	0,05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 0,05M C ₆ H ₁₂ N ₄	95	1	60
GaN-ZnO-F-049	0,05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 0,05M C ₆ H ₁₂ N ₄	95	2	60
GaN-ZnO-F-050	0,05 M Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 0,05M C ₆ H ₁₂ N ₄	5	15	120

Tabulka 2: Provedené růsty ZnO na substrátech nepaternovaných (46 a 47) a substrátech paternovaných elektronovou litografií (48, 49 a 50) v mikroreaktoru s kontinuálním průtokem



Obrázek 48: Vzorek 46, zvětšení 50.000 x, postupně zmenšující se struktury ZnO, měřeno s krokem 2 mm (obrázek z elektronového mikroskopu)

Na základě úspěšného růstu na vzorku 46 jsem se rozhodl opakovat růst za těchto podmínek na vzorku paternovaném EBL (číslo 48). Výsledky tohoto růstu jsou méně zřetelné. Struktury ZnO se jeví ve všech vzdálenostech od vstupu až na výjimky stejně velké. Toto měření je ovšem velice selektivní, protože ve vzorku došlo k růstu tak velkých struktur, že se do zorného pole mikroskopu při zvětšení 50.000 x vejde jen jedna nebo několik málo tyček. Záleží tedy na výběru operátora mikroskopu, kterou tyčku zvolí pro zaznamenání. Měření ovšem prokazatelně zachycuje rozdílnou drsnost povrchu. Gradient Zn^{2+} je tedy pro případ vzorku 48 zobrazen právě tímto jevem, kdy u vstupu dochází k růstu z většího přesycení roztoku, které dále klesá. Měření struktur ZnO v jednotlivých pruzích paternu a celkový pohled na vzorek je zobrazen na obrázku 49.



Obrázek 49: Vzorek číslo 48, a) celkový pohled na vzorek, b) vybrané struktury ZnO seřazené podle vzdálenosti od vstupu do mikroreaktoru (obrázek z elektronového mikroskopu)

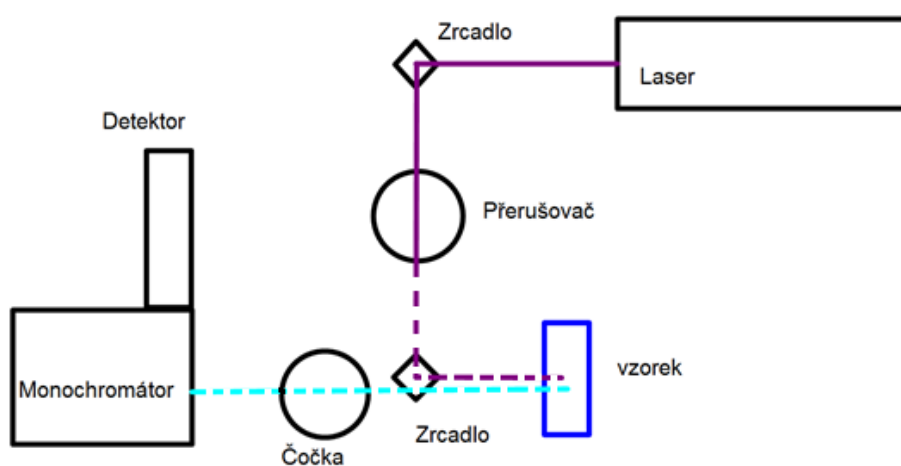
Jelikož technologie růstu ZnO struktur v mikroreaktoru ještě není dostatečně zvládnutá a popsaná, dále jsem se růstům ZnO v mikroreaktoru nevěnoval. Dosažené výsledky ovšem potvrzují to, že je možné na jednom vzorku provést pozorování a měření růstu z různých koncentrací Zn^{2+} .

2.4.14. Měření fotoluminiscenčního spektra

Při měření fotoluminiscenčních spekter ZnO struktur jsem se rozhodl pro provedení dvou experimentů. Zaprvé jsem provedl měření fotoluminiscenčních spekter za pokojové teploty na vzorku z průtokového reaktoru bez paternu (číslo 46). Cílem tohoto experimentu bylo mimo seznámení se s laboratorní aparaturou i proměření a provedení porovnání fotoluminiscenčních spekter ZnO tyčinek s různými velikostmi.

Pro druhé měření jsem se rozhodl změřit fotoluminiscenční spektra ZnO tyček pěstovaných na substrátu paternovaném pruhy. Po porovnání dostupných vzorků, tedy paternovaných substrátů se ZnO strukturami rostlými v dávkovém reaktoru a v elektronovém mikroskopu, jsem dospěl k závěru, že jako nejvhodnější vzorek pro měření fotoluminiscenčních spekter je vzorek 402. Detaily struktur na vzorku 402 jsou na obrázku 42.

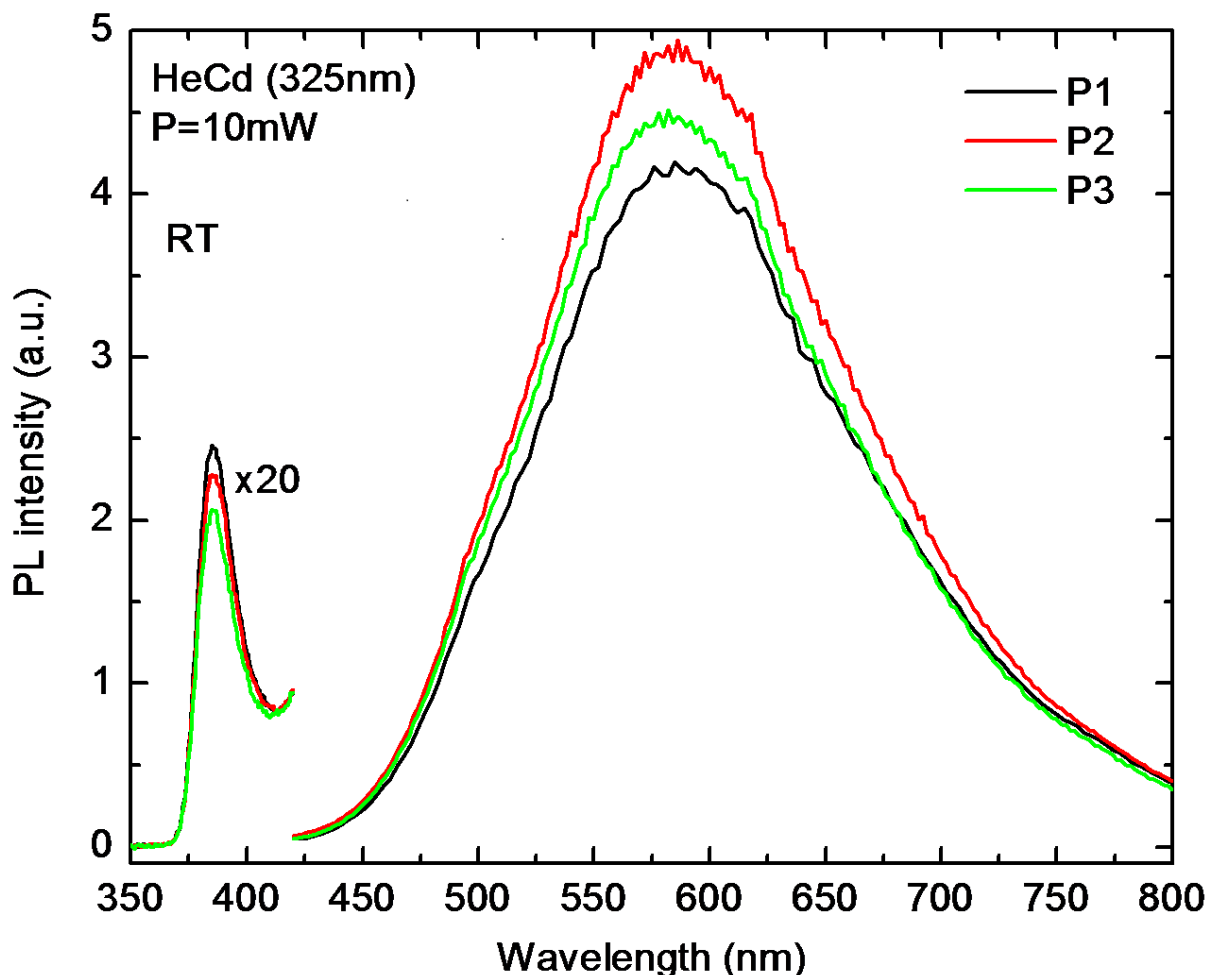
Aparatura dostupná na UFE vhodná pro měření fotoluminiscenčních spekter struktur ZnO a substrátu GaN se skládá z následujících částí. Jako zdroj pro vybuzení elektronů na vyšší hladinu se používá plynový laser HeCd o vlnové délce 325 nm. Laserový svazek ihned za aparaturou laseru prochází úzkopásmovým filtrem, který zúží jeho spektrum blíže k hodnotě 325 nm, dále je svazek nasměrován zrcadlem přes čočku, přerušovač paprsku a irisovou clonu na druhé zrcadlo. Toto druhé zrcadlo již směřuje svazek na vybrané místo na vzorku. Fotoluminiscenční záření ze vzorku je fokusováno druhou čočkou přes štěrbinu do optického spektrálního analyzátoru, který světlo dále směřuje do fotonásobiče. Schematické uspořádání aparatury je na obrázku 50. Měřený vzorek je umístěn v aparatuře umožňující jeho zchlazení na teplotu blízkou teplotě kapalného helia ($-272\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Obrázek 50: Schematické uspořádání aparatury pro měření fotoluminiscenčních spekter v rozsahu vlnových délek od 325 nm do 900 nm

V tomto uspořádání je aparatura schopná měřit vlnové délky v rozsahu 325 nm až 900 nm. Přesnost kroku, s kterým je možné proměřovat vlnovou délku, určuje druh mřížky v analyzátoru a nastavení štěrbinu na jeho vstupu. V tomto případě jsem použil mřížku s 1200 vrypy a velikost štěrbinu 1 mm, tedy hodnoty dostatečné pro provedení měření s velikostí nejmenšího kroku menšího než použitých 0,5 nm. Přerušovač paprsku slouží k synchronizaci měření, kdy přístroj měřící úroveň signálu z fotonásobiče tuto hodnotu zaznamená pouze tehdy, dostane-li na druhý vstup signál z přerušovače, který by měl být nastavený tak, aby přístroj zaznamenal maximální hodnotu z jednoho pulzu. Jedná se tedy o měření LOCK IN metodou.

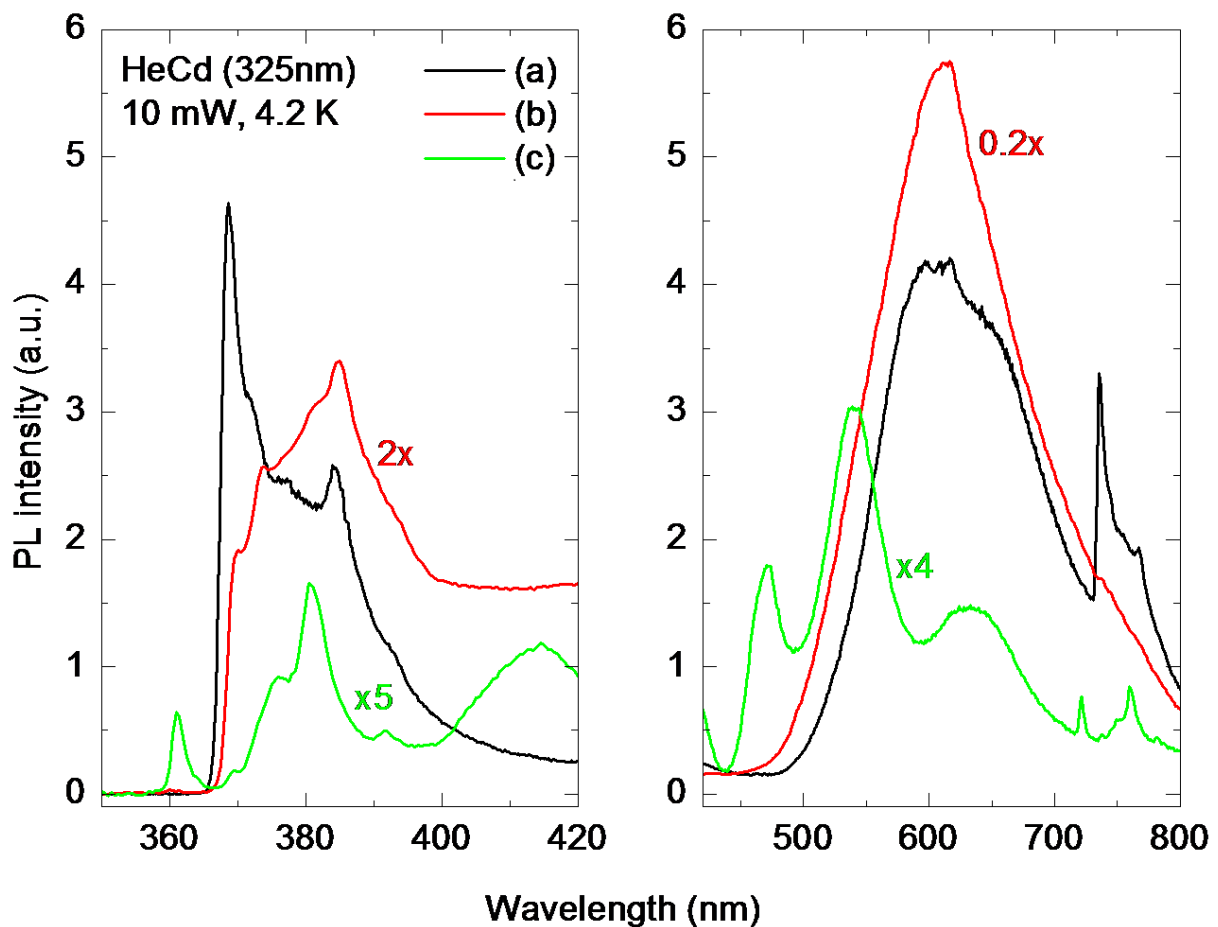
Na vzorku 402 jsem proměřil fotoluminiscenční spektrum ve třech místech s krokem 4 mm. Jelikož intenzity pro část s excitonovým píkem jsou přibližně 20 x nižší než pro pík záření ze strukturních defektů, jsou výsledky rozděleny do dvou částí. Výsledky měření jsou na grafu 3.



Graf 3: Výsledky měření fotoluminiscenčních spekter, při pokojové teplotě, ZnO struktur rostlých na zárodečné vrstvě ZnO v mikroreaktoru s kontinuálním průtokem. Měřeno s krokem 4 mm směrem od vstupu do reaktoru.

Z grafu 3 je zřejmé, že pozice prvního píku odpovídá vlnové délce záření uvolněného excitonem při přechodu na nižší energetickou hladinu, střed píku se nachází na vlnové délce 380 nm. Pík ve vyšších vlnových délkách odpovídá záření ze strukturních defektů ZnO struktury a dá se rozložit na dvě Gaussovy křivky. První z nich má pak vrchol na vlnové délce 576 nm a druhá na 665 nm, to odpovídá energiím 2,15 eV respektive 1,84 eV. V tabulce [23] je pak možné dohledat příčinu výskytu píků. Pro záření s vlnovou délkou 576 nm je příčinou přítomnost OH skupin na vzorku. Tyto skupiny se na vzorku vyskytují jako relikty po jeho růstu v roztoku, ve kterém se vyskytují. Pík s vrcholem na 665 nm pak odpovídá takovému defektu, kdy se v ZnO struktuře nachází Zn v intersticiální meziatomové poloze.

Při druhém experimentu jsem se zaměřil na ZnO struktury rostlé na vzorku 46, tedy vzorku se ZnO strukturami rostlými na GaN vrstvě na místech paternovaných elektronovou litografií. Jelikož velikost stopy HeCd laseru je přibližně 0,5 mm, dá se očekávat, že výsledek měření fotoluminiscence na pruhu širokém 0,1 mm bude ovlivněn signálem z okolí tohoto pruhu. Aby bylo možné z výsledného spektra oddělit spektrum ZnO tyčinek a spektrum okolí těchto tyček, bylo nutné provést měření fotoluminiscenčního spektra ZnO struktur a měření na substrátu bez paternu. Za tímto účelem jsem rozdělil vzorek na dvě části, jednu s paternem a druhou bez paternu. Část bez paternu jsem ještě částečně zbavil PMMA, aby bylo možné pozorovat vliv PMMA na výsledné spektrum substrátu. Protože luminiscenční spektrum GaN není na rozdíl od spektra ZnO možné měřit za pokojové teploty, bylo nutné vzorek zchladit tekutým heliem. Proměřil jsem spektra všech tří vzorků, výsledky jsou opět vzhledem k rozdílným intenzitám v jednotlivých částech spekter rozděleny do dvou částí. Část do excitonového záření a část do defektního záření. Výsledky jsou zobrazeny na grafu 4. Do grafu jsem přidal v tomto měření neměřený průběh fotoluminiscenční křivky ZnO tyček rostlých na ZnO pro snazší určení původu jednotlivých piků. V grafu 4 není zobrazeno spektrum odpovídající GaN s PMMA, protože toto spektrum je v provedené přesnosti měření totožné se spektrem čistého GaN.



Graf 4: Fotoluminiscenční spektra a) křivka ZnO tyček na ZnO vrstvě, b) křivka změřená na proužku ZnO struktur c) křivka GaN bez PMMA

Na průběhu fotoluminiscenční spektra GaN, stejně tak čistého ZnO, je vidět velké množství píků. V tabulce 3 je shrnutí vlnových délek, na kterých se tyto píky vyskytují, jaké energie jim odpovídají a předpokládaný původ těchto píků.

Pík GaN[nm]	Pík ZnO [nm]	VEnergie [eV]	Původ/ Dopant
360	-	3,45	vázaný exciton – neutrální akceptor (A ⁰ , X)
369	369	3,36	vázaný exciton – neutrální donor (D ⁰ , X)
-	372	3,33	vázaný exciton - strukturní defekt
375	-	3,30	vázaný exciton - strukturní defekt
-	378	3,28	1PL replika – (D ⁰ , X)
381	-	3,25	Donor-akceptorový pár (DAP)
-	385	3,22	Donor-akceptorový pár (N-akceptor) (DAP)
392	392	3,16	UVL/ Mg
-	395	3,14	Strukturní defekt
415	-	2,98	BL/Fe
470	-	2,63	BL/povrchové defekty
540	-	2,30	YL/C
-	596	2,08	V _o Zn _i
635	-	1,95	C
-	681	1,82	Zn _i
	738	1,68	D ⁰ , X - 2.řád

Tabulka 3: Změřené píky v fotoluminiscenčním spektru vzorků GaN a ZnO a jejich původ určený podle [23],[24]

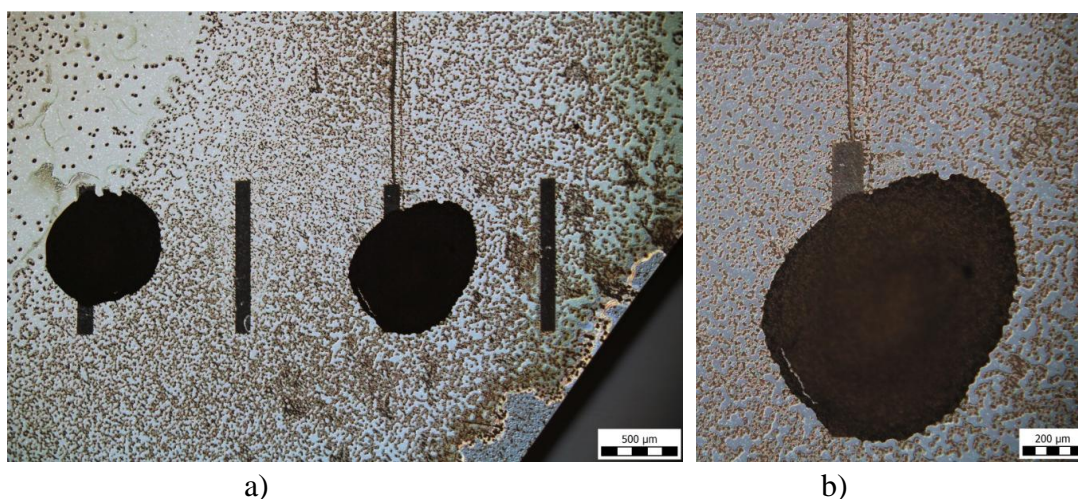
V grafu 4 je vidět, že červená křivka, odpovídající fotoluminiscenční křivce změřené na tyčinkách rostlých na substrátu paternovaném elektronovou litografií, je superpozice druhých dvou křivek. Měření tedy odpovídá očekávání, že vzhledem k velikosti stopy laseru dojde k osvětlení i GaN substrátu.

2.4.15. Měření elektrických vlastností ZnO struktur

Pro měření elektrických vlastností jsem se rozhodl proměřit chování ZnO struktury vypěstované na substrátu paternovaném elektronovou litografií 402. Pokusil jsem se zjistit vlastnosti této struktury v zapojení s jedním kontaktem na nanotyčkách ZnO a druhým na substrátu (GaN epitaxní vrstvě a dále jsem proměřil schopnost vytvořeného zapojení ZnO struktury detekovat zvýšení koncentrace vodíku.

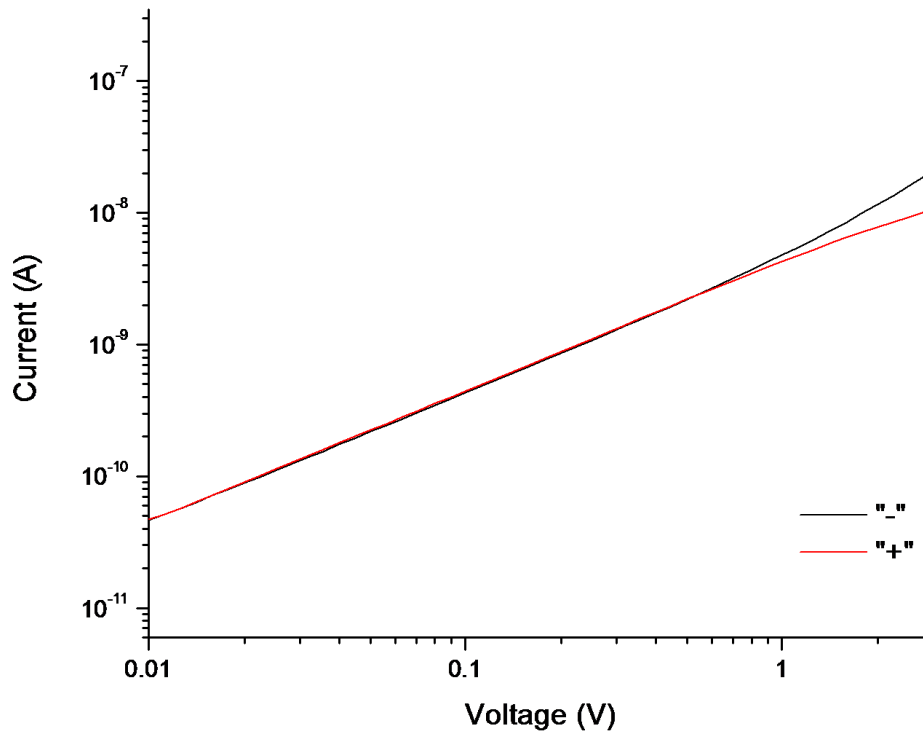
Pro vytvoření kontaktu na substrátu jsem musel z části vzorku, kde jsem chtěl vytvořit kontakt, odstranit PMMA. Dále jsem pak roztok Ga-In nanesl na odrytou část substrátu a nechal zaschnout, tím jsem vytvořil kontakt na substrátu.

Kontakt na struktuře ZnO jsem vytvořil tak, že jsem deponoval koloidní grafit na proužek ZnO tyček. Vzhledem k velikosti ZnO nanotyček a jejich hustotě růstu jsem usuzoval, že jednotlivé vločky grafitu utvoří strukturu na tyčkách a nepropadnou mezi nimi, tím by došlo ke zkratu kolem ZnO struktur. Plocha stopy koloidního grafitu je větší než plocha proužku ZnO, ale zbytek substrátu byl stále pokryt PMMA. Předpokládal jsem tedy, že toto PMMA se bude chovat jako izolant a proud bude muset procházet skrze struktury ZnO. Výsledek kontaktování ZnO struktur je na obrázku 51.



Obrázek 51: Kontakt na pásku ZnO struktur a) oba vytvořené kontakty b) detail jednoho kontaktu (obrázek z optického mikroskopu)

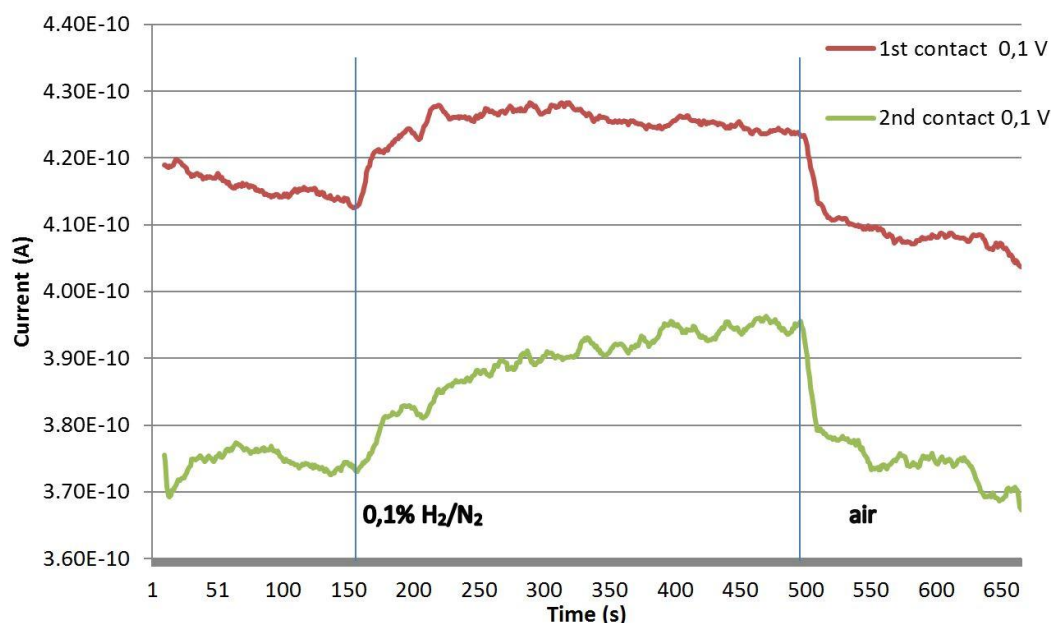
Po vytvoření kontaktů jsem vzorek umístil do měřicího zařízení a provedl měření V-A charakteristiky výsledného zapojení. Výsledek měření je v grafu 5.



Graf 5: Výsledky měření V-A charakteristiky kontaktovaného pole ZnO tyček na jednom z vytvořených kontaktů, “-“ a “+“ je průběh pro záporné a kladné napětí na grafitovém kontaktu

Z grafu 5 je vidět, že V-A charakteristika, měřená pro kladné i záporné napětí od 0,1 do 3 V je pro oba vytvořené kontakty prakticky shodná. Tato charakteristika je lineární, je tedy zřejmé, že se na struktuře ZnO podařilo vytvořit ohmický kontakt.

Na základě výsledku V-A charakteristiky jsem se rozhodl ověřit schopnost tohoto zapojení detekovat zvýšení koncentrace vodíku v okolní atmosféře. Měřicí aparatura umožňuje nechat kolem vzorku proudit vzduch nebo dusík s 0,1% příměsí vodíku. Nejprve jsem vzorek nechal 150 vteřin na vzduchu, pak jsem na 350 sekund nechal kolem vzorku proudit dusík s vodíkem a pak jsem vzorek opět vystavil vzduchu. Zaznamenaná časová závislost velikosti odezvy na změnu koncentrace vodíku je v grafu 6.



Graf 6: Odezva ZnO struktury na změnu koncentrace vodíku v okolní atmosféře

Z časového průběhu odezvy na změnu koncentrace vodíku je vidět, že se pole ZnO tyček vypěstovaných na substrátu paternovaném elektronovou litografií chová jako odporový detektor vodíku. Odezva na zvýšení koncentrace vodíku z 0 % na 0,1 % jsou 4 %.

2.4.16. Shrnutí zásadních výsledků

V této podkapitole jsou shrnuty nejpodstatnější výsledky nejpodstatnější dosažené v experimentální části.

Po provedení a následném vyhodnocení prvního pokusu o vytvoření nanografiky jsem určil ideální expoziční dávku $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, která je optimální pro zvolený čas vyvolávání 30 sekund. V druhém kroku jsem se zaměřil na testování dalších parametrů, urychlovací napětí a intenzitu svazku, respektive velikost stopy elektronového svazku. Jako ideální se po proměření výsledků ukázalo urychlovací napětí 25 kV, se kterým je expozice nejrychlejší a dostatečně kvalitní. Změny parametru intenzity svazku se na získaných strukturách výrazně neprojevily a dále se dalo pracovat s celým spektrem zkoušených intenzit, hodnoty $\text{BI} > 5$.

Jako ideální parametry pro vytvoření grafiky s tvary o nejmenší velikosti 100 nm, jsem určil:

- Urychlovací napětí – 25 kV
- Expoziční dávka – $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Intenzity svazku – 5 až 10
- Velikost stopy – automatická podle intenzity svazku
- Pracovní vzdálenost – 10 mm
- Doba vyvolání – 30 s
- Doba v ustalovači – 30 s
- Posuv pole 100 %

Dále jsem provedl testy s tvorbou grafiky s nejmenšími tvary o rozměrech desítek μm . Jako ideální parametry pro tyto expozice jsem určil následující hodnoty:

- Urychlovací napětí – 25 kV
- Expoziční dávka – 400 (200) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Intenzity svazku – automatická podle velikosti stopy
- Velikost stopy – 150 nm
- Pracovní vzdálenost – 10 mm
- Doba vyvolání – 30 s (60 s)
- Doba v ustalovači – 30 s
- Posuv pole 100 %

V závorkách jsou uvedeny hodnoty doporučené při tvorbě expozic složených pouze z velkých tvarů.

Na základě provedených experimentů je možné expozici velkých tvarů urychlit použitím nižší expoziční dávky, je však nutné prodloužit čas vyvolávání na 60 s. Pokud je finální expozice složená z tvarů exponovaných oběma metodami je nutné dodržet expoziční dávku $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ aby bylo zaručeno, že všechny exponované struktury budou dostatečně vyvolány.

Z dosažených výsledků růstů ZnO je zřejmé, že na uspořádaných polích otvorů vytvořených pomocí elektronové litografie je možné úspěšně pěstovat nanotyčinky ZnO. Růsty na epitaxní vrstvě GaN vykazují rozdílné výsledky v porovnání s růstem na zárodečné vrstvě ZnO (obrázky po růstec za stejných podmínek: GaN - obrázek 43 b), ZnO – obrázek 46).

Z obrázku 49 a) je zřejmé, že technologie růstu v mikroreaktoru s kontinuálním průtokem není ještě zvládnuta.

Na vzorcích se strukturami ZnO vypěstovaných na substrátech paternovaných elektronovou litografií jsem proměřil vybrané elektrické a optické vlastnosti.

Pro vytvořený kontakt jsem proměřil Volt-Amperovou charakteristiku v rozmezí 0,1 - 3 V lineární. Kontakt se choval jako kontakt ohmický. Na takto kontaktované ZnO strukturu jsem otestoval její schopnost detekovat změnu koncentrace vodíku. ZnO struktura v tomto zapojení byla schopná detekovat změnu koncentrace vodíku z atmosférické koncentrace na koncentraci 0,1 %, vzniklé zapojení se chovalo jako odporový senzor vodíku. V-A charakteristika a odezva na detekci vodíku jsou zobrazeny v kapitole 2.4.15 grafy 5 a 6.

Změřil jsem fotoluminiscenční charakteristiku ZnO tyčinek o různých velikostech za pokojové teploty. Dále jsem změřil fotoluminiscenční charakteristiku ZnO tyčinek vypěstovaných na substrátu paternovaném elektronovou litografií za teploty 4,2 K, výsledky těchto měření jsou v kapitole 2.4.14. grafy 3 a 4.

V případě měření za pokojové teploty se nepodařilo prokázat vztah mezi velikostí struktur a intenzitou fotoluminiscenčního záření, které tyto struktury za stejných podmínek emitují.

Při měření za snížené teploty na substrátu paternovaném elektronovou litografií jsem pozoroval fotoluminiscenční charakteristiku silně ovlivněnou zářením substrátu GaN.

3. Výhled

V další části práce věnované problematice popisované touto diplomovou prací je zapotřebí se věnovat zvládnutí růstu ZnO struktur na nepaternovaných substrátech. Dále pak provést množství testů na substrátech paternovaných velkými plochami k ověření chování růstu ZnO se sníženou velikostí plochy vhodné k jejich růstu. Po definování vztahu změn v růstu se změnami v ploše k tomu určené je dále možné přistoupit k hledání ideálních parametrů pro růsty definovaných polí nanotyčinek ZnO.

Samotné růsty nanotyčinek ZnO umožní nalezení vhodných parametrů pro průměr tyček a jejich rozestupy v poli. Díky vhodným parametrům bude možné vypěstovat nanotyčinky bez defektů způsobených vzájemným působením nanotyčinek mezi sebou během růstu.

Pro proměření fotoluminiscenčních spekter uspořádaných polí bude vhodné dosáhnout takových parametrů růstu, kdy se v ploše pole mimo místa určená k růstu nebudou nacházet žádné další struktury ZnO.

Pro kontaktování uspořádaných polí bude vhodnější než použití koloidního grafitu využití jiných metod jako přímé kontaktování pomocí nanomanipulátoru nebo kontaktování pomocí kontaktů deponovaných pomocí FIB a GIS.

4. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala nalezením optimálních parametrů elektronové litografie pro přípravu polí nanotyčinek ZnO z vodných roztoků a jejich následnou charakterizací.

V první části práce je popsán experimentální postup hledání ideálních parametrů pro expozice polí velmi malých otvorů o minimálním průměru 100 nm a naopak pro expozice velkých oblastí o rozměrech ve stovkách mikrometrů. Možnost litograficky exponovat oblasti na takto široké rozměrové škále je zásadní pro pochopení mechanismů růstu nanotyček ZnO a jejich korelaci s fyzikálními vlastnostmi.

V další části je provedena kvalitativní analýza výsledků růstů nanotyček ZnO a jsou srovnány výsledky z konvenčního dávkového reaktoru s prvními výsledky v mikroreaktoru s kontinuálním průtokem. Výstupem této části je několik desítek snímků pořízených elektronovým mikroskopem, které charakterizují růst nanostruktur ZnO na zárodečných vrstvách tvořených nanočásticemi ZnO a na epitaxních vrstvách GaN.

V poslední části jsou nanotyčky ZnO kontaktovány koloidním grafitem a jsou proměřeny základní elektrické charakteristiky a je ukázána možnost využití těchto struktur v senzorech vodíku. U vybraných polí nanotyček ZnO jsou diskutovány jejich optické vlastnosti na základě měření při pokojové teplotě i při teplotě 4 K.

5. Literatura

- [1] MATĚJKA, František. *Praktická elektronová litografie*. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2013. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [2]Manuál k přístroji TESCAN Lyra3, dostupné z <http://www.tescan.com/cz/produkty/lyra-fib-fesem/lyra3-gm> [10.2.2016]
- [3]Fotografie katody EBL, dostupné na http://www.lem.isibrno.cz/?page_id=46 [10.2.2016]
- [4] SZE, S. M. a KWOK NG. *Physics of semiconductor devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2007. ISBN 978-047-1143-239
- [5] ZAHRADNÍČEK, RADIM. *SCHOTTKYHO SOLÁRNÍ ČLÁNKY NA ROZHRANÍ GRAFEN/KŘEMÍK* [online]. BRNO, 2014 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/34113/Diplomka1.pdf?sequence=1>. Diplomová práce. VUT. Vedoucí práce Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.
- [6] BRZOBOHATÝ, Jaromír, Vladislav MUSIL, Arnošt BAJER a Jaroslav BOUŠEK. *Elektronické součástky* [online]. BRNO, 2002 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/~bousek/Elektronicke_soucastky_aktualni.pdf
- [7] NAHÁLKA, Igor. *Preparation of ZnO nanostructures for gas sensors*. Praha, 2016. Diplomová práce. ČVUT. Vedoucí práce Ing. Jan Grym, Ph.D.
- [8]ŠTEFKA, Michal. *ZINEK A JEHO SLOUČENINY* [online]. Brno, 2010 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=26803. Bakalářská práce. VUT. Vedoucí práce RNDr. IVANA PILÁTOVÁ, CSc.
- [9] NICHOLAS, Nathan Johann. *Control of ZnO Crystal Morphology through Face Specific Adsorption* [online]. Victoria, Australia, 2011 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/266280086_Control_of_ZnO_Crystal_Morphology_through_Face_Specific_Adsorption. Disertační práce. The University of Melbourne.
- [10] NETRVALOVÁ, Marie. *STUDIUM MORFOLOGIE POVRCHU A OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TRANSPARENTNÍCH VODIVÝCH OXIDŮ* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5841/disertace%20Netrvalova.pdf?sequence=1>. Disertační práce. ZČU. Vedoucí práce Doc. RNDr. Pavol ŠUTTA, Ph.D.
- [11] Obrázek. In: *Printed electronics world* [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.printedelectronicsworld.com/images/v5/articles/820x615/main4062.jpg>
- [12] Efficiency of DSSC. In: *GCell* [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/advantages-of-dscc/efficiency>

[13] NOEL, H.; WOLL, C.; MAHLER, M.; WANG, Y. M., Activation of Carbon Dioxide on ZnO Nanoparticles Studied by Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (4), 908-914.

[14] LABORATOŘ POLOVODIČOVÝCH STRUKTUR MOVPE. In: *Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. (FZÚ)* [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/~movpe/brana/brana.html>

[15] MORKOÇ, Hadis. a Ümit ÖZGÜR. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009. ISBN 35-274-0813-4.

[16] PARK, Dong Jun, Jeong Yong LEE, Dong Chan KIM a Hyung Koun CHO. Surface morphology and domain structure during the evolution of ZnO nanorods into films. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2009, **42**(3), 035413- [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1088/0022-3727/42/3/035413. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=3/a=035413?key=crossref.c4d83b7abe1d3f0ded38935616f1dcac>

[17] WANG, Zhong Lin. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2009, **64**(3-4), 33-71 [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1016/j.mser.2009.02.001. ISSN 0927796x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X09000229>

[18] MCPEAK, Kevin M. a Jason B. BAXTER. ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition in a Continuous Flow Microreactor. *Crystal Growth & Design* [online]. 2009, **9**(10), 4538-4545 [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1021/cg900551f. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg900551f>

[19] TRUONG, Dinh Hung. *Moderní polovodičové součástky ve výkonové elektronice* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2662/DP_Truong_MPSVE_2012.pdf?sequence=1. Diplomová práce. ZČU. Vedoucí práce Ing. Pavel DRÁBEK, Ph.D.™

[20] ÖZGÜR, Ümit, Daniel HOFSTETTER a Hadis MORKOÇ. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2010, **98**(7), 1255-1268 [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1109/JPROC.2010.2044550. ISSN 0018-9219. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5462913>

[21] EDITED BY ZHE CHUAN FENG. *Handbook of zinc oxide and related materials*. Online-Ausg. Boca Raton, Fla: Taylor & Francis, 2013. ISBN 9781439855751.

[22] YATSKIV, R., V.V. BRUS, M. VERDE, J. GRYM a P. GLADKOV. *Electrical and optical properties of graphite/ZnO nanorods heterojunctions*. 2014.

- [23] RESHCHIKOV, Michael A. a Hadis MORKOÇ. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **97**(6), 061301- [cit. 2016-05-19]. DOI: 10.1063/1.1868059. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/97/6/10.1063/1.1868059>
- [24] YATSKIV, R. a J. GRYM. Luminescence properties of hydrothermally grown ZnO nanorods. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2016, , - [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1016/j.spmi.2016.02.021. ISSN 07496036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603616300647>
- [25] ZHONG LIN, Wang a Jinuhi SONG. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* [online]. **2006**, 242 - 246 [cit. 2016-05-22]. DOI: 10.1126/science.1124005. Dostupné z: http://www.nanoscience.gatech.edu/paper/2006/06_SCIENCE_1.pdf
- [26] *journal of electrochemical society* [online]. [cit. 21.5.2016]. Dostupný na WWW: <http://jes.ecsdl.org/content/148/3/G110/F4.large.jpg>
- [27]] *journal of electrochemical society* [online]. [cit. 21.5.2016]. Dostupný na WWW: <http://www.intechopen.com/source/html/8892/media/image4.png>
- [28] THOMAS, D. Jay. *The Strategic Positioning of Electron Beam Lithography The Pellicle Brief* [online]. , 1-11 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: https://dl.dropboxusercontent.com/u/45126747/Strategic_eBeam_Lithography_Blog_Post_TDJ_5_16_2013_PDF_.pdf